

## DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO, BROMO, IODO E ENXOFRE EM MACROALGAS DA ANTÁRTICA

CLÁUDIO ALVES LIMA JUNIOR<sup>1</sup>; FILIPE SOARES RONDAN<sup>2</sup>, PRISCILA TESSMER SCAGLIONI<sup>2</sup>, FERNANDA PITT BALBINOT<sup>2</sup>; MÁRCIA FOSTER MESKO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [claudioalveslimajr@hotmail.com](mailto:claudioalveslimajr@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [fsrondan@gmail.com](mailto:fsrondan@gmail.com); [priscilascaglioni@gmail.com](mailto:priscilascaglioni@gmail.com); [fer.p.balbinot@gmail.com](mailto:fer.p.balbinot@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [marciamesko@yahoo.com.br](mailto:marciamesko@yahoo.com.br)

### 1. INTRODUÇÃO

Devido a sua posição geográfica, o continente Antártico, juntamente com as ilhas que o formam, ainda é considerado bastante remoto. Características superlativas o tornam o local mais frio, mais seco, mais desconhecido e mais preservado do mundo, e por isso as formas de vida ali existentes evoluíram sob tais parâmetros (MACHADO & BRITO, 2006).

Por conta dos seus aspectos naturais, praticamente isentos de interferência humana, assim constituindo um patrimônio de toda a humanidade, a Antártica é de fato o único e maior laboratório vivo do planeta e tem um valor científico inquestionável, principalmente, para análises de componentes químicos. Nesse sentido, para averiguação das contaminações ambientais, tem-se utilizado diferentes espécies de macroalgas como instrumento de estudo dos impactos das atividades realizadas na Antártica (MACHADO & BRITO, 2006). Assim, os halogênios e enxofre (S) são elementos importantes a serem determinados nesses organismos, uma vez que, quando em elevadas concentrações, esses elementos podem ser liberados para a atmosfera e contribuir para a depleção da camada de ozônio (ABBATT, 2012; WRIGHT, 2005).

Para tanto, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos eficientes para a determinação de elementos químicos em amostras biológicas. Tendo em vista que grande parte das técnicas de determinação necessitam que as amostras estejam na forma de uma solução adequada, a etapa de preparo da amostra se torna fundamental para a confiabilidade da análise. Porém, vale ressaltar que a etapa de preparo de amostras é a etapa mais crítica, pois é onde há mais riscos de contaminação nas amostras e perda de analitos por volatilização (NÓBREGA et al., 2006).

De acordo com a literatura científica, uma alternativa que vem sendo amplamente proposta, é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), onde tais problemas mencionados podem ser minimizados. A MIC se destaca por utilizar frascos de quartzo em um sistema fechado contendo oxigênio, que diminui as chances de contaminações oriundas do ambiente e perdas por volatilização, além de proporcionar a possibilidade de escolher a solução absorvedora mais adequada para absorção dos analitos (FLORES et al., 2004). Vale ressaltar que os digeridos obtidos após a MIC são compatíveis com múltiplas técnicas de determinação.

Dentre essas técnicas, pode-se mencionar a cromatografia de íons (IC) para a determinação de halogênios e S, que vêm se destacando por apresentar uma sensibilidade adequada e possibilidade de determinação multielementar (FLORES et al., 2008). Além disso, essa técnica demonstra relativa rapidez e baixo custo quando comparada a outras técnicas de determinação (MELLO et al., 2013). Ademais, pode-se destacar que quando a IC é associada à espectrometria de

massas (MS), a sensibilidade é ainda maior para elementos de difícil determinação, como o bromo (Br) e o iodo (I) (Mesko et al., 2019).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de cloro, bromo, iodo e enxofre em macroalgas da espécie *Desmarestia anceps*, provenientes da Antártica, por IC-MS após decomposição por MIC.

## 2. METODOLOGIA

A espécie de macroalga marinha *Desmarestia anceps*, da localidade de Demay, na ilha do Rei George, na Antártica (situada na coordenada 62° 23' S 58° 27' O), foi utilizada nesse estudo. Com o intuito de determinar concentrações de halogênios nas macroalgas, as amostras foram, primeiramente, descongeladas em banho-maria e posteriormente submetidas a um processo de lavagem com água ultrapura, realizadas em triplicata, em uma proporção de 15 mL de água para cada 1 g de amostra. Após as lavagens, as amostras foram secas em estufa (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil) a 60 °C por 24 h, moídas através de um moinho analítico (modelo Q298A21, Quimis® Brasil) e armazenadas em frascos de polipropileno.

Para o preparo das amostras pelo método da MIC, foi utilizado um forno micro-ondas (Multiwave 3000®, Anton Paar, Áustria) equipado com 8 frascos de quartzo (volume máximo: 80 mL; temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar). As amostras de algas foram preparadas na forma de invólucros com filmes de polietileno (com dimensões de 8x8 cm) as quais foram selados por aquecimento com solda de ferro. Para avaliar a massa máxima de amostra que poderia ser decomposta no sistema, foram avaliadas massas que variaram de 0,4 a 1 g. Assim, os invólucros foram colocados na base de suportes de quartzo, sobre um disco de papel filtro descontaminado e umedecido com 50 µL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, os suportes contendo as amostras foram inseridos nos frascos de quartzo contendo 6 mL da solução absorvedora ( $\text{NH}_4\text{OH}$  50, 100 ou 150 mmol L<sup>-1</sup>). Em seguida, os frascos foram fechados, fixados ao rotor e pressurizados com 20 bar de  $\text{O}_2$ . O programa de irradiação utilizado para a decomposição das amostras pela MIC foi de 1400 W por 5 minutos (etapa de combustão + refluxo) seguido de 0 W durante 20 minutos (etapa de resfriamento) (MESKO et al., 2014). Após a decomposição das amostras, as soluções obtidas foram avolumadas a 25 mL e acondicionadas em frascos de polipropileno. Os digeridos foram analisados em um cromatógrafo de íons (ICS-5000, Dionex/Thermo Fisher Scientific, USA), visando a determinação de cloro (Cl), enxofre (S), e para determinação de bromo (Br) e iodo (I) o IC foi acoplado a um espectrômetro de massa (MSQ Plus Single Quadrupole Mass Spectrometer, Thermo Fisher Scientific).

A fim de avaliar a exatidão do método, foram realizados ensaios de recuperação para todas as soluções avaliadas. Para tanto, foram adicionadas soluções contendo concentrações conhecidas dos analitos nas amostras, previamente a decomposição. A concentração adicionada às amostras foi correspondente a cerca de 50% da concentração dos analitos contidos nas amostras.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação ao estudo visando obter a massa máxima que poderia ser decomposta no sistema da MIC, pode-se observar que foi possível decompor até

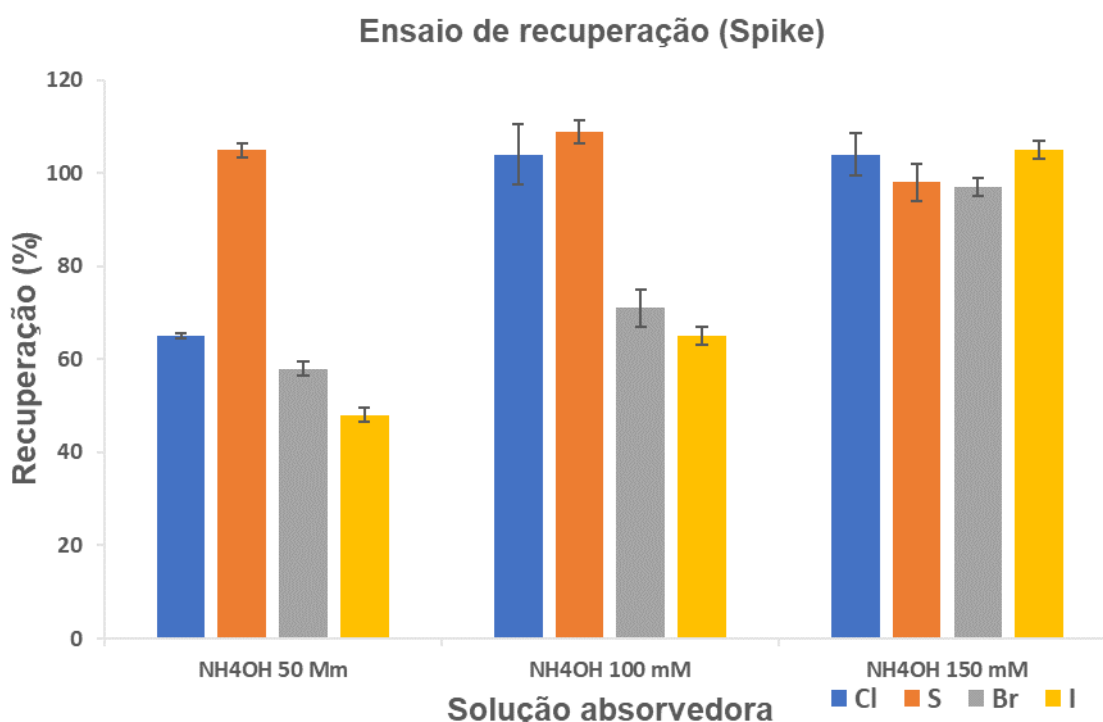
1 g de amostra. Porém, uma vez que utilizando 0,5 g de amostra foi possível realizar a quantificação de todos os analitos, essa foi a massa escolhida como condição do método.

Posteriormente, foi realizada a avaliação da solução absorvedora mais adequada para a absorção dos analitos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Concentrações de Cl, S, Br e I determinadas por IC-MS após decomposição por MIC utilizando variadas concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como solução absorvedora (n=3).

Solução	Concentração (mg/kg)			
	Cl	S	Br	I
$\text{NH}_4\text{OH}$ 50 mmol $\text{L}^{-1}$	606 $\pm$ 61	9686 $\pm$ 995	379 $\pm$ 39	569 $\pm$ 90
$\text{NH}_4\text{OH}$ 100 mmol $\text{L}^{-1}$	576 $\pm$ 47	8907 $\pm$ 923	308 $\pm$ 28	481 $\pm$ 18
$\text{NH}_4\text{OH}$ 150 mmol $\text{L}^{-1}$	574 $\pm$ 20	8920 $\pm$ 398	300 $\pm$ 11	478 $\pm$ 13

A partir dos resultados obtidos, foram realizados os ensaios de recuperação com adição de solução padrão, adicionando-se cerca de 50% das concentrações determinadas nas avaliações das soluções absorvedoras. Os resultados obtidos após esta avaliação são apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Percentual de recuperação dos analitos utilizando soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com concentrações variadas.

De acordo com os resultados demonstrados na Figura 1, pode-se observar que recuperações satisfatórias (em torno de 100%), para todos os analitos, foram obtidas somente quando a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  150 mmol  $\text{L}^{-1}$  foi utilizada como solução absorvedora. Além disso, pode-se destacar que utilizando essa solução, foram obtidos desvios padrão relativos (RSDs) sempre inferiores a 10%. Assim, a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  150 mmol  $\text{L}^{-1}$  foi escolhida como condição do método.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, fica evidente a adequabilidade da MIC para o preparo de amostras e a posterior determinação de halogênios e enxofre por IC-MS. Seguindo os princípios da química verde, pode-se constatar que a MIC proporciona o uso de pequenas quantidades de amostras, além de gerar um menor volume de resíduos no final do processo. No entanto, apesar dos resultados obtidos, ainda deverá ser realizada a decomposição e análise de um material de referência certificado (CRM) para comprovar de forma mais eficiente a exatidão do método.

Por fim, é importante mencionar que o estudo será continuado a fim de aplicar o método desenvolvido para a avaliação das concentrações de halogênios e enxofre em diferentes espécies de macroalgas provenientes da 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.
- FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v.76, n.13, p.3526-3529, 2004.
- FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of halogens in coal 18 after digestion using the microwave-induced combustion technique. **Analytical Chemistry**, v.80, p.1865-1870, 2008.
- MACHADO, M. C. S.; BRITO, T. **Antártica: ensino fundamental e ensino médio**. Brasília: Ministério da Educação, Secretaria de Educação Básica, 2006. v.9.
- MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; DUARTE, F. A.; BIZZI, C. A.; DIEHL, L. O.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 405, 7615- 7642, 2013.
- MESKO, M. F.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M. G.; COSTA, V. C.; PIRES, N. R. X.; DE PEREIRA, C. M. P.; PICOLOTO, R. S.; MELLO, P. A. **Química Nova**, in press, 2014.
- NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.465-495, 2006.
- 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.