

# PAINEL 6

## *Desenvolvimento de Técnicas de Especiação de Mercúrio*

**Rodrigo Pio B. Menezes**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,  
UFRJ

**Allegra Viviane Yallouz**

Orientadora, Farmacêutica, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

As técnicas de análise quantitativa de mercúrio total consistem num ataque ácido-oxidante enérgico, que é capaz de levar todas as espécies de mercúrio presentes na amostra a uma mesma solução contendo íons  $Hg^{2+}$ .

As técnicas de especiação de mercúrio se baseiam no aproveitamento das diferentes propriedades químicas e físico-químicas de cada composto, de forma a se proceder a uma separação dessas em diferentes soluções contendo íons  $Hg^{2+}$ .

O espectrômetro de absorção atômica é um equipamento usado para determinar a concentração de soluções de cátions metálicos. Devido à relativa volatilidade do  $Hg^0$ , ( $P_{sat}$  a 293K = 204,6 mm



Hg) (1), desenvolveram-se dispositivos capazes de gerar vapor frio de mercúrio a partir de suas soluções por intermédio de agentes redutores. Um espectrômetro de absorção atômica acoplado a um dispositivo de geração de vapor é comumente chamado de CVAAS (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry).

O mercúrio também tem a propriedade de fazer amalgamação com metais. Devido a isto, foram concebidos equipamentos de geração de vapor com pré-concentração em superfície de ouro. Esses equipamentos têm uma sensibilidade ainda maior que os CVAAS convencionais (2).

O DQI-CETEM utiliza as técnicas de absorção atômica por chama ar/acetileno, geração de vapor frio em dispositivo comercial e geração de vapor frio em dispositivo *Home-Made* para determinar concentração de soluções de mercúrio.

O fluxograma a seguir descreve sucintamente as atividades realizadas no laboratório e seu grau de desenvolvimento em dezembro de 1990.

Fluxograma Descritivo

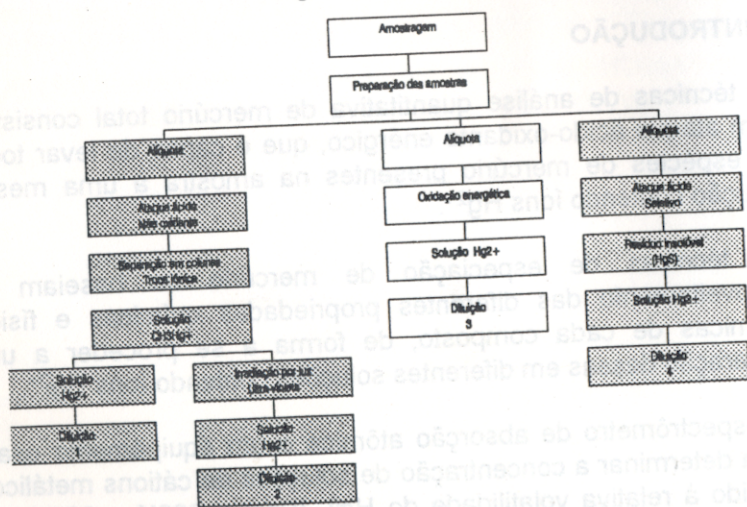


Figura 1 - Fluxograma de preparação de amostras em 4 diluições

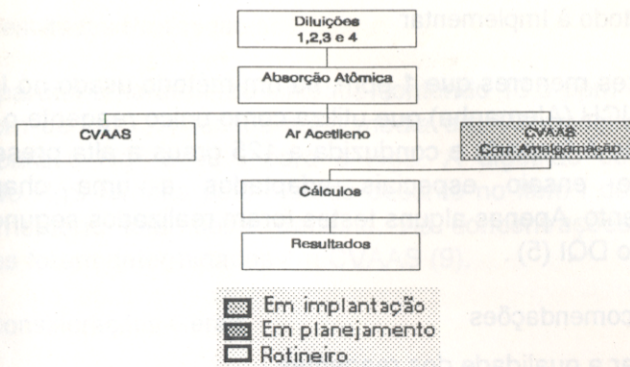


Figura 2 - Análises utilizadas

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1. Análise de Mercúrio Total em Amostras de Solos e Sedimentos.

#### 2.1.1. Método Implantado

Amostras com teores entre 1 e 250 ppm sofrem inicialmente um ataque por água régia, seguido da adição de  $\text{KMnO}_4$  em *bécher* de 250 mL. Essa digestão é feita em banho maria a 60 graus por 30 minutos. O excesso de permanganato é neutralizado então por cloridrato de hidroxilamina, e a solução resultante é avolumada e tem sua concentração determinada por CVAAS<sup>3</sup>.

#### 2.1.2. Método Alternativo

Foi testado com sucesso o procedimento sugerido por GONÇALVES E McMANUS para teores acima de 250 ppm. Neste caso, o único reagente é a água régia, e a digestão é conduzida em *erlenmeyer* de 125 mL com um condensador "dedo frio" acoplado. A temperatura não deve exceder 80 graus, e 30 minutos são suficientes para abrir a amostra. A leitura deve ser feita em espectrômetro de chama ar/acetileno (4).



### 2.1.3. Método à Implementar

Para teores menores que 1 ppm, há um método usado no Instituto KFA-JULICH (Alemanha) que utiliza como único reagente o  $\text{HNO}_3$ . A digestão é fechada e conduzida a 125 graus a alta pressão em tubos de ensaio especiais adaptados a uma chapa de aquecimento. Apenas alguns testes foram realizados segundo esta técnica no DQI (5).

### 2.1.4. Recomendações

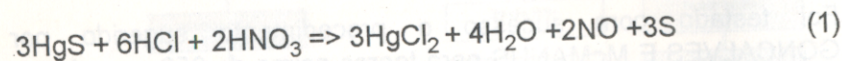
- Controlar a qualidade dos reagentes.
- Usar apenas vidraria previamente descontaminada.
- As amostras devem ser preparadas adequadamente (6).

## 2.2. Análise de Sulfeto de Mercúrio

### 2.2.1. Fundamento Teórico

O  $\text{HgS}$  é um sal extremamente insolúvel em água ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-54}$ ). Esta característica o torna praticamente inerte ao ataque para solução nítrica 12M, quando este é feito a frio e por, no máximo, 60 minutos. Qualquer outro composto de mercúrio é oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  nessas condições, inclusive o mercúrio metálico, que é denominado metal "nobre", por não ser oxidável por ácidos em concentrações inferiores a 1M (7).

Sob condições enérgicas de oxidação, o  $\text{HgS}$  sofre a reação (8):



Desta forma, é possível obter uma solução de  $\text{Hg}^{2+}$  correspondente ao conteúdo de  $\text{HgS}$  na amostra, e outra correspondente às demais espécies presentes.

### 2.2.2. Resultados Preliminares

Foi preparada uma amostra sintética contendo 13,5 ppm de  $\text{Hg}^0$  e 11,9 ppm de  $\text{HgS}$ . A recuperação média em 10 amostras foi de 101% para o  $\text{Hg}^0$  e 97% para o  $\text{HgS}$ . A digestão do resíduo contendo  $\text{HgS}$  foi feita pelo método descrito no item I do capítulo sobre mercúrio total deste trabalho. As concentrações dessas soluções foram determinadas em CVAAS (9).

### 2.2.3. Considerações Gerais

É recomendável que, para a análise de amostras reais, seja feita paralelamente a determinação do teor de mercúrio total em algumas das duplicatas, de forma a se poder proceder a um balanço material das espécies de mercúrio. A utilização sistemática de um amostra-controle também aumenta a confiabilidade dos resultados obtidos.

## 2.3. Análise de Metil-Mercúrio

### 2.3.1. Fundamento Teórico

Uma resina de troca iônica é um sistema particulado que, quando acomodado em leito fixo dentro de uma coluna, é capaz de complexar íons que escoam pelo interior desta. A partícula é aproximadamente esférica e rugosa, sua estrutura química é polimérica e possui sítios ativos capazes de complexar ânions ou cátions, dependendo da especificação da resina. Os cátions preferencialmente complexados são aqueles que têm a maior carga. Entre cátions de mesma carga, aquele que tiver o maior raio iônico prevalece (10).

### 2.3.2. Aplicação da Técnica

Tendo-se uma coluna de troca iônica previamente preparada com a resina DOWEX 1X-8 em sua forma hidrogeniônica, percola-se uma solução mista, contendo íons  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em meio ácido clorídrico 6M. Ambos os cátions tendem a substituir o  $\text{H}^+$  nos sítios,



mas o meio ácido clorídrico 6M é tal que uma quantidade mínima de íons  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e quase a totalidade dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  ficam complexados. Utilizando o mesmo princípio, é possível recuperar o  $\text{Hg}^{2+}$  complexado por intermédio de sucessivas lavagens da resina com ácido nítrico 8M. Para cada solução mista percolada, teremos então dois eluatos: o primeiro contendo íons  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e o segundo contendo íons  $\text{Hg}^{2+}$ . A solução de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  deve ser então convertida a uma solução de  $\text{Hg}^{2+}$  para que sua concentração possa ser determinada pelos meios convencionais (5).

### 2.3.3. Decomposição do Metil-Mercúrio

O cloreto estanoso é o agente redutor utilizado no dispositivo CVAAS *Home-Made*, que não é capaz de reduzir o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a  $\text{Hg}^0$ ; logo, faz-se necessária a irradiação das soluções por luz ultravioleta, que converte  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a  $\text{Hg}^{2+}$ , permitindo a ação do agente redutor.

### 2.3.4. Detecção

As soluções de  $\text{Hg}^{2+}$  então obtidas são lidas por CVAAS com ou sem sistema de pré-concentração em lâ de ouro, dependendo da concentração em que se encontrem (11).

### 2.3.5. Objetivos Futuros

É objetivo do departamento viabilizar a análise de metil-mercúrio em amostras diversas, como águas, solos, sedimentos e material biológico.

## 3. CONCLUSÃO

A disponibilidade do dispositivo CVAAS *Home-Made* conferiu uma grande flexibilidade às análises de mercúrio total, devido ao amplo intervalo de concentração no qual este pode operar.

As técnicas de análise de sulfeto de mercúrio e mercúrio total são eficientes para amostras com teores a partir de 1 ppm. Problemas de contaminação de reagentes têm impedido o estudo das variáveis operacionais das técnicas para concentrações ainda mais reduzidas. Estão sendo buscadas soluções alternativas para eliminar esse problema.

A especiação do metil-mercúrio será a próxima etapa do trabalho. Esta consistirá na implantação das técnicas utilizadas no Instituto KFA-Julich, que estão descritas em relatório de estágio realizado na Alemanha.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PERRY et al. *Chemical engineer's handbook*, 4. ed., Kogarusha, Japão, 1965.
2. WELZ, B. *Atomic Absorption Spectrometry*, Weiheim: Verlag Chemie, 1976.
3. Relatório Anual do Projeto Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1989.
4. GONÇALVES, G. O., McMANUS, W., *Técnica de Digestão de Amostras de Hg*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1993 (no prelo).
5. YALLOUZ, A. V., Relatório de viagem à Alemanha de 15/04 - 15/06/91. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1991 (RI-18/91).
6. GOES, M. A. C., POSSA, M. V., LUZ, A. B. da. *Amostragem de Minérios*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991. 48p. (Série Tecnologia Mineral, 49).
7. RERIS, N. W., OSBORNE, T. R., *Analyst*, v. 114, p. 823, (1989).
8. VOGEL, A. *Química analítica qualitativa*. 5. ed., São Paulo: Mestre Jou, 1981.
9. YALLOUZ, A. V. *Implantação do método analítico para determinação quantitativa de Hg/S*. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1993.



10. VOGEL, A. et al., *Análise Inorgânica Quantitativa*, 125-135, IV Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1981).
11. YALLOUZ A. V., *Instruções de Uso CVAAS Home-Made CETEM-CNPq*, (em edição), (1993).

# PAINEL 7

## *Odor e Estrutura Molecular*

**Rosângela M. de Araújo**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,  
UFRJ

**Paulo Sérgio da S. Pinto**

Orientador, Engº Químico, Ph.D.

### 1. INTRODUÇÃO

Desde o princípio do século passado, a correlação estrutura molecular-odor é um grande mistério para os cientistas. O odor é uma percepção química mais conhecida nos seres vivos, mas pouco compreendida. Os pesquisadores estudam características estruturais, propriedades físico-químicas e de respostas psicofísicas, e procuram correlacioná-las com as respectivas respostas olfativas. Por essa razão, o olfato tornou-se um campo rico para especulações e é constatado, por dados de literatura, que um maior número de teorias foi proposto do que para outra função sensorial.