

## DETERMINAÇÃO DE CLORO E ENXOFRE EM ALGAS DA COSTA BRASILEIRA

ALINE L. SIMSEN<sup>1</sup>; DANIELA DA S. DE GARCIA<sup>2</sup>, THIAGO I. CALDEIRA<sup>3</sup>,  
FILIPE S. RONDAN<sup>4</sup>, WLADIANA O. MATOS<sup>5</sup>, MÁRCIA F. MESKO<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [simsen.aline@gmail.com](mailto:simsen.aline@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [dani.garcia81@hotmail.com](mailto:dani.garcia81@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [thiagoicaldeira@hotmail.com](mailto:thiagoicaldeira@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [fsrondan@gmail.com](mailto:fsrondan@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal do Ceará – [wladianamatos@ufc.br](mailto:wladianamatos@ufc.br)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – [marciamesko@yahoo.com.br](mailto:marciamesko@yahoo.com.br)

### 1. INTRODUÇÃO

Os litorais brasileiros abrigam uma grande variedade de ecossistemas, são ricos em biodiversidade, têm importância no equilíbrio global e fazem parte essencial do meio ambiente. Além disso, é importante destacar também a relevância econômica e cultural que possuem para o país. Contudo, nos últimos anos, a poluição ambiental tem sido cada vez mais noticiada, desde desastres naturais que acarretam a destruição de cidades, seguida pela contaminação das águas, até o descarte criminoso de resíduos em rios e mares (CARVALHO, 2012). Essa contaminação muitas vezes deriva de atividades antropogênicas, como por exemplo, o descarte inadequado de produtos químicos e de resíduos sólidos (GABRIELLI, 2024).

Na costa brasileira, existem milhares de espécies de animais e plantas. Entre elas, destacam-se as algas marinhas, que são organismos extremamente importantes para o planeta, pois são responsáveis pela produção de até noventa por cento do oxigênio presente na atmosfera terrestre. Além disso, as algas também possuem poder de biorremediação, ou seja, a capacidade de absorver e acumular contaminantes presentes no ambiente, contribuindo para sua limpeza (VIDOTTI, 2004). Esses organismos são encontrados em diversos locais, desde que tenham luz e umidade suficientes para sobreviverem e realizarem o processo de fotossíntese, podendo estar em água doce, no mar, em solos e até em simbiose com animais e outras plantas (EL GAMAL, 2010).

Como já se sabe, as algas têm a capacidade de absorver diversas espécies químicas. Entre essas espécies, destacam-se os não-metais, como os halogênios e o enxofre, que estão presentes nos oceanos em diferentes formas (AL-ADILAH, 2022). Os compostos halogenados atuam no funcionamento do metabolismo das algas (KUPPER et al., 2013), enquanto os compostos sulfurados estão presentes nas suas estruturas (BARAHONA et al., 2021). Porém, com o tempo, a decomposição desses organismos resulta na liberação desses elementos para a atmosfera, o que contribui para a degradação da camada de ozônio e, consequentemente, aumenta a incidência de raios ultravioletas no planeta (SINGH, 2019).

Até o momento, a maior parte dos estudos existentes na literatura são voltados à determinação de metais em algas (MESKO et al., 2015), mas há pouco conhecimento sobre as concentrações reais de não-metais. Rondan (2024) desenvolveu um método para a determinação de halogênios e enxofre em algas da Antártica. O método baseia-se em utilizar a cromatografia de íons acoplada à espectrometria de massas (IC-MS) para a determinação desses elementos, uma vez que esta técnica é capaz de quantificar concentrações muito baixas, como no caso dos halogênios e enxofre. Para que se possa utilizar essa técnica, é necessário que a amostra esteja na forma de uma solução. Por isso, o preparo de amostra torna-se uma das etapas mais

importantes da sequência analítica. Nesse sentido, foi utilizada a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), que transforma amostras sólidas, como as algas, em uma solução compatível à técnica de determinação, garantindo que todos os analitos estejam presentes de forma representativa (KRUG, 2019).

O presente trabalho tem como objetivo a aplicação do método proposto por Rondan (2024) para a determinação de cloro e enxofre em algas da costa brasileira, coletadas em duas estações, bem como comparar os resultados publicados na literatura para estes elementos em algas da Antártica, tendo em vista que no continente branco a interação humana é mínima quando comparada à costa brasileira.

## 2. METODOLOGIA

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas na costa brasileira, especificamente no estado do Ceará, em dois períodos: uma parte em junho, durante o inverno, e outra em dezembro, no verão de 2022. Foram selecionadas dez amostras, sendo duas espécies de coleta única e as outras oito, de quatro espécies, com duas coletas cada. Para este estudo, as amostras foram classificadas entre os três principais filos de algas: duas *Chlorophytas*, seis *Rhodophytas* e quatro *Phaeophyceas*.

As algas de coleta única são da espécie *Gracilaria birdiae* e *Hypnea musciformis*, ambas algas vermelhas do filo *Rhodophyta*. As algas com dupla coleta, também do filo *Rhodophyta*, são das espécies *Solieria filiformis* e *Bryothamnion triquetrum*. Já do filo *Phaeophyceae*, foi utilizada a espécie *Sargassum Vulgare* com dupla coleta, e, do filo *Chlorophyta*, a espécie *Ulva lactuca*.

Ao receber as amostras, observou-se a presença de grãos de areia, que têm potencial de contaminar as análises. Por isso, as amostras passaram por um pré-tratamento, realizado em três etapas: lavagem, secagem e moagem. A lavagem consistiu em utilizar 5 mL de água ultrapura para cada 1 g de amostra, deixando-a em molho por 30 s sob agitação manual, procedimento repetido três vezes. O objetivo foi retirar o sal da água do mar, principalmente o cloreto de sódio (NaCl), e outras impurezas que poderiam interferir na posterior determinação dos analitos. A secagem foi feita em estufa a  $50 \pm 5$  °C por aproximadamente 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 feito por combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Inicialmente, foram pesados 500 mg da amostra sobre filmes de polietileno, que foram fechados por aquecimento para a obtenção de invólucros. Os invólucros foram dispostos na base de suportes de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50  $\mu$ L da solução ignitora de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 6 mol L<sup>-1</sup>. Os suportes foram inseridos em frascos de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 150 mmol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram fechados, fixados ao rotor, pressurizados com 20 bar de oxigênio e então o rotor foi inserido no forno de micro-ondas. As amostras foram então submetidas ao seguinte programa de irradiação: 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 25 mL, filtradas e analisadas por cromatografia de íons (IC).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização do pré-tratamento e preparo de todas as amostras de algas da costa brasileira, as soluções foram analisadas por IC. Posteriormente, foram obtidas as concentrações de cloro (Cl) e enxofre (S) nas amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

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

Espécies de algas da costa brasileira	Concentração (g kg <sup>-1</sup> )	
	Cloro	Enxofre
<i>Gracilaria birdiae</i>	33,13 ± 1,80	18,80 ± 0,16
<i>Hypnea musciformis</i>	57,41 ± 1,33	18,97 ± 1,29
<i>Solieria filiformis</i> <sup>1</sup>	11,73 ± 0,25	38,05 ± 2,34
<i>Solieria filiformis</i> <sup>2</sup>	34,44 ± 3,34	16,89 ± 0,74
<i>Bryothamnion triquetrum</i> <sup>1</sup>	67,94 ± 3,05	19,00 ± 0,64
<i>Bryothamnion triquetrum</i> <sup>2</sup>	43,18 ± 0,78	18,97 ± 0,97
<i>Sargassum Vulgare</i> <sup>1</sup>	26,85 ± 1,65	16,13 ± 0,48
<i>Sargassum Vulgare</i> <sup>2</sup>	19,94 ± 0,79	19,07 ± 1,49
<i>Ulva lactuca</i> <sup>1</sup>	30,89 ± 1,90	43,49 ± 3,05
<i>Ulva lactuca</i> <sup>2</sup>	9,66 ± 0,31	19,07 ± 0,26

<sup>1</sup>primeira coleta (06/2022); <sup>2</sup>segunda coleta (12/2022);

Comparando as coletas de junho e dezembro de 2022, as concentrações de Cl diminuíram para *Bryothamnion triquetrum*, *Sargassum vulgare* e *Ulva lactuca*. Apenas a *Solieria filiformis* apresentou aumento. As concentrações de S se mantiveram para *Bryothamnion triquetrum*, enquanto diminuíram para a *Ulva lactuca* e *Solieria filiformis*, mas aumentaram para a *Sargassum vulgare*. As variações nas concentrações entre as duas coletas não seguiram um padrão, com isso não é possível determinar com exatidão as causas dessas flutuações, que podem estar relacionadas à espécie ou ao local de coleta.

Poucos estudos na literatura quantificam Cl e S em algas. Os trabalhos disponíveis envolvem algas comestíveis do Brasil e dos Estados Unidos da América (COELHO, 2017), além de algas de diferentes espécies, anos e locais de coleta do continente antártico (RONDAN, 2024; SIMSEN, 2023). Assim, os resultados deste estudo foram comparados com os obtidos nos trabalhos mencionados.

As concentrações de Cl foram bem elevadas quando comparadas a resultados de outros trabalhos, isso se deve provavelmente a maior interação humana com a costa brasileira, quando comparado ao continente antártico. Os resultados de S são condizentes com os reportados em literatura, com concentrações elevadas, o que já era esperado levando em conta que o enxofre está presente na composição das algas. As algas vermelhas do filo *Rhodophyta* analisadas neste trabalho, possuem elevada concentração de Cl, variando de 11 a 68 g kg<sup>-1</sup>, e de S são consistentes com as publicadas na literatura, que apresentam concentrações de 0,025 a 1,8 g kg<sup>-1</sup> para Cl e de 11 a 56 g kg<sup>-1</sup> de S (RONDAN, 2024; SIMSEN, 2023).

A alga parda do filo *Phaeophyceas*, *Sargassum Vulgare*, também apresentou elevadas concentrações de Cl, enquanto as de S estão dentro da faixa esperada em comparação com a literatura, que varia de 0,8 a 16 g kg<sup>-1</sup> de Cl e de 2 a 36 g kg<sup>-1</sup> de S (COELHO, 2017; RONDAN, 2024; SIMSEN, 2023). Já a alga verde do filo *Chlorophyta*, *Ulva lactuca*, teve elevada concentração de Cl, enquanto os as de S estão condizentes com outros estudos, que variam de 0,08 a 0,15 g kg<sup>-1</sup> de Cl e de 18 a 60 g kg<sup>-1</sup> de S (SIMSEN, 2023).

#### 4. CONCLUSÕES

Com esse trabalho, foram obtidos resultados de cloro e enxofre para algas coletadas em duas épocas distintas na costa brasileira, em espécies diversas e pertencentes a três diferentes filos. Com isso, pôde-se fazer uma comparação entre as duas coletas e identificar variações nas concentrações desses elementos em estações com

características diferentes. Além disso, também foi possível realizar uma comparação com resultados já existentes na literatura para macroalgas destes filos, porém de diferentes espécies e oriundas do continente antártico ou utilizadas na alimentação. Com isso, conclui-se que o método utilizado foi adequado para quantificar cloro e enxofre nas macroalgas. A determinação desses elementos nos organismos marinhos é fundamental para ampliar a gama de parâmetros que auxiliam no monitoramento ambiental, principalmente da costa do Ceará que é um dos maiores e mais importantes litorais do nosso país. Todavia, não é possível fazer uma comparação mais aprofundada pelo fato de ainda não existirem outros resultados para as mesmas regiões e espécies, além de diferenças nos métodos de coleta. Por fim, cabe mencionar que este estudo faz parte de um projeto de pesquisa em parceria com a Universidade Federal do Ceará (UFC) e será continuado a fim de determinar as concentrações dos outros halogênios (flúor, bromo e iodo) nessas mesmas algas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GABRIELLI, A. Poluição Marinha. **National Geographic**, 2024. Disponível em: <https://education.nationalgeographic.org/resource/marine-pollution/>
- VIDOTTI, E. C; ROLLEMBERG, M. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à biorremediação e à química analítica. **Química Nova**, Maringá, PR. Vol. 27, No. 1, 139-145, 2004.
- EL GAMAL, A. A. Biological importance of marine algae. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 18, n. 1, p. 1-25, 2010.
- AL-ADILAH, H. et al. Halogens in Seaweed: Biological and Environmental Significance. **Phycology**, 2, n. 1, 2022.
- 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.
- 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 ICPMS. **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, 2v. 2019.
- RONDAN, F. S. New strategy for single analysis of Antarctic seaweed for halogen and sulfur determination. **Microchemical Journal**, v. 199, p. 110027, 2024.
- SIMSEM, A. L. **Determinação de cloro e enxofre em diferentes espécies de macroalgas da Antártica**. Anais XXXIII Congresso de Iniciação Científica, Pelotas, nov. 2023. Acessado em 03 set. 2024. Online. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/cic/anais/anais-2023/>.
- COELHO, G. S. J. Determinação de Cl e S em Algas Marinhas Comestíveis por Cromatografia de Íons após Decomposição por Combustão Iniciada por Micro-ondas. **Revista virtual de química**, v.9, n.2, p. 492 - 501, 2017.