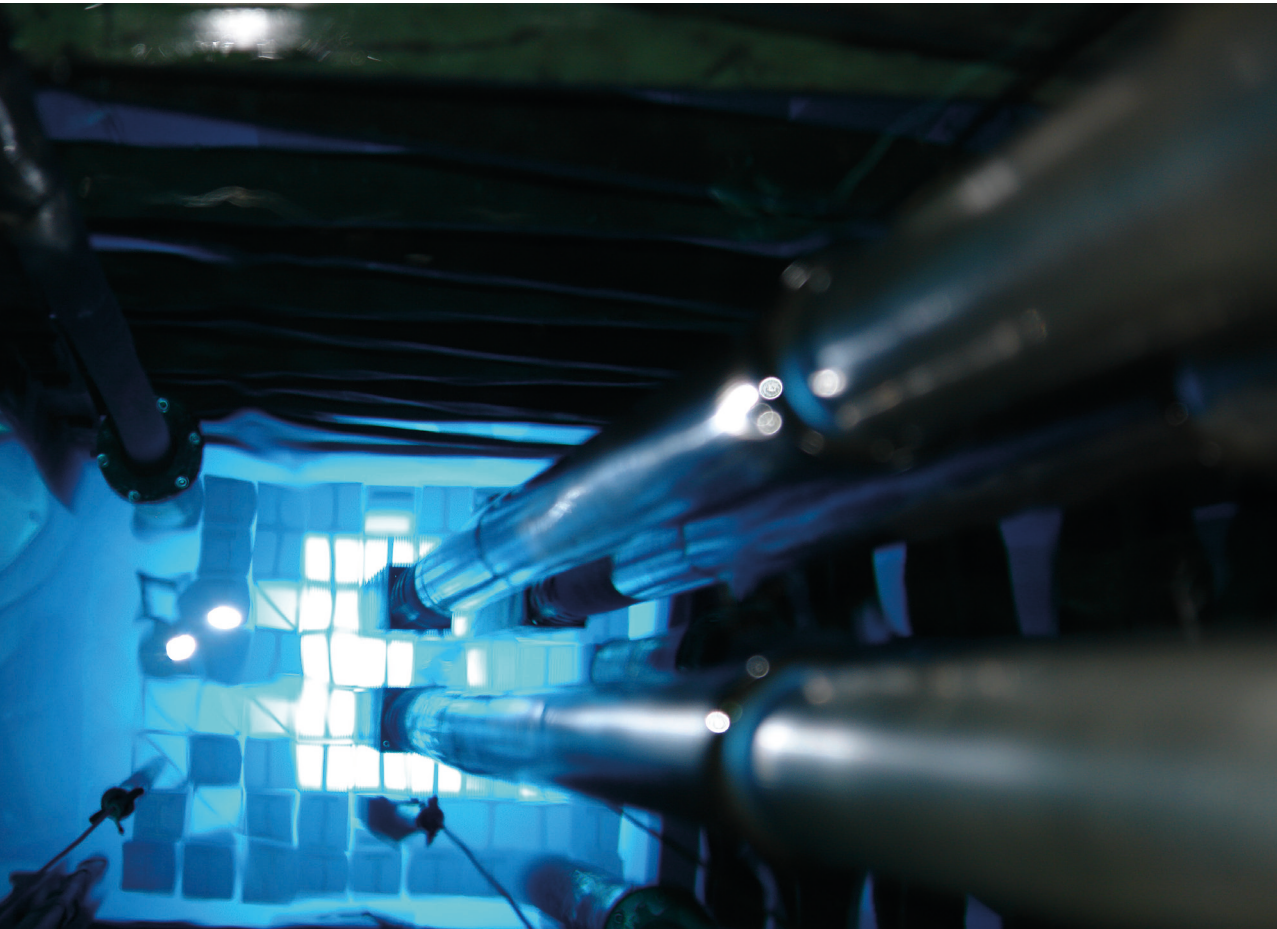


Paulo Sergio Cardoso Da Silva
Guilherme Soares Zahn
Francisco De Assis Souza
organizadores

CONTRIBUIÇÕES DO REATOR IEA-R1 PARA A PESQUISA NUCLEAR

WARP2: II Workshop Anual do Reator de Pesquisas



CONTRIBUIÇÕES DO
REATOR IEA-R1 PARA A
PESQUISA NUCLEAR

Conselho editorial

André Costa e Silva

Cecilia Consolo

Dijon de Moraes

Jarbas Vargas Nascimento

Luis Barbosa Cortez

Marco Aurélio Cremasco

Rogério Lerner

Blucher Open Access

PAULO SERGIO CARDOSO DA SILVA
GUILHERME SOARES ZAHN
FRANCISCO DE ASSIS SOUZA
(organizadores)

CONTRIBUIÇÕES DO
REATOR IEA-R1 PARA A
PESQUISA NUCLEAR
WARP2: II Workshop Anual do
Reator de Pesquisas

21 e 22 de novembro de 2019
Centro do Reator de Pesquisas
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

2022

Contribuições do Reator IEA-R1 para a Pesquisa Nuclear

WARP2: II Workshop Anual do Reator de Pesquisas

© 2022 Paulo Sergio Cardoso da Silva, Guilherme Soares Zahn e Francisco de Assis Souza

Editora Edgard Blücher Ltda.

Publisher Edgard Blücher

Editor Eduardo Blücher

Coordenação editorial Jonatas Eliakim

Produção editorial Thaís Costa

Diagramação Taís do Lago

Capa Laércio Flenic

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil
Tel 55 11 3078-5366
contato@blucher.com.br
www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed.
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer
meios, sem autorização escrita da Editora.

Todos os direitos reservados pela Editora
Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Angélica Ilacqua CRB-8/7057

Workshop anual do reator de pesquisas (2. : 2019 :
São Paulo)
Contribuições do reator IEA-R1 para a pesquisa
nuclear WARP 2 / organizado por Paulo Sergio Cardoso
da Silva, Guilherme Soares Zahn, Francisco de Assis
Souza. -- São Paulo : Blucher, 2022.
478 p : il.
21 e 22 de novembro de 2019 - Centro do Reator de
Pesquisas
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Bibliografia
ISBN 978-65-5550-147-6 (impresso)
ISBN 978-65-5550-148-3 (eletrônico)
1. Pesquisa nuclear 2. Física nuclear I. Título II. Silva,
Paulo Sergio Cardoso da III. Zahn, Guilherme Soares IV.
Souza, Francisco de Assis IV. IPEN

21-5617

CDD 539.7

Índices para catálogo sistemático:

1. Pesquisa nuclear

COMITÊ ORGANIZADOR

Paulo Sergio Cardoso da Silva

Guilherme Soares Zahn

Francisco de Assis Souza

COMITÊ CIENTÍFICO

Paulo Sergio Cardoso da Silva

Guilherme Soares Zahn

Francisco de Assis Souza

Frederico Antônio Genezini

APOIO

O Comitê Organizador agradece o apoio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), do Departamento de Ensino do IPEN e da Marinha do Brasil, para a realização do II Workshop Anual do Reator de Pesquisas.



AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM ALGAS MARINHAS COMESTÍVEIS E EM SEUS DERIVADOS USADOS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

C. R. Albuquerque, V. A. Maihara, P. S. C. Silva

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

calbuuquerque@gmail.com

RESUMO

As algas marinhas comestíveis podem ser consideradas como alimento funcional e contribuem para as necessidades nutricionais humanas, sendo benéficas para a saúde humana. As algas podem ser utilizadas como bioindicadoras de contaminação ambiental, pois possuem alta capacidade de absorver e armazenar determinados elementos potencialmente tóxicos como o As. Neste estudo, os elementos As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, e Zn foram determinados pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) em 21 amostras de algas marinhas comestíveis de quatro espécies *Porphyra umbilicalis* (Nori), *Hijikia fusiforme* (Hijiki), *Laminaria sp* (Kombu). e *Undaria pinnatifida* (Wakame) e

em 3 derivados de algas (agar, carragenana e alginato de sódio). Foi possível verificar que as algas são excelentes fontes de elementos essenciais como Ca, Cr, Fe e Zn. O grupo de algas marrons (Hijiki, Kombu e Wakame) apresentaram altas concentrações de As, principalmente a espécie *Hijikia Fulsiforme*, o que chama a atenção uma vez que arsênio é um elemento tóxico e o consumo do mesmo pode acarretar problemas graves à saúde. Os derivados apresentaram concentrações menores para a maioria dos elementos exceto para Ca.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, há muitas décadas, as algas marinhas fazem parte da dieta da população asiática, como Japão, China e Coreia. Com o passar do tempo, principalmente com o processo de migração para os países do ocidente no início do século XX, houve uma grande influência da cultura oriental sobre diferentes países [1]. No Brasil não foi diferente, cada vez mais os costumes orientais vêm se destacando na realidade do país, principalmente para a gastronomia, que consequentemente proporcionou um aumento considerável de restaurantes orientais.

As algas são excelentes fontes de minerais e podem apresentar valores mais altos em relação a plantas vasculares e animais terrestres [2], pois absorvem substâncias inorgânicas do ambiente e as armazenam [3,4].

As algas também são usadas como bioindicadoras de contaminação ambiental devido às suas características morfológicas e fisiológicas, pois possuem alta capacidade de absorver e armazenar certos elementos potencialmente tóxicos [5,6]. O grupo de algas marrons, como *Hijikia fusiforme* (Hijiki), *Undaria pinnatifida* (Wakame) e *Laminaria sp.* (Kombu), tem maior capacidade de armazenar As em relação ao grupo de algas vermelhas (*Porphyra umbilicalis* (Nori)) [7].

As algas vermelhas da espécie são as mais utilizadas comercialmente na alimentação humana e animal, na extração de ágar (fabricação de gomas, laxantes, meio de cultura para bactérias), na extração de carragenana (uso em laticínios, na fabricação de geleias e geleias), como espessante em sopas, molhos e como substituto não calórico de amido e gordura) [8].

Em muitos países, as indústrias alimentícias empregam uma ampla gama de derivados de algas, que contêm altos níveis de fibra, ácidos graxos, polissacarídeos poliinsaturados, minerais, vitaminas e antioxidantes. As algas e seus derivados também têm impacto econômico em vários setores, como aquicultura, indústria farmacêutica, biomedicina, medicina veterinária, indústria de cosméticos e saúde pública [9,10].

O objetivo deste estudo foi determinar a concentração de elementos essenciais e tóxicos como As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, e Zn nas espécies de algas marinhas comestíveis e seus derivados pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons (INAA), e verificar se os níveis encontrados estão de acordo com os limites recomendados para a saúde humana.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1 Preparação das amostras de algas e seus derivados

Vinte e quatro amostras de quatro espécies de algas comestíveis e seus derivados foram adquiridas em centros comerciais da cidade de São Paulo. Todas as amostras de algas comestíveis foram importadas de quatro países diferentes. As amostras foram trituradas e homogeneizadas usando um liquidificador doméstico, equipado com lâmina de titânio, até obter uma consistência de pó. A Tabela 1 mostra as diferentes espécies de algas (com seu nome comercial), suas origens e o número de cada espécie adquirida.

Tabela 1 – Resultados de concentrações e desvios padrão obtidos por INAA de longa duração na base seca

Espécie	Origem	As (µg/kg)*	Br (mg/kg)*	Ca (mg/kg)*	Co (µg/kg)*	Cr (µg/kg)*	Fe (mg/kg)*	Zn (mg/kg)*
<i>Porphyra umbilicals (Nori)</i>	China	21,5±2,6	55±6	2159±184	0,199±0,030	0,581±0,084	202±28	26,0±0,4
	Coreia I	18,5±1,7	37±3	1817±333	0,154±0,003	0,299±0,164	206±25	28±3
	Coreia II	26,7±0,3	53±2	2736±56	0,229±0,030	0,0014±0,0003	213±20	33±5
	Japão I	13,1±1,3	155±9	2320±261	0,106±0,057	0,304±0,144	49±3	26±4
	Japão II	21,6±1,1	320±41	5669±293	0,139±0,018	0,0016±0,0002	393±46	124±0,5
	EUA	18,6±1,1	89±3	3118±320	0,258±0,082	0,292±0,058	201±21	27±2
<i>Hijikia fusiforme (Hijiki)</i>	Japão I	69±8	192±3	14636±899	0,103±0,037	0,276±0,150	58±4	38±2
	Japão II	86±3	138±10	16531±224	0,444±0,027	4,7±1,3	997106	65±7
	China I	75±6	165±3	15326±2444	0,427±0,023	2,52±0,44	870±134	16±2
	ChinaII	78 ±11	130±2	12659±791	0,239±0,015b	4,63±0,39	468±2	24±1
	Coreia	145±6	181±23	19363±1222	0,398±0,027	1,51±0,2	541±53	26±2
	Japão I	56,7±4,6	189±6	9902±6196	0,085±0,005	0,123±0,003	37±3	19±2
<i>Laminaria sp (Kombu)</i>	Japão II	60,5±2,8	138±10	10089±200	0,118±0,009	2,7±0,4#	64±10	21±2
	China I	81,3±7,2	158±14	6879±428	0,052±0,005	0,16±0,02#	40,7±0,7	11±1
	China II	129 ±5	131±2	5461±452	0,018±0,007	0,116±0,009#	59,5±0,6	25±3
	Coreia	56,7±0,6	175±24	13316±1217	0,059±0,002	0,196±0,089	58±3	58±18
	Coreia	80,2±3,0	195±11	14659±627	0,392±0,102	1,91±0,04	562±23	33±1
	Coreia II	47,8±4,7	341±23	9927±383	0,119±0,006	0,67±0,22	135±3	41±3
<i>Undaria pinnatifida (Wakame)</i>	China I	30,0±2,0	166±11	6374±751	0,212±0,014	0,637±0,041	248±14	38±5
	China II	40,2±4,9	382±18	13018±777	0,189±0,006	0,855±0,066	256±24	73±3
	China III	38,4±1,8	115±2	9448±315	0,178±0,026	0,823±0,036	198±9	76±4
	Brasil	169±25	6,6±0,2	808±27	0,082±0,005	0,86±0,11	157±7	4,4±0,1
<i>Agar</i>	Brasil	190±5	10±1	837±23	0,066±0,001	0,90±0,26	106±10	4,2±0,4
	Brasil	157±9	7,2±0,1	2241±127	0,343±0,011	0,54±0,10	42±3	2,9±0,1
	China	211±15	6,71±0,15	938±62	0,076±0,001	0,45±0,01	18±2	2,1±0,2
<i>Carragenana</i>		921±116	145±16	28233±795	1,07±0,11	2,93±0,17	134±4	8,2±0,7

2.2 Análise de Ativação com Nêutrons (INAA)

As amostras de algas e seus derivados, materiais de referência certificados e os padrões pipetados foram irradiados por 8 horas em fluxos da ordem de $4,5$ a $5,0 \times 10^{12}$ $n\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Após tempos de decaimento que variaram de 5 a 15 dias foram identificados os seguintes radioisótopos: ^{76}As , ^{82}Br , ^{46}Ca , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{65}Zn .

As medições de raios gama foram realizadas usando um detector GC2018 Canberra HPG acoplado a um analisador multicanal Canberra DSA-1000. Os espectros de raios gama foram coletados e processados usando um software de espectroscopia Canberra Genie 2000 versão 3.1. Os cálculos das concentrações conteúdo dos elementos foram realizados em uma planilha do Microsoft Excel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação do Método Analítico

A validação do método aplicado foi verificada por meio de análise de materiais de referência certificados, sendo eles Mixed Polish Herb (MPH-2 do Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT) e o material de referência IAEA-413 Algae). Os resultados mostraram erros relativos menores que 13% e desvios padrão relativos abaixo de 10%, como mostra as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Espécies de algas e derivados, países de origem e quantidades adquiridas

Algas marinhas e Derivados	Origem	Número de amostras
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	China	1
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	Coreia	2
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	Japão	2
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	EUA	1
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	Japão	2
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	China	2
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	Coreia	1
<i>Undaria pinnatifida</i> (Wakame)	China	3
<i>Undaria pinnatifida</i> (Wakame)	Coreia	2
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	Coreia	1
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	Japão	2
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	China	2
Ágar	Brasil	3
Alginato de Sódio	China	1
Carragenana		1

Tabela 3 – Resultados obtidos para o material de referência Mixed Polished Herbs (MPH-2) por INAA

ELEMENTO	Média ± DP _a	DEP REL%	ER %	VALOR CERTIFICADO
As µg/kg	215 ± 26	12	13	191 ± 23
Br mg/kg	7,71 ± 0,84	11	0,03	7,71 ± 0,61
Ca mg/kg	12122 ± 1101	9,1	12	10800 ± 700
Co mg/kg	233 ± 14	6,0	11	210 ± 25
Cr mg/kg	1,79 ± 0,27	15	6,0	1,69 ± 0,13
Fe mg/kg	504 ± 52	10	-	432b
Zn mg/kg	35 ± 3	8,6	4,5	33,5 ± 2,1

a: média e desvio padrão de 5 determinações; b: valor informativo

3.2 Resultados dos Elementos Essenciais e Tóxicos nas Amostras de Algas Marinhas e Seus Derivados

Vinte e uma amostras de quatro espécies diferentes de algas comestíveis e três amostras de derivados de algas marinhas comestíveis foram analisadas por INAA de longa duração. Na Tabela 4 são apresentados os resultados médios para os elementos essenciais nas algas, obtidas após determinações em triplicatas. Todos os resultados apresentados estão relacionados ao peso seco das amostras.

Tabela 4 – Resultados obtidos para o material de referência IAEA- 413 Algae

ELEMENTOS	VALOR OBTIDO Ma ± DP (mg/kg)	DEP REL %	ER%	VALOR CERTIFICADO (mg/kg)
As	113,7 ± 8,1	7,1	10	127 ± 6,6
Br	1,89 ± 0,16	8,6	-	-
Ca	3162 ± 240	7,5	0,6	3143 ± 112
Co	4,06 ± 0,17	4,1	4,3	4,24 ± 0,25
Cr	333 ± 22	6,6	12	377 ± 14
Fe	1305 ± 47	3,6	4,8	1370 ± 39
Zn	161,5 ± 9,6	5,9	4,4	169 ± 3,3

a: média e desvio padrão de 5 determinações

Foi possível observar a grande variabilidade entre as espécies de algas marinhas em relação ao seu conteúdo. *Porphyra umbilicalis* apresentou baixas concentrações de As e Ca em relação às espécies *Hijikia fusiforme* e *Laminaria sp.*

No entanto, a espécie *Porphyra umbilicalis* apresentou níveis maiores de Co em relação às outras espécies analisadas. *Hijikia fusiforme* apresentou as maiores concentrações para todos os outros elementos, porém nos chama a atenção os altos teores de As, que é considerado tóxico. Foi possível verificar também, dentro dessa mesma espécie, que o fator origem não interfere, pois apresentam níveis semelhantes dos elementos As e Ca.

As algas comestíveis, apesar de apresentarem elevadas concentrações de alguns elementos essenciais, não representam uma boa fonte desses elementos uma vez que o consumo de algas é muito baixo pela população brasileira. O elemento tóxico As não representa risco à saúde, pois o valor de ingestão dietética tolerável para As foi estabelecida como sendo de 2 a 7 µg/kg de peso corpóreo/dia a partir de um consumo diário de 3,3g. Considerando um adulto de 70 kg, o valor limite corresponde à ingestão tolerável de 140 a 490 µg/dia, valor muito superior aos obtidos para o consumo de algas.

4. CONCLUSÃO

A INAA provou ser útil para determinação dos elementos essenciais e tóxico nas algas. As espécies analisadas mostraram-se seguras em relação ao As devido ao baixo consumo de algas pela população ocidental. Para os elementos essenciais Ca, Fe, Cr e Zn, as algas podem ser consideradas uma boa fonte desses elementos, porém o consumo deve ser maior, para assim alcançar os níveis recomendados pela legislação para esses elementos. Foi possível concluir que as concentrações dos elementos podem variar entre espécies e dentro de uma mesma espécie, dentro do mesmo local de origem, pois as algas são bem sensíveis às mudanças do ambiente o que pode interferir na absorção dos elementos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Energia e Pesquisa Nuclear (IPEN / CNEN) e ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

1. JACOB, M.; BRITO, N. Suplementação de iodo na gravidez: qual a importância? *Rev. Port. saúde pública*, v. 3, n.1, p. 107-119, 2015.
2. RUPÉREZ, P. Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chem.*, v. 79, n.1, p. 23-26, 2002.

3. COFRADES, S. *et al.* Nutritional and antioxidant properties of different brown and red Spanish edible seaweeds. *Food Sci. Technol. Int.*, v. 16, n. 5, p. 361-370, 2010.
4. BOCANEGRA, A.; NIETO, A.; BLAS, B.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Diets containing a high percentage of Nori or Kombu algae are well-accepted and efficiently utilised by growing rats but induce different degrees of histological changes in the liver and bowel. *Food Chem. Toxicol.*, v. 41, n. 11, p. 1473-1480, 2003.
5. DAWCZYNSKI, C.; SCHÄFER, U.; LEITERER, M.; JAHREIS, G. Nutritional and toxicological importance of macro, trace, and ultra-trace elements in algae food products. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, n. 25, p. 1047010475, 2007.
6. RÓDENAS DE LA ROCHA, S.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; GÓMEZ-JUARISTI, M.; MARÍN, M. T. L. Trace elements determination in edible seaweeds by an optimized and validated ICP- MS method. *J. Food Compos. Anal.*, v. 22, n. 4, p. 330-336, 2009.
7. BESADA, V.; ANDRADE, J. M.; SCHULTZE, F.; GONZÁLEZ, J. J. Heavy metals in edible seaweeds commercialised for human consumption. *J. Mar. Syst.*, v. 75, n. 1-2, p. 305-313, 2009.
8. VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. D. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 139-145, 2004.
9. MARINHO-SORIANO, E.; MOREIRA, W. S. C.; Carneiro, M. A. A. Some aspects of the growth of *Gracilaria birdiae* (*Gracilariales*, *Rhodophyta*) in an estuary in northeast Brazil. *Aquac. Int.*, v. 14, p. 327-336, 2006.
10. MOTA, N. S.; VILAS, T.; FIGUEIREDO, B.; APARECIDA, B.; MACHADO, S. Macroalgas marinhas comestíveis: tendências tecnológicas. *Cad. Prospecção*, v. 7, n. 2, p. 118-129, 2014.