

DETERMINAÇÃO DE Cl E S EM MACROALGAS DA ANTÁRTICA POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS APÓS DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

RODRIGO MENDES PEREIRA¹; ISABEL GOMES AYRES¹; VANIZE CALDEIRA DA COSTA¹; CARLA DE ANDRADE HARTWIG¹; MARCELO GUERREIRO CRIZEL¹; MÁRCIA FOSTER MESKO¹

¹*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas – rodrigo.mprs@yahoo.com.br; marcia.mesko@pq.cnpq.br*

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos diversas mudanças climáticas, como a elevação da temperatura atmosférica e alterações na frequência das precipitações de neve, têm sido observadas na Antártica (BRACEGIRDLE, 2012). Embora estudos científicos indiquem as atividades antropogênicas como a principal causa dessas mudanças, emissões atmosféricas advindas de fontes naturais também contribuem para a modificação do clima (ABBATT, 2012). As macroalgas marinhas são um exemplo dessas fontes naturais, tendo em vista que, além de serem abundantes no ambiente, mediante alguns processos metabólicos podem liberar compostos e/ou elementos para o meio ambiente como, por exemplo, o cloro e o enxofre, os quais podem contribuir para ocorrência desses eventos climatológicos (ABBATT, 2012; WRIGHT, 2005).

O cloro na atmosfera tende a reagir com moléculas de ozônio em um ciclo contínuo, resultando na depleção desse gás, que é responsável pela absorção de parte da energia transmitida pelo sol (ABBATT, 2012). Por outro lado, a presença de enxofre na atmosfera pode resultar na formação de sulfato particulado a partir de reações de oxidação. Essa transformação torna o S uma fonte de núcleos de condensação, os quais contribuem para a formação de nuvens que, por sua vez, são capazes de refletir a luz solar para fora do planeta, exercendo um efeito de resfriamento sobre a atmosfera. Ademais, a presença desse elemento nas camadas gasosas que envolvem a terra pode contribuir significativamente para o aumento da acidez das chuvas, ocasionando uma série de danos ambientais (WRIGHT, 2005).

Embora atualmente as macroalgas marinhas não sejam a principal fonte desses elementos em escala global, o conhecimento acerca de sua composição elementar ainda é de grande relevância (BRACEGIRDLE, 2012). Contudo, a determinação de elementos como o Cl e o S em amostras de macroalgas pode ser um grande desafio, uma vez que existe a necessidade de converter a amostra sólida em uma solução adequada para análise. Nessa etapa, conhecida como preparo de amostra, possíveis perdas dos analitos por volatilização ou, até mesmo contaminações da amostra pelo manuseio ou uso de reagentes contaminados podem ocorrer. Portanto, a escolha do método de preparo da amostra deve ser realizada com cautela e de acordo, principalmente, com as necessidades do analista (BARNES et al., 2014). Nesse sentido, cabe ressaltar que a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) tem se destacado recentemente como um dos métodos de preparo de amostra mais eficazes, principalmente, por promover a decomposição completa da matéria orgânica (FLORES, 2007). Por se tratar de um sistema fechado, a MIC proporciona uma redução significativa na perda de elementos por volatilização, o que é de extrema importância quando objetiva-se a determinação de espécies voláteis. Além disso, esse sistema possibilita a utilização de reagentes diluídos para a absorção dos analitos, o que minimiza as interferências na posterior etapa de determinação, assim como reduz

o uso de reagentes e, conseqüentemente, a geração de resíduos. Cabe destacar que a quantificação de Cl e S nas soluções resultantes, é passível de ser realizada simultaneamente, por cromatografia de íons (IC), exigindo, nesse caso, a avaliação de uma solução absorvedora adequada para a absorção de ambos os analitos.

Portanto, tendo em vista o que foi exposto, esse trabalho teve como objetivo desenvolver um método eficiente para a determinação de Cl e S por IC em macroalgas da Antártica, utilizando a MIC para o preparo das amostras.

2. METODOLOGIA

Nesse trabalho, três amostras de macroalgas da espécie *Desmarestia anceps* foram utilizadas. Essas amostras foram coletadas em diferentes pontos da Ilha do Rei George (Demay, Punta Ullman e estação Almirante Comandante Ferraz – EACF), que situa-se na coordenada 62° 23' S 58° 27' O, a 120 km da Península Antártica. Após a coleta, as amostras foram lavadas com água destilada para a remoção de sal e pequenos invertebrados e, em seguida, congeladas em sacos de polietileno na sua forma *in natura* até a secagem. Posteriormente, as amostras foram novamente lavadas com água ultrapura e liofilizadas por um período aproximado de 12 h, e então, cominuídas e armazenadas em frascos de polietileno para posterior análise. Cabe destacar que todos os materiais utilizados nesses procedimentos foram previamente descontaminados com HNO₃ (10% v/v), álcool etílico e água ultrapura, respectivamente.

Para a decomposição das amostras por MIC, utilizou-se um forno micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria) equipado com 8 frascos de quartzo (volume interno de 80 ml). Assim, previamente a análise das macroalgas, alguns parâmetros como massa de amostra (400 a 700 mg) e solução absorvedora (água ultrapura ou soluções de (NH₄)₂CO₃ nas concentrações de 50, 100 ou 150 mmol l⁻¹) foram avaliados visando selecionar as condições mais adequadas para a decomposição por MIC. Para isso, as amostras foram envoltas em filmes de polietileno, na forma de invólucros, e dispostas sobre um suporte de quartzo, o qual continha, previamente, um disco de papel filtro umedecido com uma solução de NH₄NO₃ 6 mol l⁻¹. Em seguida, os suportes contendo as amostras foram inseridos nos frascos de quartzo, que haviam sido preenchidos com 6 ml de solução absorvedora. Por fim, os frascos foram fechados, fixados ao rotor, pressurizados com O₂ e submetidos ao seguinte programa de irradiação: i) 1400 W/ 50 s; ii) 0 W/ 1 min; iii) 1400 W/ 5 min e iv) 0 W/ 20 min. Após o término do programa de irradiação, as amostras foram aferidas a 30 ml com água ultrapura e armazenadas em frascos de polietileno. As determinações de Cl e S foram realizadas em um cromatógrafo de íons (861 advanced compact IC, Metrohm, Suíça), equipado com uma coluna aniônica (modelo Metrosep A Supp 5 - álcool polivinílico com grupos amino quaternários) e um sistema de supressão química. As condições operacionais utilizadas seguiram as recomendações do fabricante do equipamento.

Após a escolha das condições consideradas mais adequadas, o CRM BCR 060 (*Aquatic plant*) foi decomposto por MIC, tendo a concentração dos analitos determinada por IC, a fim de comprovar a exatidão do método proposto. Por fim, o método foi aplicado para as demais amostras de macroalgas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um primeiro momento, estudos objetivando a decomposição de massas mais elevadas de amostra foram realizados, com vistas a obtenção de maiores concentrações dos analitos em solução e, conseqüentemente, menores limites de detecção. Com isso, é possível também que se façam diluições prévias às

determinações, minimizando consideravelmente alguns efeitos que podem ser ocasionados devido à matriz da amostra. Dessa forma, massas de amostra de 400, 500, 600 e 700 mg foram submetidas ao procedimento de combustão, sendo que a condição de 500 mg de amostra foi selecionada através de avaliação do aspecto visual das soluções obtidas. Nessa condição, a solução apresentou aspecto límpido e sem a presença de resíduos.

Posteriormente, utilizando 500 mg de amostra, foram avaliadas água ultrapura e variadas concentrações de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para a absorção dos analitos. A avaliação das soluções alcalinas foi realizada tendo em vista a existência de trabalhos na literatura que descrevem a sua potencialidade na absorção de ânions e não metais na decomposição por MIC (PEREIRA, 2009). Na Figura 1 são apresentados os resultados obtidos durante a avaliação das soluções absorvedoras.

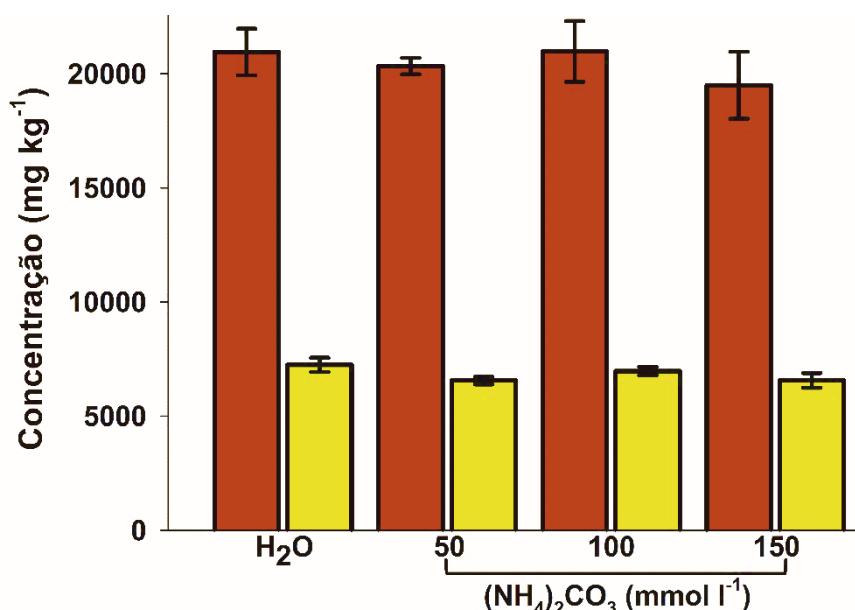


Figura 1. Concentrações de Cl e S obtidas por IC nas soluções obtidas após decomposição por MIC (5 minutos de refluxo) de 500 mg de macroalga utilizando diferentes soluções absorvedoras (n=3).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) para as concentrações de Cl e S obtidas com o uso das diferentes soluções absorvedoras. Portanto, a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l⁻¹ foi selecionada como solução absorvedora para o método proposto por MIC, tendo em vista que os desvios padrão relativos (RSDs) mostraram-se adequados tanto para Cl ($\leq 6\%$) quanto para S ($\leq 4\%$), e inferiores aos RSDs obtidos com as demais condições.

Tabela 1. Concentrações de Cl e S determinadas por IC nas amostras de macroalgas da espécie *Desmarestia anceps*, coletadas em diferentes localidades da Ilha do Rei George, após decomposição por MIC utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l⁻¹ como solução absorvedora (n=3).

Local de coleta	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	Cl	S
Demay	12974 ± 745	4772 ± 162
Punta Ullman	20332 ± 358	6555 ± 166
EACF	19090 ± 404	4394 ± 106

Em seguida, a exatidão do método foi verificada através da decomposição do CRM BCR 060, na qual foram obtidas concordâncias de 94 e 98%, respectivamente, com os valores informados de Cl (10000 mg kg^{-1}) e S (5200 mg kg^{-1}). Esses resultados comprovam que o método proposto apresentou exatidão e precisão adequada para a posterior aplicabilidade, que foi realizada a partir da análise de amostras de macroalgas, como pode ser observado na Tabela 1. Com base nos resultados é possível observar concentrações variáveis para ambos os analitos, apesar das amostras serem da mesma espécie. Essa variação é devida, provavelmente, a fatores naturais como a concentração de nutrientes no ambiente aquático, assim como a temperatura e a salinidade e que pode variar de um ponto para outro de coleta.

4. CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados foi possível perceber a eficiência da MIC no preparo de amostras de macroalgas marinhas visando a posterior determinação de elementos voláteis e bastante suscetíveis a contaminação pelo ambiente, como o Cl. Além disso, a MIC proporcionou a decomposição das amostras em tempo reduzido, quando comparada a outros métodos de preparo de amostras, e ainda, a possibilidade de utilizar reagentes diluídos.

Por fim, pode-se destacar que a aplicação deste método pode ser estendida a outras espécies de macroalgas antárticas, oriundas de diversos pontos de coleta, visando relacionar as concentrações de Cl e S presentes nas macroalgas, com as mudanças climáticas observadas na Antártica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBATT, J. P. D.; THOMAS, J. L.; ABRAHAMSSON, K.; BOXE, C.; GRANFORS, A.; JONES, A. E.; KING, M. D.; SAIZ-LOPEZ, A.; SHEPSON, P. B.; SODEAU, J.; TOOHEY, D. W.; TOUBIN, C.; VON GLASOW, R.; WREN, S. N.; YANG, X. Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 6237-6271, 2012.
- BARNES, R. M.; JUNIOR, D.S.; KRUG, F. J.; FLORES, E. M. M. Introduction to sample preparation for trace element determination, In: FLORES, E. M. M. Flores (Ed.) **Microwave-assisted sample preparation for trace element analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2014. Ch.1, p.1-58.
- BRACEGIRDLE, T. J. Detection and attribution of Antarctic climate change. **Anales del Instituto de la Patagonia**, v. 40, p. 51-56, 2012.
- FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1051-1064, 2007.
- PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 554-558, 2009.
- WRIGHT, D. S. Philosophical Transactions of the Royal Society A. **Halocarbon and dimethyl sulphide studies around the Mascarene Plateau**, v. 363, p. 169-185, 2005.