

DETERMINAÇÃO DE CLORO E ENXOFRE EM DIFERENTES ESPÉCIES DE MACROALGAS DA ANTÁRTICA

ALINE LUIZA SIMSEN¹; FILIPE S. RONDAN²; FERNANDA P. BALBINOT³;
THIAGO I. CALDEIRA⁴; MARIA EDUARDA B. KRÜGER⁵;
MÁRCIA F. MESKO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – simsen.aline@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – fsrondan@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – fer.p.balbinot@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – thiagoicaldeira@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – mariaebk06@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

A Antártica é o principal regulador térmico do planeta Terra, porém nos últimos anos estão sendo observadas variações significativas no aumento da temperatura e, por consequência, o derretimento das suas geleiras (TURNER, 2014). Essas mudanças climáticas são perceptíveis devido às estações do ano não estarem mais tão bem definidas, como também no aumento nos níveis do mar e nas queimas das vegetações por conta das secas. As mudanças climáticas têm como maior causa a destruição ambiental provocada pelos seres humanos e a poluição pela liberação de CO₂ para a atmosfera (NOBRE, 2012).

Existem também formas naturais que podem interferir para o aumento dessas mudanças, como por exemplo, a liberação de não-metals para atmosfera causada por processos metabólicos nas macroalgas. Esses elementos podem reagir com o ozônio presente na camada de ozônio, e acabam degradando a camada que protege o planeta dos raios ultravioletas (SINGH, 2019). As algas têm elevada importância ecológica pois são responsáveis por grande parte da produção de oxigênio no mundo. Além disso, são utilizadas na área farmacêutica, alimentícia e industrial (VASCONCELOS, 2015). Elementos como halogênios e enxofre são absorvidos pelas algas, já que estão em grande quantidade na água do mar e se aderem facilmente à superfície delas. Os halogênios têm papel importante no funcionamento do metabolismo desses organismos (KUPPER et al., 2013) e o enxofre está em diversos compostos presentes neles (BARAHONA et al., 2021).

Os estudos reportados em literatura até então, estão voltados à detecção de metais em algas (MESKO et al., 2015), em contrapartida tem-se pouco conhecimento do teor real de outros elementos, como os não-metals. Recentemente, Rondan (2022) desenvolveu um método que possibilita a determinação de halogênios e enxofre em algas da Antártica. Este método se baseia em utilizar a cromatografia de íons acoplada à espectrometria de massas (IC-MS) para a determinação destes elementos, já que este consegue quantificar concentrações bem baixas que não é possível de se determinar utilizando outras técnicas de determinação. Porém, para que ocorra o uso dessa técnica, é necessário que a amostra esteja na forma de uma solução. Por isso, o preparo de amostra é uma das etapas mais importantes da sequência analítica. Nesse sentido, foi utilizado a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), que transforma a amostra sólida em uma solução compatível ao método de determinação, contendo todos os analitos de interesse (KRUG, 2019).

Com base no exposto, o presente trabalho tem como o objetivo a aplicação do método proposto por Rondan (2022) a fim de determinar as concentrações de cloro e enxofre em diferentes espécies de macroalgas da Antártica, incluindo algas verdes, pardas e vermelhas.

2. METODOLOGIA

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas nas ilhas Shetland do Sul, entre os anos de 2017 e 2018. Foram escolhidas para a aplicação do método duas espécies de cada um dos principais filos *Chlorophyta*, *Rhodophyta* e *Phaeophyceas*, também conhecidas como algas verdes, vermelhas e pardas, respectivamente.

Do filo *Phaeophyceae*, foram utilizadas duas algas pardas da espécie *Adenocystis ultricularis*, uma delas foi coletada na ilha Demay no ano de 2017, e a outra na ilha Livingston em 2018. Do filo *Rhodophyta*, selecionou-se as algas vermelhas das espécies *Pyropia endivifolia*, coletada também em Livingston em 2018, e *Porphyra endivifolia* coletada na ilha Rei George em 2017. Do filo *Chlorophyta*, foram selecionadas as algas verdes das espécies *Monostroma hariotii*, coletada também em Rei George em 2017, e *Spongomorpha arcta*, coletada na Ilha Deception.

As algas foram mantidas em um freezer desde a coleta, depois descongeladas naturalmente dentro da geladeira. Essas passaram por um pré-tratamento que foi feito em três etapas: lavagem, secagem e moagem. A lavagem consiste em utilizar 5 mL de água ultrapura para cada 1 g de amostra, em um recipiente por 30 s de molho sob agitação manual e esse processo é repetido três vezes. Esse processo tem o intuito de retirar o sal da água do mar e qualquer impureza presente nas algas que possam interferir na posterior determinação dos analitos. A secagem foi feita em estufa a 50 ± 5 °C por 24 h. Por fim, a moagem foi realizada em moinho de facas, e as amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno.

O preparo das amostras foi realizado através da combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Inicialmente, foram pesados 500 mg da amostra sobre filmes de polietileno e depois fechados por aquecimento para a obtenção de invólucros. Os invólucros foram dispostos na base dos suportes de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 µL da solução ignitora de nitrato de amônio 6 mol L^{-1} (NH_4NO_3). Os suportes com as amostras foram inseridos em frascos de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora de hidróxido de amônio 150 mmol L^{-1} (NH_4OH), os quais foram fechados, fixados ao rotor e pressurizados com 20 bar de oxigênio. As amostras foram então submetidas ao programa de irradiação com micro-ondas: i) 5 min a 1400 W para a combustão e refluxo, e ii) 20 min a 0 W para o resfriamento dos frascos. Após a combustão das amostras, as soluções obtidas foram avolumadas a 20 mL, filtradas e analisadas por cromatografia de íons (IC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar o pré-tratamento de todas as amostras de algas selecionadas com os processos de lavagem, secagem e moagem, bem como preparar estas pelo método de combustão iniciada por micro-ondas, utilizando 500 mg de amostra, e análise por IC, foram obtidas as concentrações de cloro e enxofre nas amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração total de cloro e enxofre em algas da Antártica.

Espécies de algas da Antártica	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	Cloro	Enxofre
<i>Monostroma harti</i>	82 ± 3	60 995 ± 4050
<i>Spongomorpha arcta</i>	151 ± 6	18 971 ± 716
<i>Adenocystis ultricularis</i> *	2 410 ± 155	36 641 ± 304
<i>Adenocystis ultricularis</i> **	5 505 ± 161	19 073 ± 160
<i>Pyropia endivifolia</i>	137 ± 7	42 205 ± 916
<i>Porphyra endivifolia</i>	25 ± 1	28 151 ± 1143

*Ilha Demay (2017); Ilha Livingston (2018).

Para as duas algas pardas do filo *Phaeophyceas* (*Adenocystis ultricularis*), observa-se que as concentrações de cloro, entre 2 400 e 5 500 mg kg⁻¹, estão na mesma faixa das concentrações encontradas em outras espécies de algas pardas do continente antártico (*Ascoseira mirabilis*, *Desmarestia anceps*, *Desmarestia antartica*, *Himantothallus grandifolius* e *Phaeurus antarticus*), as quais variaram de 800 a 11 000 mg kg⁻¹ (RONDAN, 2022). Já as concentrações para enxofre, de 19 000 e 36 000 mg kg⁻¹ foram maiores que as reportadas na literatura, em que os autores reportaram concentrações de 4 000 a 10 000 mg kg⁻¹ de enxofre (RONDAN, 2022).

Para as duas algas vermelhas do filo *Rhodophyta* (*Pyropia endivifolia* e *Porphyra endivifolia*), observa-se concentrações de cloro entre 25 e 137 mg kg⁻¹, que são inferiores às reportadas na literatura em outras espécies de algas vermelhas do continente antártico (*Curdiea racovitzae*, *Gigartina skottsbergii*, *Iridaea cordata*, *Myriograme mangini* e *Palmaria decipiens*), as quais apresentaram concentrações de 600 a 1 800 mg kg⁻¹. Todavia, para enxofre, os resultados encontrados foram entre 28 100 e 42 200 mg kg⁻¹ nas amostras analisadas, que estão na mesma faixa de concentração de 11 000 a 56 000 mg kg⁻¹ que foram reportadas para espécies e pontos de coleta diferentes (RONDAN, 2022).

Como pode ser observado, as algas verdes do filo *Chlorophyta* (*Monostroma harti* e *Spongomorpha arcta*) apresentaram concentrações de 80 e 150 mg kg⁻¹ para cloro e de 60 000 e 18 000 mg kg⁻¹ para enxofre, respectivamente. Elas demonstraram menores concentrações de cloro e maiores concentrações de enxofre quando comparadas aos outros filios, porém não há relatos na literatura de concentrações destes elementos em algas verdes da Antártica. Sendo assim, o presente trabalho apresenta resultados inéditos das concentrações reais de cloro e enxofre em macroalgas verdes da Antártica.

Essa diferença entre os resultados reportados e os obtidos nesse trabalho podem estar relacionadas com as variações naturais dos elementos de acordo com as espécies analisadas, assim como com o local em que foram coletadas e ao filo as quais pertencem. A faixa de concentração de cloro nas algas pardas está condizente com as encontradas por Rondan (2022), enquanto que as algas analisadas nesse estudo apresentaram concentrações até três vezes maiores que as reportadas na literatura (RONDAN, 2022). Para as algas vermelhas, as concentrações de enxofre estão na mesma faixa das encontradas por Rondan (2022) para outras espécies do mesmo filo. Porém, para cloro foram obtidos nesse estudo resultados inferiores aos já existentes (RONDAN, 2022).

4. CONCLUSÕES

Com esse trabalho, foram obtidos resultados de cloro e enxofre para algas de todos os três filos. Com isso, pôde-se fazer uma comparação entre os resultados já existentes para macroalgas vermelhas e pardas com outras algas (de outras espécies e de diferentes localidades). Além disso, as macroalgas verdes da Antártica foram analisadas pela primeira vez para a determinação de cloro e enxofre, e apresentaram uma significativa variação entre nas concentrações dos elementos, sendo estes resultados inéditos na literatura. Com isso, conclui-se que o método desenvolvido também foi adequado para a determinação dos analitos em algas verdes. Porém, não se consegue fazer uma comparação mais aprofundada destes resultados pelo fato de as amostras serem de diversas espécies, além de serem coletadas em anos e locais diferentes. Por fim, cabe mencionar que este estudo será continuado a fim de aplicar o método para a determinação dos analitos em outras espécies de algas da Antártica e do Brasil, a fim de realizar uma comparação entre as concentrações desses analitos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NOBRE, Carlos A.; REID, Julia; VEIGA, Ana Paula Soares. **Fundamentos científicos das mudanças climáticas**. São José dos Campos, SP: Rede Clima/INPE, 2012.
- TURNER, John et al. **Antarctic climate change and the environment: an update**. Polar record, v. 50, n. 3, p. 237-259, 2014.
- SINGH, A. K.; BHARGAWA, A. Atmospheric burden of ozone depleting substances (ODSs) and forecasting ozone layer recovery. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, p.802-807, 2019.
- VASCONCELOS, Andreanne Gomes; DE ARAÚJO, Karla Vasconcelos; SANTANA, Lucas de Araújo Bastos. Polissacarídeos extraídos de algas marinhas e suas aplicações biotecnológicas: uma revisão. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde-ISSN: 2236-1103**, 2015.
- KUPPER, F. C. et al. In vivo speciation studies and antioxidant properties of bromine in *Laminaria digitata* reinforce the significance of iodine accumulation for kelps. **Journal of Experimental Botany**, v.64, p.2653-2664, 2013.
- BARAHONA, T. et al. Characterization of polysaccharides from cystocarpic and tetrasporic stages of Sub-Antarctic *Iridaea cordata*. **Algal Research**, v.60, p.102503, 2021.
- MESKO, M. F. et al. Ultraviolet radiation combined with microwave-assisted wet digestion of Antarctic seaweeds for further determination of toxic elements by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.30, p.260-266, 2015.
- KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P; **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019. 2v.
- RONDAN. Filipe Soares. **“Development of methods for determining the total concentration and species of non-metals in seaweed from the Antarctic”**. 2022. Tese (Doutorado em Química) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas e Université de Pau et des Pays de L’Adour.