

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE GERAÇÃO DE VAPOR PARA QUANTIFICAÇÃO DE MÉRCÚRIO EM GLICERINA

MEIBEL T. LISBOA*, ELIÉZER Q. ORESTE; CAROLINE D. CLASEN;
ANDERSON S. RIBEIRO; MARIANA A. VIEIRA

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui), Universidade Federal de Pelotas
*meibellisboa@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A glicerina é obtida através do processo de produção de biodiesel pela reação de transesterificação de ácidos graxos na presença de um catalisador em meio alcoólico, originando alquil ésteres e a glicerina como principal coproduto (FELIZARDO, 2006). Na glicerina bruta, as principais impurezas presentes podem ser incorporadas durante o processo de produção do biodiesel ou originadas dos catalisadores, álcoois e ácidos graxos que não foram bem separados ou removidos nas etapas de lavagem e dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catálise empregada no preparo do biodiesel (GERPEN, 2005). A presença destas impurezas pode inviabilizar o uso deste coproduto em diversas aplicações (VICENTE, 2007).

A preocupação com o mercúrio (Hg) surge a partir dos efeitos que ele pode causar (CLARKSON, 1993). O Hg é considerado um poluente global, porque o Hg^0 é a forma predominante de Hg atmosférico (SCHROEDER, 1998). Ele pode ser transportado e depositado em locais distantes da sua fonte (JOHANSSON, 2001). Ao ser convertido em CH_3Hg^+ , sua forma mais tóxica, pode ser acumulado na cadeia alimentar, o que representa um risco para a saúde humana (CLARKSON, 1993). Na glicerina bruta, dependendo do processo de catálise ou de purificação empregado, pode ocorrer a contaminação da mesma com o Hg.

Embora a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) não estabeleça limites máximos de concentração para o Hg em glicerina proveniente do biodiesel, é importante o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis para a quantificação de Hg nesta importante matriz.

A geração de vapor frio acoplada a espectrometria de absorção atômica (CV-AAS) é uma técnica bastante utilizada para a determinação de Hg em diferentes amostras, com excelente sensibilidade e limite de detecção. O princípio básico de funcionamento desta técnica baseia-se na redução química da forma iônica ou orgânica do Hg para a forma elementar em meio ácido, na presença de um agente redutor adequado, normalmente se utiliza o $SnCl_2$ ou o $NaBH_4$.

Recentemente, alternativas aos métodos de geração química de vapor para a determinação de Hg e de outros elementos tem sido bastante estudadas. As características da radiação com luz ultravioleta (UV) em decompor compostos orgânicos em espécies voláteis e as suas propriedades de catalisar reações, levaram alguns pesquisadores a pensar na hipótese de se utilizar esta radiação como uma alternativa para se gerar vapor atômico dos elementos. Esta técnica ficou conhecida como Geração Fotoquímica de Vapor (photo-CVG) e apresenta

diversas vantagens frente aos métodos convencionais de geração química de vapor que fazem uso de agentes redutores caros e instáveis (VIEIRA, 2007).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi de realizar estudos para quantificação de Hg em amostras de glicerina bruta oriundas do processo de produção do biodiesel e de grau farmacêutico, utilizando três métodos: a geração fotoquímica de vapor (photo-CV- AAS) e a redução química com NaBH_4 e SnCl_2 .

2. METODOLOGIA

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica equipado com uma lâmpada de cátodo oco de Hg (253,7 nm). Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água desionizada. Uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de Hg^{2+} foi preparada em HNO_3 0,5 % (v/v). Também foram utilizados reagentes como HCOOH 85,0 % (v/v) e glicerina de grau farmacêutico (pureza de 99,5 %), HCl 36,5 % (v/v), que foram bidestilados abaixo dos seus respectivos pontos de ebulição. Foram preparadas soluções de SnCl_2 0,5 % (m/v), NaBH_4 0,1 % (m/v) e NaOH 0,5 % (m/v). As amostras de glicerina bruta foram obtidas em plantas de biodiesel da região sul.

Para o sistema de photo-CV, foi utilizado um reator fotoquímico construído com uma lâmpada de Hg de baixa pressão de vapor, conforme descrito no trabalho de Vieira, 2007. Para o sistema de redução química (com NaBH_4 ou SnCl_2) foi utilizado um sistema de fluxo contínuo. Para análise, as amostras foram preparadas de acordo com os três métodos de geração de vapor avaliados, sendo que para o sistema de NaBH_4 e SnCl_2 foi utilizado somente a glicerina de grau farmacêutico para fins de comparação de parâmetros de mérito, conforme descrito abaixo.

1) Redução fotoquímica: foram utilizados 5,0 g da amostra de glicerina bruta, seguidos da adição de 5,9 mL de HCOOH e 5 mL de etanol, para um volume de 50 mL com água desionizada, resultando em uma concentração final de 10 % (v/v) de HCOOH e 10 % (v/v) de etanol. As soluções de calibração foram preparadas em meio de HCOOH 10 % (v/v).

2) Redução química com SnCl_2 : foram utilizados 5,0 g da amostra de glicerina de grau farmacêutico, na qual foram adicionados 750 μL de HCl e o volume foi completado a 50 mL com água desionizada, resultando em uma concentração final de 1,5 % (v/v) de HCl . A concentração de SnCl_2 foi otimizada em 0,50 % (v/v). Semelhantemente, as soluções de calibração foram preparadas do mesmo modo.

3) Redução química com NaBH_4 : Neste procedimento foram utilizados 5,0 g da amostra de glicerina, ao qual foram adicionados 250 μL de HCl e o volume final foi completado a 50 mL com água desionizada, resultando em uma concentração final de 0,5% (v/v) de HCl . A concentração de NaBH_4 foi otimizada em 0,1% (m/v) em meio de NaOH 0,5 % (m/v).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas condições experimentais foram otimizadas usando os três métodos de geração de vapor: para o sistema photo-CV, o efeito da concentração do HCOOH o tempo de exposição das soluções de análise à radiação UV, a taxa de vazão do gás de arraste e a massa da amostra utilizada foram avaliados, sendo estes parâmetros fundamentais para obtenção de um melhor sinal analítico para a redução das espécies de Hg; para os sistema de redução química, otimizaram-se as melhores condições de concentração de HCl, NaBH₄ e SnCl₂. As curvas de calibração foram preparadas com soluções padrão de Hg²⁺ (2,5 a 10 µg L⁻¹) na e também com a presença de glicerina de grau farmacêutico para avaliar efeitos de matriz. Os parâmetros de mérito obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de mérito.

	a (L µg ⁻¹)	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
Photo-CV-AAS			
Condição 1	0,0188	0,101	0,338
Condição 2	0,0158	0,057	0,189
NaBH₄			
Condição 3	0,0237	0,107	0,358
Condição 4	0,0106	0,175	0,584
SnCl₂			
Condição 5	0,0344	0,036	0,122
Condição 6	0,0313	1,429	4,765

Condição 1: curva em HCOOH 10 % (v/v). Condição 2: curva em HCOOH 10 % (v/v) + 5 g glicerina. Condição 3: Curva em HCl 0,5 % (v/v) e NaBH₄ 0,1% (m/v). Condição 4: Curva em HCl 0,5 % (v/v) e NaBH₄ 0,1% (m/v) + 5 g de glicerina. Condição 5: Curva em HCl 1,5 % (v/v) e SnCl₂ 0,5% (m/v). Condição 6: Curva de HCl 1,5 % (v/v) e SnCl₂ 0,5% (m/v) + 5 g de glicerina.

Para avaliar a possibilidade da determinação de outras espécies de Hg (Hg²⁺, CH₃Hg⁺ e CH₃CH₂Hg⁺) pelo sistema photo-CV, prepararam-se curvas de calibração numa faixa de concentração de 2,5 a 10,0 µg L⁻¹ em meio de HCOOH 10 % (v/v) a fim de minimizar diferenças entre as soluções. Os principais parâmetros de mérito obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de mérito obtidos das curvas de calibração de diferentes espécies de Hg em HCOOH 10 % (v/v) por photo-CV.

	a (L µg ⁻¹)	R	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
Hg ²⁺	0,0095	0,9973	0,346	1,155
CH ₃ Hg ⁺	0,0136	0,9960	0,075	0,249
C ₂ H ₅ Hg ⁺	0,0147	0,9975	0,249	0,830

De acordo com os valores obtidos foi possível verificar que as inclinações foram semelhantes para ambas espécies, o que demonstra que é possível fazer a calibração apenas com padrão de Hg²⁺. Os valores de concentração de Hg nestas amostras ficaram abaixo do LD para cada método, indicando que não existe contaminação com Hg nas amostras analisadas de glicerina bruta ou de grau farmacêutico.

Como não existe material de referência certificado para glicerina, a exatidão foi avaliada através de testes de adição em quatro níveis de concentrações (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) na glicerina de grau farmacêutico e, de acordo com os resultados obtidos, pode-se verificar que as recuperações ficaram na faixa de 90 a 102,9% com RSD < 1,7%, indicando uma boa exatidão e precisão.

As amostras de glicerina bruta foram analisadas pela técnica de photo-CV, no entanto, para aplicação da metodologia desenvolvida para amostras de glicerina bruta, não foi possível obter a redução das espécies apenas na presença HCOOH. Com isso, foi feito a adição de álcool etílico (10% v/v) que também foi previamente otimizado. Como foi necessário ser adicionado um volume de álcool no método de preparo, foi feito novamente um teste de adição, contendo uma mistura das espécies de Hg que foram adicionadas na glicerina bruta. Neste caso, a calibração foi realizada por meio de uma solução enriquecida com Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$, em 3 diferentes concentrações (3,0; 6,0 e 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e as recuperações variaram entre 84 e 106,6%, com RSD < 1,73%, apoiando a precisão e a exatidão do método.

4. CONCLUSÕES

A photo-CV mostrou ser eficiente para a quantificação de Hg nas amostras de glicerina bruta. Através de uma comparação das inclinações obtidas, a eficiência de geração do sistema de redução fotoquímica foi determinada como sendo de 79 % da obtida pelo sistema de redução química com NaBH_4 e 55 % para o SnCl_2 .

Também, a eficiência de decomposição das espécies orgânicas (CH_3Hg^+ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$) e a redução de Hg^{2+} a Hg^0 , permitiu que a calibração fosse realizada com Hg^{2+} em meio de ácido fórmico e álcool etílico de elevada pureza.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; RAPOSO, I.; et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v.26, p.487-494, 2006.
- GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1097-1107, 2005.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield, **Bioresource technology** v.98 p.1724–1733, 2007.
- CLARKSON, T.W. Mercury: major issues in environmental health. **Environmental Health Perspectives**, v.100 p.31–38, 1993.
- SCHROEDER, W.H.; MUNTHER, J. Atmospheric mercury—an overview. **Atmospheric Environment**, v.32, p.809–822, 1998.
- JOHANSSON, K.; BERGBACK, B.; TYLER, G. Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment. **Water Air Soil Pollution Focus**, v.1, p. 279–297, 2001.
- 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, p.837-847, 2007.