

## DETERMINAÇÃO DE Hg EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS POR *Photo-CV-AAS* COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM COLUNA COM Au

**ELIÉZER QUADRO ORESTE<sup>1</sup>; RICHARD MACEDO DE OLIVEIRA<sup>1</sup>; MEIBEL TEIXEIRA LISBOA<sup>1</sup>; MARIANA ANTUNES VIEIRA<sup>1</sup>; TALAL SULEIMAN MAHMOUD<sup>1</sup>; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Metrologia Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos; Universidade Federal de Pelotas - [eliezerquadro@gmail.com](mailto:eliezerquadro@gmail.com)

<sup>2</sup>Laboratório de Metrologia Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos; Universidade Federal de Pelotas - [andersonsch@hotmail.com](mailto:andersonsch@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

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 muito baixas pode causar diversos efeitos deletérios à saúde humana. Esta intoxicação tem como principal rota a ingestão de alimentos contaminados, principalmente de origem marinha, visto que uma vez contaminado o meio aquático, os peixes tendem a absorver este metal acumulando-o em seus tecidos na forma metilada, que é bioacumulativa ao ser humano (Bernhoft, 2012). Sendo assim, tem-se a necessidade do desenvolvimento e validação de metodologias analíticas sensíveis para a determinação e controle deste elemento tóxico em alimentos, estando ou não na forma orgânica e em níveis de concentrações de ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Dentre as técnicas analíticas utilizadas, a espectrometria de absorção atômica (AAS) apresenta-se como uma ferramenta importante, devido a sua alta sensibilidade e especificidade. Uma das alternativas para a introdução da amostra em AAS para a determinação de Hg é a geração de Vapor Frio (CV), onde há a transformação do  $\text{Hg}^{2+}$  para sua forma atômica, que é um composto volátil, por meio de uma reação química, e seu posterior transporte até uma cela de absorção. Porém, para minimização de interferências e substituição de reagentes redutores caros e instáveis, estudos com redução fotoquímica (*photo-CV*) do analito por exposição da amostra à radiação UV vem sendo desenvolvidos, conferindo a esta técnica uma simplicidade, eficiência na quantificação de analitos em diferentes tipos de matrizes e destruição das espécies orgânicas, permitindo a obtenção de métodos seguro para a determinação da concentração total de Hg (Vieira, 2007).

Para obter uma maior sensibilidade, a fim de alcançar concentrações em níveis de ppt ( $\text{ng L}^{-1}$ ), o uso de sistemas com pré-concentração são necessários (Puanngam, 2012), pois os alimentos contaminados por metilmercúrio mesmo em baixíssimas concentrações são prejudiciais ao consumo humano em um longo tempo de consumo, por ser caráter tóxico e bioacumulativo. A afinidade de Hg com o ouro (Au) é bastante conhecida, visto que assim é possível a formação de amálgamas, o que é muito utilizado até hoje em minerações por garimpeiros (Lacerda, 2007). Unindo estas informações, o presente trabalho tem como objetivo a geração de vapor de Hg através da *photo-CV*, seguindo da etapa de pré-concentração em uma coluna contendo Au e posterior dessorção com aquecimento. Os sistemas de geração fotoquímica e de pré-concentração, foram

desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa. Para o estudo, foram utilizadas amostras biológicas de tecido de peixe de referência certificada (CRMs), com o intuito de validar a metodologia e fornecer um procedimento que possa ser empregado no controle de qualidade em alimentos em análises de rotina.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de referência certificada (CRM) de fígado de peixe (DOLT 4), proteína de peixe (DORM 3) e hepatopâncreas de lagosta (TORT 2) foram tratadas em meio de ácido fórmico (HCOOH), visto que os radicais formados na reação deste ácido com a radiação UV são capazes de reagir com uma série de íons para a produção de compostos voláteis (GUO, 2003). Com isso, esse ácido foi escolhido por apresentar também potencialidade em solubilizar amostras biológicas, conforme fora reportado por SCRIVER (2005). Tal procedimento então foi realizado com a adição de 20 mL de HCOOH em aproximadamente 0,50 g de amostras, sendo posteriormente deixadas em repouso por no mínimo 8 h, posteriormente foram feitas as diluições necessárias antes de cada análise.

Para o processo de leitura instrumental, 50 mL de cada amostra ou solução de calibração fora introduzida no reator fotoquímico através de uma bomba peristáltica, com uma determinada velocidade de rotação. Subsequentemente, a amostra proveniente do reator fotoquímico foi diretamente misturada, em um ponto de confluência, com um fluxo de gás argônio e introduzida no separador gás-líquido onde as espécies voláteis geradas foram então transportadas para uma coluna contendo aproximadamente 0,2 g de Au. Essa coluna foi então submetida a um aquecimento por intermédio de duas lâmpadas halógenas de 300 W de potência e situadas lateralmente à coluna, a fim de garantir o desprendimento total e rápido do Hg e carrear até uma cela de quartzo situada no caminho óptico do espectrômetro. A Figura 1 mostra o esquema do sistema utilizado.

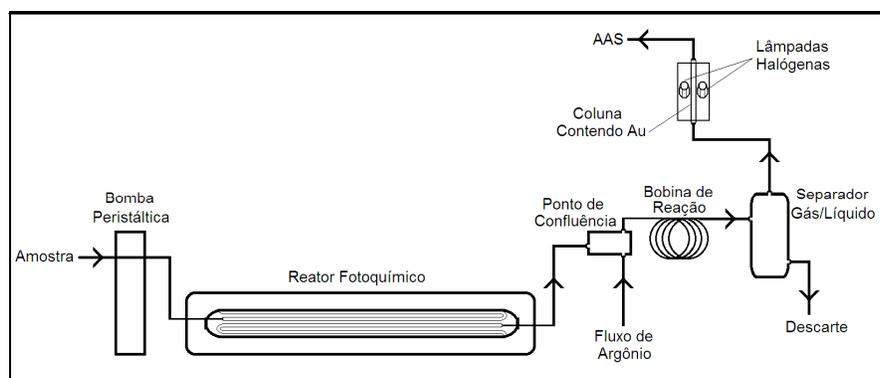


Figura 1 - Sistema de *Photo-CV* AAS com pré-concentração em coluna com Au.

A condição do fluxo de gás de arraste foi otimizada antes das calibrações e quantificações deste metal nas amostras em questão. A concentração final de HCOOH presente em todas as soluções foi de 5 % v/v e o tempo de exposição destas à radiação UV foi de 1,9 min, o que está ligado diretamente a velocidade de rotação da bomba peristáltica, que foi de 99 rpm, e ao tamanho do caminho envolto a lâmpada, que é de 24,5 mL. O tempo de leitura do sinal, o qual se deu na forma de integração em área, foi de 120 s com um tempo de espera de 45 s

até o aparecimento do sinal, totalizando 165 s de aquecimento do sistema de pré-concentração, atingindo temperatura de aproximadamente 350 °C para a dessorção. Curvas de calibração em uma faixa linear de até 0,5 µg L<sup>-1</sup> de Hg foram obtidas no mesmo meio de preparo das amostras a fim de minimizar diferenças entre as soluções.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O fluxo de gás influência diretamente no sinal analítico, pois é ele o responsável em carrear o vapor Hg despreendido da coluna de Au até a cela de atomização. A Figura 2 mostra o estudo realizado para avaliar qual o melhor fluxo de gás Argônio.

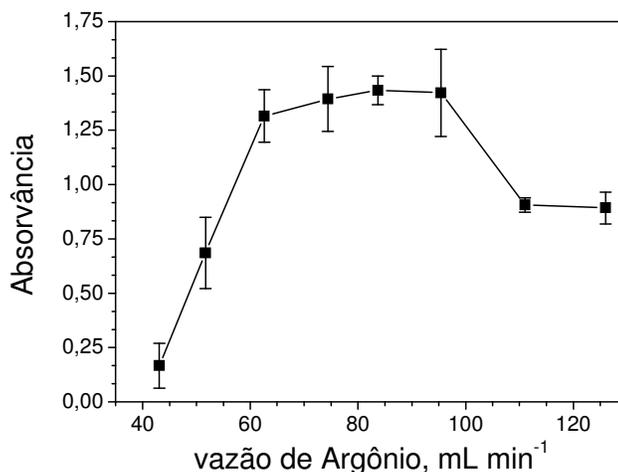


Figura 2 – Variação da vazão de gás Argônio em função do sinal analítico de um padrão aquoso contendo 0,25 µg L<sup>-1</sup> de Hg.

Conforme pode ser visualizado, a partir de 63 mL min<sup>-1</sup> o sinal de absorvância permanece constante. Contudo, em fluxo muito elevado, o sinal tende a diminuir, o que se deve possivelmente a rápida dispersão e diluição do vapor atômico. Com isso, o fluxo adotado para o procedimento foi de 85 mL min<sup>-1</sup>, o qual apresentou uma maior precisão, além de um sinal bastante intenso.

Os parâmetros de mérito obtidos para a metodologia proposta estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de mérito obtidos pelo sistema *photo-CV-AAS* com pré-concentração em coluna com Au.

$a$ (L µg <sup>-1</sup> )	R	LD (µg L <sup>-1</sup> )	LQ (µg L <sup>-1</sup> )
3,9554	0,9990	0,02	0,08

A metodologia foi então validada com o uso de CRMs, o qual se trata de amostras contendo uma quantidade especificada de diferentes analito. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a determinação de Hg total em cada amostra analisada.

Tabela 2 – Determinação de Hg total nos CRMs por photo-CV-AAS com pré-concentração em coluna com Au(n=3).

CRM	Valor Cert. (mg Kg <sup>-1</sup> )	Valor Enc. (mg Kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)
DOLT 4	2,58 ± 0,22	2,55 ± 0,28	11,0
DORM 3	0,382 ± 0,060	0,366 ± 0,04	10,9
TORT 2	0,27 ± 0,06	0,21 ± 0,02	9,5

Os resultados mostraram-se satisfatórios para a metodologia proposta, pois os valores encontrados ficaram dentro da faixa estabelecida nos CRMs, além de apresentarem RSDs iguais ou menores do que 11 %.

#### 4. CONCLUSÕES

A redução fotoquímica com radiação UV, combinada com a técnica de CV AAS para análise de amostras solubilizadas com HCOOH foi aplicada com sucesso para a determinação de Hg total em amostras biológicas. Além disso, a metodologia proposta não requer um tratamento de amostra extensivo, pois elimina a necessidade de se usar agentes redutores instáveis e caros.

O uso de pré-concentração em coluna contendo Au mostrou ser muito atrativa, pois assim foi possível obter uma alta sensibilidade e baixos limites de detecção (LD). Isso possibilita estudos para a determinação de elementos a uma concentração cada vez mais baixa, mostrando grande potencialidade em aplicações para diferentes tipos de amostras, como por exemplo, álcool combustível e glicerinas oriundas como subproduto na produção de biodiesel.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bernhoft, R. A. Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2012, 1-10, 2012.
- Lacerda, L. D.; Santos, A. F.; Marins, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, v. 30, 366-369, 2007.
- Puangnam, M.; Dasgupta, P. K.; Unob, F. Automated on-line preconcentration of trace aqueous mercury with gold trap focusing for cold vapor atomic absorption spectrometry. **Talanta**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.055>.
- Scriver, C.; Kan, M.; Willie, S.; Soo, C.; Birnboim, H. Formic acid solubilization of marine biological tissues for multi-element determination by ETAAS and ICP-AES. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, 1460-1466, 2005.
- Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; Sturgeon, R. E. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, 837-847, 2007.