

MERCÚRIO TOTAL EM ALGAS DA ANTÁRTICA, UMA COMPARAÇÃO ENTRE PONTOS DE COLETA E MAPA ILUSTRATIVO

ALINE LUIZA SIMSEN¹; JULIA MACIEL OUTEIRO²; JULIANA NICHES FARINHA³
FILIPE SOARES RONDAN⁴; MÁRCIA FOSTER MESKO⁵.

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

²Universidade Federal de Pelotas - juliamouteiro@gmail.com

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -
farinhajuliana1@gmail.com

⁴Universidade Federal do Rio Grande – fsrondan@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um elemento químico de alta toxicidade e está presente na terra, água e ar, sendo uma grande preocupação ambiental. Esse elemento pode ocorrer de forma natural ou por contaminação decorrente de atividades antropogênicas, como a queima de carvão mineral, o garimpo ilegal e o descarte inadequado (Lacerda, 2008). Diversas pesquisas sobre sua bioacumulação na cadeia alimentar vêm sendo realizadas, principalmente relacionadas ao consumo de pescados, alertando para a contaminação de rios e oceanos (Kütter, 2015). Entretanto, pouco se sabe sobre a determinação em outros organismos marinhos, como as algas. Existem também resultados apontando a contaminação de Hg até mesmo no Continente Antártico (Férrandez-Martínez, 2015) e esses dados são alarmantes, levando em conta que o continente é utilizado apenas para fins de pesquisa sem ter qualquer outro tipo de atividade antropogênica, conforme estabelecido pelo Tratado Antártico, assinado por diversos países em 1959 (Lamus, 2012). Nesse sentido, vale ressaltar que diversas espécies de algas marinhas estão presentes na Antártica, podendo ser utilizadas como bioindicadores da qualidade da água, visto que possuem características de biorremediação (Rossato, 2021), pois conseguem absorver contaminantes presentes nos oceanos.

A determinação de Hg é um desafio, devido a algumas dificuldades, como a baixa concentração nas amostras, o que exige o uso de equipamentos com alta sensibilidade. Além disso, o Hg é volátil, o que pode resultar na perda do elemento durante processos de preparo da amostra que envolvam elevadas temperaturas. Em geral, a determinação desse elemento requer várias etapas, dependendo da técnica escolhida, como o pré-tratamento, a liberação do analito da matriz, a quantificação, entre outras (Provete, 2021).

Algumas técnicas utilizadas para a quantificação do Hg envolvem princípios colorimétricos ou espectrométricos, como de absorção e fluorescência atômica, frequentemente acopladas a sistemas com plasma e também por métodos cromatográficos, como a cromatografia líquida e gasosa (Suvarapu, 2013). Entretanto, para ser possível a utilização dessas técnicas, além da derivatização necessária para a introdução do vapor de Hg no equipamento, é necessário empregar métodos de preparo de amostras, como, por exemplo, as decomposições ácidas. Esse procedimento implica maior geração de resíduos, maior tempo de análise, maior probabilidade da ocorrência de erros e perdas de analito. Em contrapartida, a determinação de Hg pode ser realizada por meio de análise direta, utilizando um analisador direto de mercúrio (DMA – *Direct Mercury Analyzer*), o qual utiliza a espectrometria de absorção atômica por amalgamação com decomposição térmica (TDA/AAS), apresentando elevada eficiência e praticidade por permitir a

quantificação do Hg total em amostras diversas (Férrandez-Martínez, 2015; Moura, 2023).

Dessa forma, o presente estudo buscou determinar a concentração de Hg total em amostras de macroalgas da Antártica, abrangendo diferentes espécies e locais de coleta. Posteriormente, os resultados foram compilados e organizados em um mapa com as diferentes concentrações, possibilitando uma melhor compreensão do ciclo desse elemento no território antártico.

2. METODOLOGIA

As amostras de algas marinhas utilizadas neste estudo foram coletadas nas ilhas Shetland do Sul, na Antártica, nos anos de 2017 e 2018. Foram escolhidas para a aplicação do método algas de diversas espécies e de diferentes pontos de coletas, dando enfoque em algas provenientes da Ilha Deception, localizada em uma bacia vulcânica ativa.

As amostras foram secas em estufa a 50 °C por 24 h, homogeneizadas por moagem em moinho de facas para obtenção de partículas uniformes e, posteriormente armazenadas em frascos de polipropileno para posterior análise. Para cada amostra, foram pesados 100 mg em triplicata, utilizando barquetas de níquel específicas para análises de sólidos. As concentrações de mercúrio foram determinadas utilizando o método EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) 7473 em um Analisador Direto de Mercúrio (DMA-80 evo).

O equipamento DMA-80 evo realiza a quantificação do Hg total, em comprimento de onda de 253,7 nm, utilizando uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação e três células de absorção com diferentes comprimentos ópticos (longo, médio e curto). A análise inicia-se pela decomposição térmica sob fluxo de oxigênio; em seguida, todo o mercúrio e os resíduos da combustão fluem para a seção do catalisador, onde as interferências são removidas e as espécies de mercúrio são reduzidas para mercúrio elementar (Hg⁰). O Hg⁰ é então aprisionado em um amalgamador de ouro e posteriormente liberado em várias células de medição posicionadas ao longo do caminho óptico do espectrofotômetro (Moura, 2023).

Os resultados obtidos para Hg nessas algas foram utilizados para a montagem de um mapa das ilhas Shetland do Sul. Além disso, foi feita uma comparação entre algas coletadas em Deception e outras ilhas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar o pré-tratamento de todas as amostras de algas selecionadas com os processos de lavagem, secagem e moagem, todas elas foram analisadas utilizando o DMA pela técnica de TDA/AAS para a quantificação de Hg total. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

A partir dos resultados, pode-se observar que as algas coletadas em Deception apresentaram concentrações de Hg superiores às das amostras provenientes de outros pontos de coleta. Além disso, quando se compara as mesmas espécies de algas coletadas em locais diferentes, pode-se observar diferenças nas concentrações de Hg. Como exemplo, a espécie *Adenocystis utricularis* apresentou $15,2 \pm 0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg quando coletada na Ilha Deception, $9,40 \pm 0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ na Ilha Livingston e $6,39 \pm 0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ na Ilha Rei George, esta última mais distante.

O mesmo padrão não foi observado para a espécie *Palmaria decipiens*. Quando coletada na Ilha Deception, apresentou concentração de $14,7 \pm 0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg; na Ilha Snow, $8,86 \pm 0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$; em Half Moon, $9,20 \pm 0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$; em Greenwich, $5,38 \pm 0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$; e na Ilha Rei George $8,59 \pm 0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os pontos de coleta estão organizados em ordem decrescente de proximidade em relação a Deception, mas não seguem o mesmo padrão observado para a outra espécie

Tabela 1. Concentração de Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em algas da Antártica, coletadas em diferentes locais (média \pm desvio padrão, n=3).

Espécies de alga (ponto de coleta)	Hg total
<i>Adenocystis utricularis</i> (Deception)	$15,2 \pm 0,1$
<i>Kallymenia antarctica</i> (Deception)	$21,8 \pm 0,2$
<i>Notophycus fimbriatus</i> (Deception)	$17,1 \pm 0,4$
<i>Palmaria decipiens</i> (Deception)	$14,7 \pm 0,6$
<i>Spongomorpha arcta</i> (Deception)	$16,8 \pm 0,7$
<i>Adenocystis utricularis</i> (Rei George)	$6,39 \pm 0,5$
<i>Adenocystis utricularis</i> (Livingston)	$9,40 \pm 0,6$
<i>Palmaria decipiens</i> (Snow)	$8,86 \pm 0,4$
<i>Palmaria decipiens</i> (Half Moon)	$9,20 \pm 0,5$
<i>Palmaria decipiens</i> (Greenwich)	$5,38 \pm 0,3$
<i>Palmaria decipiens</i> (Rei george)	$8,59 \pm 0,5$

Com base nesses resultados, foi elaborado um mapa ilustrativo com as concentrações de Hg nas ilhas Shetland do Sul. Esse é apresentado na Figura 1 para melhor entendimento do trabalho.



Figura 1. Mapa ilustrativo das ilhas Shetland do Sul, identificando as concentrações de Hg encontradas em algas de cada ilha.

4. CONCLUSÕES

Nesse estudo, as concentrações de Hg total foram determinadas em diferentes espécies de algas coletadas na Antártica, abrangendo distintos locais de coleta. A partir desses dados, foi possível comparar as concentrações das algas coletadas em Deception com as mesmas espécies coletadas em outras ilhas.

Em Deception, esperava-se encontrar concentrações mais elevadas de Hg, em razão da presença de um vulcão ativo, responsável pela liberação natural de sulfeto de mercúrio (HgS). Isso foi observado a partir destes resultados, porém as concentrações de Hg não seguem um padrão uniforme, variando de acordo com a espécie analisada.

Por fim, foi possível também montar um mapa ilustrativo das concentrações de Hg nas Ilhas Shetland do Sul, contribuindo para uma melhor compreensão espacial dos dados. Como continuidade deste trabalho, serão analisadas outras espécies de algas, a fim de ampliar o entendimento sobre a distribuição deste elemento no território antártico, bem como será realizada a análises das espécies de Hg presentes nas algas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; LARIOS, R.; HIGUERAS, P.; OYARZUN, R.; ESBRI, J. M.; MORENO-GRACIA, L. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. **Plant and Soil**, v. 377, n. 1-2, p. 379-388, 2014.
- KÜTTER, Vinicius Tavares; KÜTTER, Mateus Tavares; SILVA-FILHO, Emmanoel Vieira; MARQUES, Eduardo Duarte; GOMES, Olga Venimar de Oliveira; MIRLEAN, Nicolai. Mercury bioaccumulation in fishes of a paddy field in Southern of Brazil. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 27, n. 2, p. 191-201, 2015.
- LACERDA, Luiz Drude de; MALM, Olaf. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.
- Moura, Y. L. M. de. **Quantificação de mercúrio em algas marinhas do estado do Ceará por análise direta: uma comparação sazonal**. 2023. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.
- PROVETE, Carolina Scocco. **Comparação entre técnicas de espectrometria atômica para determinação de mercúrio em sedimento marinho**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Vitória, 2021.
- ROSSATO, Aline; OLIVEIRA, Pâmella Schramm; SAGRILLO, Michele Rorato. Microalgas como aditivos de descontaminação de ambientes aquáticos: uma revisão. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, v. 22, n. 2, p. 25–37, 2021.
- SUVARAPU, Lakshmi Narayana; SEO, Young-Kyo; BAEK, Sung-Ok. Speciation and determination of mercury by various analytical techniques. **Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 3, p. 225–245, 2013.
- VILLAMIZAR LAMUS, Fernando. Tratado Antártico y mecanismos de protección del territorio antártico. International Law: **Revista Colombiana de Derecho Internacional**, n. 21, p. 283-308, 2012.