

Determinação de mercúrio em matrizes aquosas utilizando um reator de baixo custo via geração de vapor a frio por espectrometria atômica

Larissa Meneghin Michilini¹, Carolina Rosai Mendes¹, Guilherme Dilarri¹ e Amarildo Otavio Martins^{2*}

¹Graduandos da Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias, campus de Araras/SP;

²Professor Adjunto do Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, da Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias, campus de Araras/SP; *e-mail (autor para correspondência): amarildo.martins@pq.cnpq.br

RESUMO

O trabalho visou à determinação de mercúrio via geração de vapor a frio (CV AAS) utilizando um reator de baixo custo, Borbulhador Impinger Greenburg-Smith (BIGS), as análises para a determinação de mercúrio em meio aquoso a níveis ultra-traços, sem a necessidade da aquisição de equipamentos comerciais específicos. Além das análises de determinação do mercúrio foram feitos também testes de adição e recuperação de 3,0; 9,0 e 18,0 µg/L de mercúrio em amostras aquosas de represas utilizadas como fonte de irrigação na produção de cana-de-açúcar. Os resultados mostraram que a metodologia proporcionou determinações de mercúrio a níveis ultra-traços em águas de represas com limites de quantificação de 1,0 µg/L calculado 10 vezes com relação ao limite de detecção. As curvas de calibração apresentaram linearidades de 1,0 a 100 µg/L. A recuperação de mercúrio apresentou resultados satisfatórios, apresentando recuperações próximas a 90% com e sem preparação de amostra.

Palavras-chave: Absorção atômica, águas superficiais, ultra-traços.

ABSTRACT

The paper proposes the determination of mercury by cold vapor generation (CV AAS), using a low cost reactor Bubbler Greenburg-Smith Impinger (BIGS), the analysis for determination of mercury ultra-trace level is applied without the need to the specific commercial equipment to determination of mercury. Besides the determination of mercury, were made analysis with addition and recovery of 3,0; 9,0 and 18,0 µg/L of mercury in aqueous sample from water of reservoirs used as a source of irrigation in sugarcane production. The results showed that the method resulted determinations of mercury ultra-trace levels in water of reservoirs with quantification limits of 1,0 µg/L calculated 10 times with respect to the detection limit. The calibration curves showed linearity from 1,0 to 100 µg/L. The recovery of mercury showed satisfactory results, with recoveries close to 90%, with and without sample preparation.

Keywords: Atomic absorption, natural water, ultra-trace.

INTRODUÇÃO

Apesar dos grandes avanços voltados ao tratamento de resíduos industriais, o acúmulo dos mesmos em matrizes aquosas é proporcional ao desenvolvimento industrial, o que causa impactos negativos nos corpos hídricos receptores e solos.

O mercúrio (Hg) é considerado um elemento altamente tóxico devido seu caráter bioacumulativo e persistente no ambiente. Compostos de mercúrio inorgânicos e orgânicos são gerados em diferentes atividades industriais, principalmente farmacêuticas, papel e celulose, eletroquímica e indústrias praguicidas (Mishra et al., 2005).

A mobilidade e reatividade do Hg no meio ambiente dependem da forma em que ele se encontra, podendo apresentar três estados de oxidação: mercúrio elementar (Hg^0), íon mercurioso (Hg^{1+} ou Hg_2^{2+}) e íon mercúrico (Hg^{2+}). Em sistemas aquosos contaminados pelo mercúrio, parte deste é volatilizada para a atmosfera e através das chuvas, retorna para os sistemas aquosos e terrestres, o que amplia a dimensão da contaminação no meio ambiente (Junior, 2010).

Compostos de mercúrio potencialmente tóxicos estão distribuídos no ambiente basicamente como dimetilmercúrio e caracterizados como espécies reativas devido a sua toxicidade e biodisponibilidade ou como espécies pouco reativas, como por exemplo, o HgS e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ devido a complexação (Guedes, 2009).

No Brasil, o uso do mercúrio vem sendo controlado em diversos âmbitos, através do Ministério do Meio Ambiente (MMA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), sendo determinado pelos principais órgãos de controle nacional (Anvisa, Conama e Cetesb) com relação aos níveis máximos toleráveis de Hg presente nos diversos tipos de amostras. Desta forma torna-se imprescindível a determinação de Hg em amostras ambientais devido ao grau de toxicidade que este metal apresenta bem como o desenvolvimento de novas metodologias, sendo necessária a caracterização e o monitoramento

de águas naturais superficiais cujo uso é voltado a atender diversos setores.

Neste contexto, diferentes técnicas de análises são propostas, a fim de determinar e quantificar compostos de Hg, como o método de absorção atômica por vapor a frio descrita inicialmente por Poluektov et al. (1963), o método colorimétrico de Chilov (1975), a análise por ativação com nêutrons de Canela (1996) e o método por espectrometria de fluorescência atômica de Turro (1991), sendo essas as principais técnicas utilizadas na determinação de Hg.

O método de espectrometria de absorção atômica por vapor a frio (CV AAS) possui um limite de detecção a níveis ultra-traços ($\mu\text{g/L}$) (Micaroni et al., 2000; Windmoller et al., 2007; Shuvaeva et al., 2008; Varejão et al., 2009). Entretanto, para a aplicação desta técnica é necessário o uso de sistemas FIAS[®] (Flow Injection Atomic Spectrometry), o que encarece a análise devido o custo elevado do equipamento.

Desta forma o trabalho visou à determinação de Hg por geração de vapor a frio utilizando um reator alternativo de baixo custo, um Borbulhador Impinger Greenburg-Smith (BIGS), cuja despesa total do sistema fora de R\$ 200,00 (duzentos reais), possibilitando aos laboratórios aplicarem o método de análise na determinação de Hg em meio aquoso, sem a necessidade da aquisição de equipamentos comerciais específicos de custos elevados.

MATERIAL E MÉTODOS

Equipamentos

As análises foram realizadas com o auxílio de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo 5000, conectado a um computador para análises dos sinais transientes. Os dados gerados foram plotados em um software Origin 6.0, para a obtenção de parâmetros estatísticos como coeficiente de correlação relativa, inclinação das curvas de calibração e desvio padrão. Portanto, parâmetros como faixa de trabalho, linearidade, limite de detecção, sensibilidade, limite de quantificação e recuperação, foram avaliados.

Frasco Borbulhador Impinger Greenburg-Smith

A determinação de mercúrio por geração de vapor a frio foi feita utilizando um reator de baixo custo, Borbulhador Impinger Greenburg-Smith (BIGS), comumente usado para coleta de amostras de ar em toxicologia ambiental. A Figura 1 apresenta um BIGS, fabricado sob encomenda, com volume máximo de 30 mL com 15 cm com relação à altura.

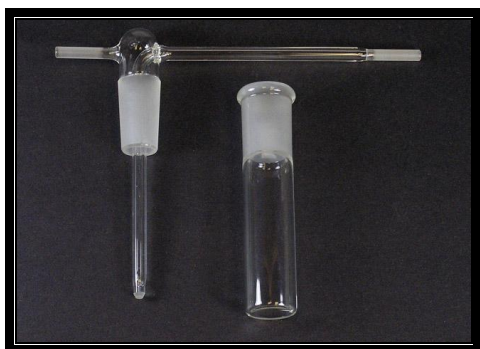


Figura 1. Borbulhador Impinger Greenburg-Smith (BIGS).

O BIGS foi acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica, como mostrado na Figura 2, utilizando mangueiras de silicone. Uma cela de quartzo foi posicionada no caminho óptico em forno de geração de hidretos para que fosse feito o ajuste fino com relação ao feixe da lâmpada de cátodo de Hg.



Figura 2. Espectrofotômetro de Absorção Atômica - BIGS acoplado a cela de quartzo fixada a um forno de geração de hidretos utilizado como suporte no caminho óptico.

Para que não houvesse perda do analito, as mangueiras de silicone foram reduzidas ao menor tamanho, aproximadamente 16,5 cm com relação à cela de leitura e o reator BIGS. O fluxo de ar carreador do mercúrio reduzido no reator BIGS foi

ajustado com borbulhamento lento para que não ocorresse perda nas paredes, assim o mercúrio reduzido seguiu à cela de quartzo com caminho óptico de 12 cm.

Os sinais transientes foram monitorados, como mostrado na Figura 3, logo após a reação química da redução do Hg segundo a altura e área de pico, que se mostrou mais reprodutível, portanto com menor desvio padrão utilizado para as otimizações posteriores.

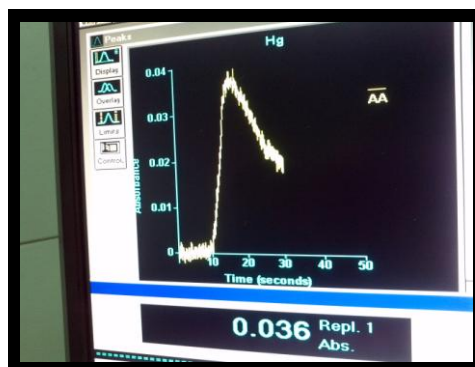


Figura 3. Sinais transientes gerados pelo reator BIGS, as leituras de absorvância foram feitas com relação à altura de pico.

Quantificação do Hg

Para a obtenção da curva de calibração, adiciona-se ao BIGS um volume de 10 mL para as concentrações dos padrões e amostras ambientais. As curvas analíticas foram feitas com valores de 1,0 µg/L a 100 µg/L no sistema BIGS dentro da faixa de detecção imposta pela portaria Conama 518 (2004) com recomendações sobre as condições de potabilidade envolvendo a concentração de mercúrio em água.

Em seguida adicionou-se 1 mL de uma solução de cloreto estanhoso (SnCl_2) a 20% m/V em ácido clorídrico (HCl) a 50%. Logo em seguida fechou-se o reator e ligou-se a bomba de ar comprimido em uma atmosfera não turbulenta na solução. O mercúrio reduzido foi conduzido pelo ar comprimido até a célula de quartzo localizada no forno de geração de hidretos posicionado segundo o feixe de luz da lâmpada de cátodo de Hg. As análises foram feitas com altura de pico, durante um tempo de leitura de 25 segundos.

Análise e recuperação de Hg em matrizes aquosas agrícolas

Foram feitos testes de adição e recuperação de Hg em uma matriz aquosa utilizada como fonte de irrigação para a produção da cana-de-açúcar, objetivando avaliar o efeito de matriz em função do grau de recuperação de Hg adicionado. Para tanto foram feitas adições de Hg dentro do limite da curva de calibração em amostras de águas superficiais da represa, localizada na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus Araras.

Com o objetivo de aumentar a eficiência de recuperação foi feita a preparação e abertura de amostra por via úmida em meio ácido nítrico diluído em chapa de aquecimento (Melo e Silva, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reator BIGS apresentou fácil manipulação na montagem acoplada ao espectrofotômetro, as mangueiras de silicone utilizadas neste trabalho apresentaram melhores resultados quando comparadas com as mangueiras de polipropileno, devido à maleabilidade, o que facilita a manipulação do borbulhador sem retirar do caminho óptico a cela de quartzo durante as lavagens de vidraria, e inertes as condições experimentais.

O BIGS apresentou a formação de micro bolhas que agiram como um sistema de agitação controlado, o que aumentou a velocidade de reação. Isso ocorreu devido à formação porosa do vidro na extremidade de contato com a solução no borbulhador. A velocidade em um processo analítico é de fundamental importância, demonstrando a eficiência da técnica na análise (Sladek e Gustin, 2003).

O sinal de análise apresentou picos transientes como leitura, caracterizando um sinal bem acentuado, possibilitando analisar na forma de altura de pico, com valores reprodutíveis e desvio padrão baixo.

A técnica proporcionou determinações de mercúrio a níveis ultra-traços em água com limites de quantificação de 1,0 µg/L. A curva de calibração confeccionada apresentou uma sensibilidade analítica calculada segundo a inclinação da curva de 0,01105 e

um coeficiente de correlação relativa de 0,9996, como é mostrado na Figura 4 e Tabela 1.

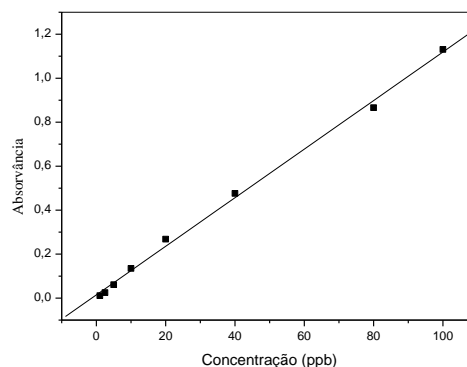


Figura 4. Curva de calibração Perkin-Elmer, SnCl₂ 20% em HCl 50% no sistema de geração de vapor a frio, utilizando o reator BIGS.

Tabela 1. Primeira curva de calibração no sistema de geração de hidretos acoplado ao espectrofotômetro modelo Perkin-Elmer 5000 utilizando o reator BIGS.

| Pontos da curva | Concentração Hg µg/L | Absorvância Altura de pico |
|-----------------|----------------------|----------------------------|
| 1 | 1,0 | 0,011 |
| 2 | 2,5 | 0,025 |
| 3 | 5,0 | 0,061 |
| 4 | 10 | 0,135 |
| 5 | 20 | 0,268 |
| 6 | 40 | 0,476 |
| 7 | 80 | 0,866 |
| 8 | 100 | 1,131 |

Após considerar a faixa de calibração procedeu-se o estudo para verificar a reprodutibilidade do método. A Tabela 2 mostra os valores da faixa da curva de calibração.

Tabela 2. Estudo de reprodutibilidade da curva de calibração.

| Pontos µg/L | 1ª Leitura Absorbância | 2ª Leitura Absorbância | 3ª Leitura Absorbância | Média Absorbância |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|
| 1,25 | 0,022 | 0,020 | 0,023 | 0,022 |
| 2,5 | 0,044 | 0,043 | 0,046 | 0,044 |
| 5,0 | 0,080 | 0,088 | 0,080 | 0,084 |
| 10,0 | 0,160 | 0,161 | 0,167 | 0,163 |
| 20,0 | 0,320 | 0,316 | 0,319 | 0,318 |
| 40,0 | 0,549 | 0,530 | 0,540 | 0,540 |

Ao analisar as curvas de calibração semanalmente foi possível observar que as inclinações das curvas mantiveram-se constantes, apresentando resultados reprodutíveis e que a sensibilidade do

método é mantida ao longo das análises. O coeficiente de correlação relativa da curva de menor similaridade era de 0,9976, possuindo uma diferença de apenas $2,0 \times 10^{-3}$ em relação às demais. Uma técnica aplicável se caracteriza como sendo uma técnica precisa, robusta e sensível, sendo capaz de realizar determinações exatas á níveis analíticos (Sladek e Gustin, 2003; Bollen et al., 2008; Pereira et al., 2011; Cass e Barreiro, 2011).

Para as análises das águas superficiais da represa da UFSCar-Araras, foram feitas adições e recuperações do Hg em amostras aquosas previamente coletadas segundo a metodologia da Cetesb (1994) e acondicionadas sob-refrigeração. Foram adicionadas alíquotas das amostras coletadas cuja concentração final era respectivamente 3,0; 9,0 e 18,0 $\mu\text{g/L}$, obteve-se o seguinte resultado segundo o percentual de recuperação e reprodutibilidade ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3. Teste de adição e recuperação na amostra de água da represa.

| Adição Hg | 1ª | 2ª | 3ª | Leituras | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------------|-------------|
| | | | | Absorvância | Recuperação |
| $\mu\text{g/L}$ | | | | Absorvância | Recuperação |
| 3,0 | 0,052 | 0,050 | 0,053 | 0,052 | 75 |
| 9,0 | 0,149 | 0,146 | 0,142 | 0,146 | 95 |
| 18,0 | 0,272 | 0,269 | 0,275 | 0,272 | 95 |

É possível observar que para valores intermediários da curva de calibração a recuperação é próxima de 95%, no entanto para valores de adição e recuperação em torno de 3,0 $\mu\text{g/L}$ houve uma recuperação de 75%. Isto significa que a matriz influencia na recuperação, devido às partículas interferentes. Foram feitas determinação da turbidez nas águas superficiais, cujo valor foi de 20 NTU, portanto a presença de partículas em suspensão influenciam a recuperação a baixas concentrações.

Os estudos de abertura e preparação da amostra para que o Hg pudesse ser recuperado apresentou resultados satisfatórios, sendo recuperado um numero próximo á 100% para as amostras 6 $\mu\text{g/L}$ e 20,0 $\mu\text{g/L}$, demonstrando uma recuperação superior á recuperação do Hg sem a preparação e abertura de amostra, como é mostrado na Tabela 4.

As amostras de 3,0 $\mu\text{g/L}$ apresentaram uma recuperação de 90%, sendo 15% a mais do que as amostras sem preparação e abertura. Isto demonstra que uma simples abertura por via úmida minimiza de forma relevante a

diferença da matriz analisada, permitindo uma recuperação eficaz de Hg.

Tabela 4. Teste de adição e recuperação na amostra de água da represa.

| Hg ($\mu\text{g/L}$) | Recuperação (%) |
|------------------------|-----------------|
| 3,0 | 90 % |
| 6,0 | 97 % |
| 20,0 | 98% |

CONCLUSÕES

O método de análise e determinação de mercúrio por vapor a frio utilizando o BIGS, possibilita aplicar a técnica a níveis ultra-traços em amostras aquosas com baixo custo operacional. A extremidade de contato do BIGS, composta por vidro sinterizado poroso, forma micro bolhas que controla a agitação e aumentam a velocidade de reação permitindo assim uma ótima reprodutibilidade no processo analítico.

A determinação utilizando a técnica de geração de vapor a frio, possui limites de quantificação relativamente baixos, portanto é possível determinar concentrações na ordem de partes por bilhão ($\mu\text{g/L}$), o que confere a técnica uma ótima sensibilidade e seletividade já que somente o mercúrio reduzido no borbulhador é deslocado para a cela de quartzo no caminho óptico.

O equipamento alternativo proposto juntamente com o método, atende os resultados de quantificação permitidos em águas de irrigação segundo a legislação Conama 357 (2005), confirmando assim a sua aplicabilidade nos diferentes setores. Sendo assim, viável quanto ao custo benefício, reprodutibilidade e sensibilidade a níveis ultra-traços em matrizes aquosas superficiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, com relação à bolsa de iniciação (PIBIT) da aluna Larissa Meneghin Michilini.

REFERÊNCIAS

Bollen, A.; Wenke, A.; Biester, H. 2008. Mercury speciation analyses in HgCl_2 : Contaminated soils and groundwater – Implications for risk assessment and remediation strategies. *Water Research*. 42: 91-100.

- Canela, M.C.; Jardim, W.F.; Rohwedder, J.R.R. 1996. Automatic determination of Mercury in: Sample of interst. *Journal of Automatic Chemistry*. 18 (6): 193-198.
- Cass, Q.B.; Barreiro, J.C. 2011. Os avanços tecnológicos na química analítica: Sucessos e desafios. *Ciência e Cultura*. 63 (1): 37-40.
- Cetesb. 1994. Norma técnica determinação de metais por espectrometria de absorção atômica-Método de ensaio. São Paulo-SP, Brasil, 12. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 21 set. 2014.
- Chilov, S. 1975. Determination of small amounts of Mercury. *Talanta*. 22 (3): 205-232.
- Conama. 2004. Portaria 518/GM em 25 de Março de 2004. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 21 set. 2014.
- Conama. 2005. Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 21 set. 2014.
- Guedes, N.C.C. 2009. Protocolo de avaliação do Mercúrio potencialmente tóxico em águas naturais. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP: Brasil.
- Junior, W.A.D. 2010. Especificação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de descoberto, minas gerais. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte-MG: Brasil.
- Melo, L.C.A.; Silva, C.A. 2008. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. *Química Nova*. 31 (3): 556-561.
- Micaroni, R.C.C.M.; Bueno, M.I.M.S.; Jardim, W.F. 2000. Compostos de mercúrio, revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*. 23(4): 487-495.
- Mishra, S.; Tripathi, R.M.; Bhalke, S.; Shukla, W.K.; Puranik, V.D. 2005. Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 551: 192-198.
- Pereira, A.V.; Garabeli, A.A.; Schunemann, G.D. 2011. Determinação da constante de dissociação (Ka) do captopril e da nimesulida – Experimento de química analítica para o curso de farmácia. *Química Nova*. 34 (9): 1656-1660.
- Poluektov, N.S.; Vikun, R.A.; Zelyukova, Y.V. 1963. Determination of milligram amounts of phase. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 19: 937-942.
- Sladek, C.; Gustin, M.S.C. 2003. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry*. 18: 567-576.
- Shuvaeva, O.V., Gustaytis, M.A., Anoshin, G.N. 2008. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Analytica Chimica Acta*. 621: 148-154.
- Turro, N.J. 1991. *Modern Molecular Photochemistry*. Sausalito-CA, USA, 628.
- Varejão, E.V.V.; Bellato, C.R.; Fontes, M.P.F. 2009. Mercury fractionation in stream sediments from the Quadrilátero Ferrífero gold mining region, Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*. 157: 125-135.
- Windmoller, C.C.; Santos, R.C.; Athayde, M.; Palmieri, H.E.L. 2007. Distribuição e especificação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). *Química Nova*. 30 (5): 1088-1094.