

## ESTUDOS PARA DETERMINAÇÃO DE Hg EM GLICERINA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA APÓS GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR FRIO

**LISBOA, Meibel Teixeira<sup>1</sup>; CLASEN, Caroline Dutra<sup>1</sup>; RIBEIRO, Anderson Schwingel<sup>2</sup>; VIEIRA, Mariana<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui) - meibellisboa@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui) - maryanavieira@hotmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Dentre as características físico-químicas da glicerina, destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, não tóxico, solúvel em água e álcool em todas as proporções. A glicerina pura (grau farmacêutico) é uma substância com grande variedade de aplicações. Na indústria de alimentos ela é utilizada como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, amaciantes, emulsificantes e umectantes. Como produto farmacêutico, sua aplicação se deve à sua alta viscosidade, o que permite, por exemplo, sua utilização em xaropes e cremes. Por outro lado, a glicerina é o principal co-produto do processo de transesterificação do biodiesel e apresenta impurezas orgânicas e inorgânicas que são provenientes dos reagentes e catalisadores utilizados no processo, que podem ser incorporados por meio da água utilizada na produção dos mesmos, ou pode estar presente diretamente na matéria prima utilizada na produção dos biocombustíveis. Assim, estas impurezas podem inviabilizar o uso da glicerina na indústria de cosméticos, farmacêuticas e de alimentos na forma bruta em que se encontra após processo (ARRUDA, 2007; BEATRIZ, 2011).

O mercúrio (Hg) é um elemento altamente tóxico e pode ser encontrado no meio ambiente, seja por meio de emissões de forma natural ou por ações antropogênicas. Com isso, é evidente que o ser humano pode ser exposto a esse elemento, o qual mesmo em concentrações baixas pode causar diversos efeitos deletérios à saúde humana (BERNHOF, 2012). Por conta disso, é necessário o emprego de métodos analíticos confiáveis que permitam monitorar esses contaminantes e possa garantir a qualidade tanto da glicerina de grau farmacêutico como daquela obtida no processo de produção do biodiesel, orientando o uso e/ou consumo ideal para cada uma, tendo em vista que ainda não foi relatado na literatura procedimentos para determinação de elementos tóxicos como o Hg neste tipo de amostra, pois o Hg é difícil de ser determinado devido tanto a complexidade dessas matrizes, como a alta volatilidade do Hg que pode acarretar em graves perdas durante as análises.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e validação de uma metodologia simples e rápida para determinação de Hg em amostras de glicerina. As amostras de glicerina foram preparadas por uma simples diluição com ácido fórmico e as determinações foram realizadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica após geração fotoquímica de vapor frio (*photo-CV-AAS*).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Todas as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica modelo AA-6300 (Shimadzu, Japão). Para o reator fotoquímico, uma lâmpada ultravioleta (UV) com baixa pressão de vapor de Hg foi usada e o caminho pelo qual as soluções passaram para serem irradiadas foi construído usando tubos de quartzo envolvendo a lâmpada. As soluções foram transportadas para o reator fotoquímico através de uma bomba peristáltica e a vazão do fluxo de gás foi controlada através de um fluxômetro. As amostras de glicerina utilizadas para o desenvolvimento e avaliação do método proposto foram gliceras comerciais de grau farmacêutico, com diferentes graus de pureza: Glicerina 1 (99,5 %) e Glicerina 2 (85,0 %).

Para as determinações, foram pesadas aproximadamente 5,0 g de glicerina em tubos de polietileno de 50,0 mL e adicionaram-se 5,90 mL de HCOOH bidestilado e aferiu-se com água deionizada e a concentração de HCOOH nestas condições ficou em 10,0 % (v/v). As soluções de calibração foram preparadas do mesmo modo, utilizando HCOOH bidestilado e padrão de Hg<sup>2+</sup>, e uma solução de limpeza de HCOOH 5 % (v/v) foi preparada para limpeza do sistema entre uma leitura e outra.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como por exemplo, o ácido fórmico são comumente utilizados em estudos que envolvem a geração fotoquímica de vapor através da exposição à radiação ultravioleta, devido a uma elevada eficiência em gerar espécies voláteis (SILVA, 2012). Desta forma, as amostras de glicerina foram preparadas com a adição de 5 µg L<sup>-1</sup> de Hg em meio de HCOOH com concentrações que variaram de 5 a 50 % (v/v), avaliando dessa forma o efeito da concentração deste ácido no sinal analítico de Hg. Foi observado um aumento significativo do sinal analítico até a concentração 10 % (v/v) e, nas concentrações a partir de 20 % (v/v) ocorreu à diminuição do sinal de absorvância.

A massa de glicerina a ser utilizada para o preparo da amostra também foi avaliada. Pesaram-se massas variando entre 5,0 a 30,0 g, adicionando-se HCOOH para uma concentração final de 10 % (v/v) e 5 µg L<sup>-1</sup> de Hg. Através deste estudo foi observado que tanto a massa de 5,0 g quanto a de 20,0 g apresentaram sinais analíticos para Hg semelhantes e, por conta disso, a massa de 5,0 g foi escolhida com o intuito de se utilizar a menor massa possível, sem perda na sensibilidade do sinal analítico.

O tempo de residência da amostra no caminho do reator fotoquímico é considerado um parâmetro fundamental a ser otimizado, já que a quantidade de irradiação UV recebida irá determinar a extensão da formação dos radicais produzidos, que está diretamente relacionada à eficiência de redução da espécie de Hg. Sendo assim, foi investigado o efeito do tempo de irradiação na resposta do sinal analítico através da mudança na taxa de vazão das soluções de amostra e padrão, ou seja, a velocidade de rotação da bomba peristáltica, que variou de 3 ml min<sup>-1</sup> a 9,0 mL min<sup>-1</sup>, faixa esta que varia de 30 a 90 rpm na bomba peristáltica. Os resultados obtidos para o efeito da vazão da amostra no sinal de absorvância de Hg em concentração de 5 µg L<sup>-1</sup>, mostraram que um tempo de irradiação de 3,7 min foi o ideal, que representa uma vazão de amostra de 7,0 mL min<sup>-1</sup>, sendo esta selecionada para os experimentos posteriores. Esse estudo do

tempo de exposição demonstrou que com o aumento da velocidade da bomba peristáltica, embora diminua o tempo de irradiação, houve um maior processamento da amostra nos sistema fotoquímico em um menor tempo, fornecendo uma nuvem atômica mais concentrada, refletindo no aumento do sinal e conseqüentemente, na sensibilidade do sistema *photo-CV-AAS*. Este fato mostra que o reator fotoquímico desenvolvido apresenta uma eficiência elevada para geração dos radicais, obtendo ótimos sinais mesmo nos menores tempos de exposição da amostra frente à irradiação UV.

Por fim, o ultimo parâmetro estudado foi o efeito da vazão do gás carreador, por meio de um fluxômetro, que serve para o controle da vazão do gás utilizado para separação de fases no separador gás/líquido (GLS), com posterior transporte dos vapores gerados pelo reator fotoquímico, e assim, permitir uma melhora no sinal analítico, visando obter um menor limite de detecção. O resultado deste estudo para Hg na presença de glicerina e padrão aquoso com 10 % (v/v) de HCOOH foi um intenso sinal de absorvância que foi observado com a vazão do gás carreador de 52 mL min<sup>-1</sup>. No entanto, nesse ponto existe a possibilidade do registro de efeito de memória devido a um maior tempo para o sinal voltar à linha base, prejudicando a freqüência analítica. À medida que a vazão do gás é aumentada, o sinal de absorvância tende a diminuir em função do efeito de diluição da nuvem atômica que chega até a cela de absorção, pois quanto maior a quantidade de gás argônio, mais diluído estará o analito e conseqüentemente, um menor sinal é registrado. Sendo assim, um fluxo de 74,4 mL min<sup>-1</sup> foi escolhido como a condição adequada para a obtenção de um bom sinal analítico sem prejudicar a frequência analítica, que foi em torno de 6 amostras por hora. Foram construídas curvas de calibração com padrão de Hg<sup>2+</sup> em meio HCOOH 10 % (v/v) e também na presença da matriz (glicerina), em uma faixa linear de 2,5 a 10,0 µg L<sup>-1</sup>. Os parâmetros de mérito obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de mérito

	$a$ (µg L <sup>-1</sup> )	R	LD <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	LQ(µg L <sup>-1</sup> )	LD <sup>b</sup> (µg g <sup>-1</sup> )
Glicerina 1 (99,5 %)	0,0159	0,991	0,06	0,19	5,64x10 <sup>-4</sup>
Glicerina 2 (85,0 %)	0,0173	0,997	0,05	0,15	4,62x10 <sup>-4</sup>
Calibração Externa	0,0189	0,997	0,10	0,34	1,01x10 <sup>-4</sup>

a: Coeficiente angular; R: Coeficiente de correlação; LD<sup>a</sup>: Limite de detecção instrumental; LQ: Limite de Quantificação; LD<sup>b</sup>: Limite de detecção na amostra original.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, de um modo geral foi possível obter boas linearidades na faixa de trabalho aplicada, tendo em vista que, nas condições utilizadas, todos os coeficientes de correlação linear (R) foram maiores que 0,99. As curvas apresentaram sensibilidade semelhante, demonstrando a inexistência do efeito de matriz e os limites de detecção obtidos para os dois tipos de glicerina mostraram valores muito próximos.

Utilizando as condições otimizadas, a exatidão da metodologia desenvolvida foi avaliada através de testes de adição e recuperação, uma vez que não existe material de referência certificado de glicerina. Foram realizadas adições de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 µg L<sup>-1</sup> de Hg<sup>2+</sup> e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados analíticos para os testes de adição e recuperação de Hg<sup>2+</sup> em amostras de glicerina em meio de 10 % (v/v) de HCOOH utilizando o sistema *photo-CV-AAS* (n=3).

Adições ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração $\pm$ SD	Recuperação (%)	RSD (%)
<b>2,5</b>			
Glicerina 1 (99,5%)	2,410 $\pm$ 0,041	96,5	1,7
Glicerina 2 (85,0%)	2,649 $\pm$ 0,017	105,9	0,6
<b>5,0</b>			
Glicerina 1(99,5%)	5,145 $\pm$ 0,044	102,9	0,9
Glicerina 2 (85,0%)	5,143 $\pm$ 0,014	102,8	0,3
<b>7,5</b>			
Glicerina 1(99,5%)	7,468 $\pm$ 0,113	99,6	1,5
Glicerina 2(85,0%)	7,319 $\pm$ 0,009	97,6	0,1
<b>10,0</b>			
Glicerina 1 (99,5%)	9,025 $\pm$ 0,047	90,2	0,5
Glicerina 2 (85,0%)	9,677 $\pm$ 0,020	96,7	0,2

Os valores dos brancos das glicerinas investigadas foram: glicerina 1 (0,38  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e glicerina 2 (0,14  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), o que demonstra que a concentração de Hg nestas amostras estavam acima dos limites de detecção e a glicerina 1 acima do limite de quantificação. Os resultados também mostraram que o método proposto para a determinação de Hg em amostras de glicerina tratadas com ácido fórmico por *photo-CV-AAS* apresentou exatidão e precisão, com recuperações entre 90 a 106 % com RSD menores que 1,7 %, sendo um método livre de interferências espectrais e não espectrais, aliando simplicidade, baixo consumo de amostras e reagentes, contribuindo com a química verde.

#### 4. CONCLUSÕES

A redução fotoquímica através da exposição das amostras à radiação UV, combinada com a técnica CV-AAS foi aplicada com sucesso e mostrou ser eficiente para o controle de Hg em amostras de glicerina. Além disso, a metodologia proposta não requer de um tratamento extensivo da amostra e elimina o uso de agentes redutores caros e instáveis, quando comparado com o sistema de geração química de vapor convencional, promovendo assim a química verde.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B.; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n.26, p.56-62, 2007.
- BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y.J.K.; De Lima, D.P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- Bernhoft, R. A. Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2012, 1-10, 2012.
- SILVA, C.S; ORESTE, E.Q., NUNES, A.M.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. n. 27, p. 689-694, 2012.