

4 MÉTODO ANALÍTICO EMPREGADO NA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL

4.1 O Processo de absorção atômica

A absorção de energia por átomos livres, gasosos, no estado fundamental, é a base da espectrometria de absorção atômica e a compreensão deste processo de absorção de energia tem a sua origem no estudo das linhas escuras de Fraunhofer, existentes no espectro de Sol. Quando uma radiação de um comprimento de onda apropriado passa através de um vapor contendo átomos no estado fundamental, parte da radiação pode ser absorvida de acordo com o processo $M + h\nu \rightarrow M^*$, onde M é o átomo no estado fundamental (não excitado) e M^* é o átomo excitado. O que vai definir a adequação da radiação para produzir este processo é a relação entre a sua frequência, ν , e a diferença de energia entre o estado excitado, E^* e a do estado fundamental, E . Se $E^* - E = h\nu$, onde h é uma constante (constante de Planck), o processo de absorção poderá ocorrer. Pode-se entender o processo de absorção, pois, como a absorção, pelo átomo não excitado, de um fóton da radiação incidente, sendo a energia deste fóton, $h\nu$, igual a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (Calixto & Curtius, 1985).

Como cada espécie atômica só pode existir em alguns estados excitados específicos, as energias dos fótons que poderão ser absorvidos serão específicas de cada espécie atômica. Em outras palavras, cada espécie atômica absorverá radiações com frequências (ou comprimentos de onda, já que $\nu = hc/\lambda$) específicas: átomos de sódio podem absorver radiação com comprimento de onda de 589,0 nm; já átomos de cobre não absorvem nesse comprimento de onda, mas podem absorver radiação com comprimento de onda de 285,2 nm ou 324,8 nm, entre outros. Ao conjunto de comprimentos de onda capazes de serem absorvidos por uma dada espécie dá-se o nome de espectro (Calixto & Curtius, 1985), justificando assim o nome espectrometria.

A amostra normalmente está na forma líquida, havendo várias etapas envolvidas no processo de converter uma amostra líquida em átomos. São os diferentes modos de produzir o vapor atômico que definem as diferentes técnicas

de absorção atômica (chama, geração de hidretos, vapor frio e forno de grafite). (Calixto & Curtius, 1985).

4.2 A técnica de vapor frio

Atualmente, o método analítico, baseado na espectrometria de absorção atômica (AAS), mais amplamente utilizado para a determinação de concentrações traço de mercúrio em uma grande variedade de matrizes, é aquele conhecido como vapor frio (CV-AAS) (Srogi, 2008). Esta técnica é específica para a determinação de mercúrio, pois, este é o único elemento metálico cuja forma atômica (Hg^0) está presente na forma de vapor à temperatura ambiente. Assim, o método se baseia na redução, que normalmente utiliza o cloreto estanoso ou borohidreto de sódio da forma iônica mais oxidada, Hg^{2+} a Hg^0 (vapor) que é arrastado por um gás inerte para a célula de absorção, um tubo cilíndrico de vidro, com janelas de quartzo, postado longitudinalmente no caminho ótico do equipamento de absorção atômica. Como o elemento já chega à célula de absorção na forma atômica, esta não necessita ser aquecida. Daí, ser chamada técnica do “vapor frio” (Welz & Sperling, 1999).

Nos aparelhos atuais, o mercúrio é reduzido pela adição de cloreto estanoso ou borohidreto de sódio, e arrastado da fase líquida para fase vapor por borbulhamento da solução com ar ou nitrogênio, ou agitando-a fortemente. Uma montagem para a técnica do vapor frio é mostrada na figura 14. No caso de aeração ter sido realizada por agitação, o gás carreador não precisa, necessariamente, borbulhar a solução. Não há diferença de sensibilidade entre os dois procedimentos. Mas, no caso do borbulhamento é importante o uso de um tubo dessecante (geralmente com perclorato de magnésio), a fim de evitar condensação de água nas paredes da célula. Alternativamente, a célula de absorção pode ser aquecida a uns 200 °C, evitando, assim, qualquer condensação de vapor d'água. A célula de absorção deve ter janelas de quartzo, em função do comprimento de onda utilizado (253.7 nm), embora um tubo T, sem janelas,

também possa ser utilizado. O fluxo de gás carreador (de 0,1 a 0,5 L min⁻¹) e o tempo de agitação, se for o caso, devem ser otimizados (Calixto & Curtis, 1985).

A agitação deve ser bem intensa, de modo a garantir que o equilíbrio $\text{Hg}_{(l)} \leftrightarrow \text{Hg}_{(v)}$ seja alcançado, dentro de frasco de reação, para só depois haver a transferência do Hg para a célula de absorção, garantindo, assim, leituras reprodutivas (Welz & Sperling, 1999).

Na técnica do vapor frio, a leitura deve ser realizada em altura de pico, uma vez que o tempo de integração teria que ser excessivamente longo para conter todo o pico. Melhores limites de detecção podem ser encontrados utilizando-se a pré-concentração por amalgamação: uma armadilha consistindo de uma rede de ouro é postada entre o tubo de reação e a célula de absorção; o mercúrio gerado no frasco de reação é amalgamado pelo ouro; a operação pode ser repetida várias vezes, acumulando-se na rede do ouro mais mercúrio a cada ciclo. O mercúrio concentrado na rede de ouro é, então, liberado pelo aquecimento da armadilha. Limites de detecção da ordem de 0,001 ng mL⁻¹ são assim relatados (Welz & Sperling, 1999).

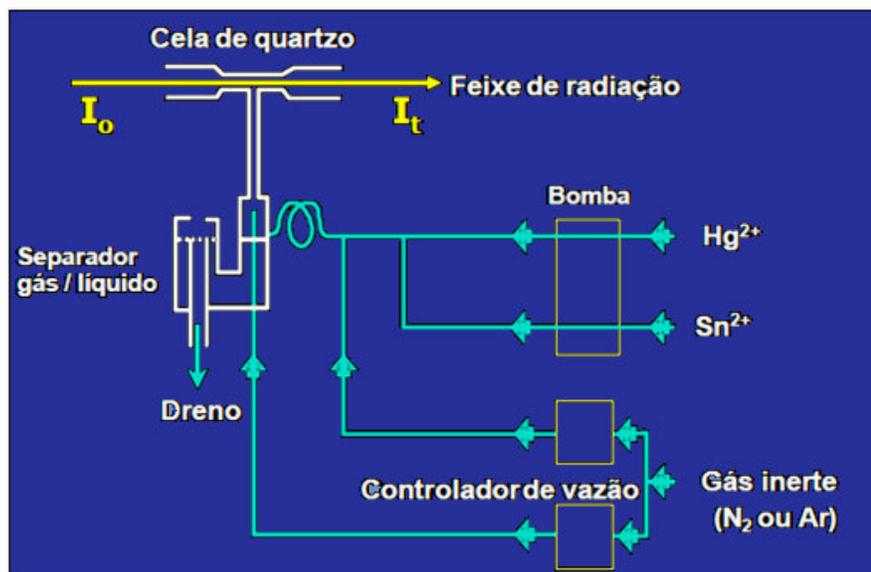


Figura 14. Diagrama de fluxos de sistema de geração de vapor frio (adaptado de Krug F.J., 2012).

Muitas vezes, o mercúrio pode ser apresentar em solução na forma inorgânica (Hg^{2+}), ou na forma de diversos derivados organomercuriais, sendo o mais importante deles, do ponto de vista toxicológico e ambiental, o metilmercúrio, HgCH_3^+ . É interessante observar que o cloreto estanoso, em meio ácido, é capaz de reduzir somente o íon Hg^{2+} e alguns organomercuriais. O metilmercúrio não é reduzido pelo cloreto estanoso em meio ácido. A redução completa dos organomercuriais pode ser alcançada pela utilização do cloreto estanoso em meio básico, na presença de cloreto de cádmio, ou pela utilização de um redutor mais enérgico, como o borohidreto de sódio (Welz & Sperling, 1999).

O uso de sistemas em fluxo, automatizados, se tornou bastante popular na técnica do vapor frio, poupando o tempo do analista, diminuindo os riscos de contaminações e aumentando a repetibilidade das operações, o que leva a melhores limites de detecção. A especificidade do comportamento do mercúrio, permitindo o uso de uma célula de absorção fria, e principalmente, a importância ambiental deste elemento, têm levado os fabricantes a oferece ao mercado equipamentos exclusivos para a determinação de mercúrio. Em geral, nestes casos, são equipamentos com uma célula de absorção de caminho ótico mais longo, de modo a aumentar a sensibilidade, que utilizam lâmpadas de descarga de mercúrio como fonte primária de radiação, mais potentes, diminuindo, assim, o nível de ruído, com detectores de estado sólido e sistema de fluxo acoplado. Estes equipamentos apresentam limites de detecção bem mais baixos (Welz & Sperling, 1999).

4.3

Determinação de mercúrio total nas amostras

A determinação do mercúrio total (Hg_{Total}) nas amostras bióticas e abióticas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com vapor frio, modelo FIMS 400 (Perkin Elmer), acoplado a um sistema de injeção em fluxo, modelo FIAS 400 (Perkin Elmer) e, equipado com um sistema automático de amostragem líquida, modelo AS 90 (Perkin Elmer). O argônio (Ar) com uma pureza de 99,998 %) foi utilizado como gás carreador em uma vazão de 75 mL min^{-1} . Como célula de absorção foi utilizada uma célula de quartzo com diâmetro

interno de 1,0 mm e comprimento de 110,0 mm. Uma lâmpada de catodo oco de mercúrio, operando a 4,0 mA, no comprimento de onda de 253,7 nm, e uma fenda de 0,7 nm foram utilizadas nas medidas. As medidas foram realizadas por altura de pico de absorvância, utilizando um tempo de integração de 15 segundos, sendo feitas em triplicatas e descontados os respectivos brancos.

Para a determinação do mercúrio total (Hg_{Total}) no espectrômetro de absorção atômica com vapor frio, uma solução estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Hg (Merck) foi utilizada. As soluções de trabalho de Hg, foram obtidas a partir da diluição da solução estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ com soluções a 5% (v/v) de HNO_3 e 0,01% (v/v) de $K_2Cr_2O_7$ e água ultrapura, que foram preparadas diariamente. Como recomendação do fabricante, 2 gotas de uma solução 5% (m/v) de $KMnO_4$ foram adicionadas para a estabilização destas soluções, uma solução 3% (v/v) de HCl foi utilizada como solução carreadora e, como agente redutor foi utilizada uma solução 0,2% (m/v) de $NaBH_4$ em NaOH 0,05% (m/v).