

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS VIA SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA

Cristina Gonçalves*, Déborah I.T. Fávaro*

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

A contaminação mercurial é considerada como um dos mais sérios problemas ambientais, principalmente dentro do ecossistema da floresta Amazônica, onde mercúrio é utilizado para amalgamação do ouro, durante o processo de extração. Embora diversos pesquisadores estejam desenvolvendo novos métodos para a análise de mercúrio, ainda é muito difícil se obter resultados confiáveis quando a amostra contém um teor muito baixo deste elemento. Neste trabalho, é apresentado um procedimento radioquímico para determinação de mercúrio, a fim de aumentar a sensibilidade da análise por ativação neutrônica. Após irradiação, materiais geológicos de referência - Buffalo River Sediment (BRS - NIST SRM 2704), Lake Sediment (BCR - CRM 280) e GXR-5 (USGS - AEG) - foram lixiviados com *acqua regia* em uma bomba Parr, a qual foi aquecida em um forno de microondas doméstico, e então utilizou-se dietilditiocarbamato de bismuto para preconcentrar o mercúrio pela técnica de extração por solvente. Este procedimento elimina a interferência causada pelo fotopico de 279 keV do ^{75}Se e pela irradiação de fundo proveniente do fotopico de 511 keV do ^{64}Cu .

I. INTRODUÇÃO

O mercúrio é considerado o mais perigoso dos poluentes metálicos [1] e apesar deste fato, vem sendo usado pelo homem há, pelo menos, 3500 anos [2] em diversas atividades. As emissões antropogênicas de maior relevância estão relacionadas com os usuários e as indústrias produtoras de mercúrio e seus compostos, processos pirometalúrgicos e de combustão [3].

A contaminação por Hg e os seus efeitos no ambiente e no homem somente se tornaram uma preocupação real depois dos acidentes de Minamata e Niigata no Japão, durante os anos de 1950 a 1960. Em 1953, os peixes da baía de Minamata, principais componentes da dieta da população local, continham mercúrio a um nível acima de 100 mg kg^{-1} . Diversas pessoas morreram e centenas delas começaram a padecer de encefalopatia aguda. Em 1964, uma nova epidemia se desenvolveu em Niigata, com seis casos fatais [3, 4].

O acidente mais grave envolvendo o Hg ocorreu em 1971/72, no Iraque, onde foi registrado um problema de envenenamento devido ao consumo de sementes tratadas com fungicidas à base de organomercuriais [5]. Estes cereais continham em média, $9,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de metilmercúrio na farinha de trigo utilizada na fabricação de pães consumidos pela população durante dois meses. O consumo destes pães ocasionou a morte de mais de 500 pessoas.

Apesar dos inúmeros acidentes que ocorreram no planeta, o Hg ainda continua sendo utilizado indiscriminadamente em diversas atividades, principalmente dentro do ambiente florestal.

O aumento acelerado da atividade garimpeira de ouro em várias regiões brasileiras, onde o Hg é usado para amalgamar o ouro durante o processo de extração, tem chamado a atenção de estudiosos que se preocupam com o problema ambiental, já que o impacto causado pelo lançamento de Hg no ecossistema pode ter resultado direto na poluição generalizada das águas, sedimentos, atmosfera e biota [6].

Diversos estudos sugerem que a perda de Hg para a produção de 1 Kg de Au deve variar entre 1,3 e 2,0 Kg [7]. Como resultado, cerca de 50 a 70 toneladas de Hg são lançadas anualmente no ambiente por esta atividade. Se comparado este número com as estimativas globais de entradas antropogênicas de Hg para o ambiente que variam de 630 a 2000 toneladas anuais, a mineração de ouro no território brasileiro poderá estar contribuindo com 1 a 7% da entrada antropogênica global [6].

Inúmeras pesquisas vem sendo realizadas com a análise de matrizes biológicas e geológicas (como sedimentos e solos) para avaliar a qualidade do meio ambiente em relação ao teor de Hg. Neste trabalho, foi desenvolvido um procedimento de separação radioquímica para determinação de Hg presente em solos e sedimentos a baixas concentrações. O método foi certificado com os

materiais de referência Buffalo River Sediment (BRS - NIST SRM 2704), Lake Sediment (BCR - CRM 280), para sedimentos, e GXR-5 (USGS - AEG), para solos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do Padrão Sintético de Hg. Para a preparação do padrão sintético de Hg, dissolveu-se HgO, da Aldrich Gold Label a 99,999% de pureza, em ácido nítrico diluído 1:1. A solução foi então transferida para um balão volumétrico calibrado de 25 mL, onde foi completado o volume com água destilada. A solução obtida foi homogeneizada e em seguida, pipetou-se 1 mL desta solução em um outro balão calibrado de 100 mL, ao qual adicionou-se 10 mililitros de ácido clorídrico concentrado da Merck e então foi completado o volume com água destilada. A concentração da solução de Hg foi de 21,904 µg/mL.

Procedimento de Separação Radioquímica. As amostras e padrões foram irradiados por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, em ampolas de quartzo. Após dez dias de resfriamento, as amostras foram transferidas para bombas de teflon (Parr), onde se adicionou 100 µg de carregador de Hg.

Para a digestão da amostra, acrescentou-se água régia às bombas, e estas foram colocadas em um forno de microondas doméstico por um minuto, sob uma potência de 200 MW (sedimento) ou 280 MW (solo). As amostras e uma alíquota do padrão de Hg foram submetidas ao mesmo processamento químico. À solução-padrão adicionou-se 200 mg de amostra inativa (amostra que estava sendo analisada sem ser submetida à irradiação).

As amostras foram transferidas para um béquer e, em seguida, filtradas para separar a amostra dissolvida do resíduo. Após acerto de pH para 1,5 com hidróxido de amônio, as amostras foram transferidas para funis de separação, onde o Hg foi extraído com 25 mL de $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em clorofórmio, com um tempo de agitação de cinco minutos. Para se obter uma extração quantitativa, após a extração lavou-se a fase aquosa com 5 mL de clorofórmio. A fase orgânica contendo o Hg e a fase aquosa foram transferidas para frascos de contagem para a posterior determinação do Hg por meio da medida da atividade dos radioisótopos ^{203}Hg e ^{197}Hg . A Figura 1 ilustra esquematicamente o procedimento radioquímico adotado para a realização deste trabalho.

Contagens. As medidas da atividade gama induzida dos radioisótopos ^{203}Hg e ^{197}Hg foram feitas em um sistema de espectrometria gama de alta resolução com detector de Ge hiperpuro GEM 20190 ligado a uma placa ORTEC 8K e eletrônica associada, com resolução de 1,81 keV para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 2,28 keV para o pico de 1332,49 keV para o ^{60}Co .

Utilizou-se o programa de computação VISPECT, em linguagem TURBO BASIC para processamento dos espectros.

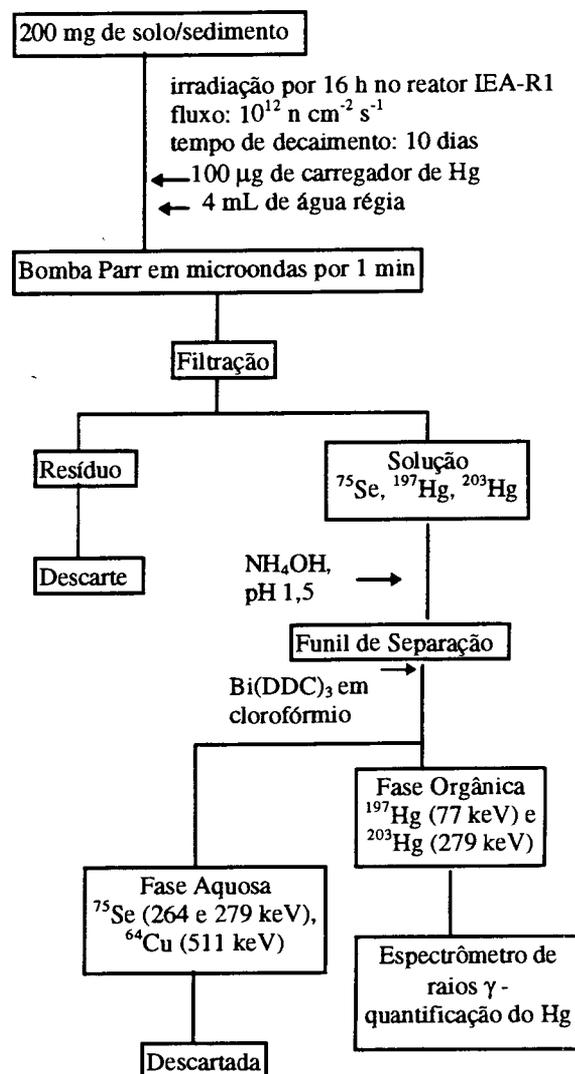


Figura 1. Diagrama Esquemático do Procedimento de Separação Radioquímica do Hg

III. PROCEDIMENTO

A seleção correta do procedimento de decomposição de amostras de material geológico é crítica para a qualidade das análises usando qualquer técnica analítica que exija amostras em solução [8], uma vez que aumentam as possibilidades de introdução de erros analíticos devido principalmente a:

1. Perda de analitos. Durante a solubilização das amostras pode haver perda de analitos ou pela própria volatilização ou pela adsorção nas paredes do frasco de digestão. Nas separações radioquímicas, este segundo problema é eliminado pela adição de carregadores.
2. Dissolução incompleta do analito.

3. Contaminação. Este é um problema bastante comum nas técnicas analíticas convencionais, mas praticamente inexistente quando a amostra é decomposta após sua ativação.

Essas imprecisões analíticas devem ser evitadas por procedimentos apropriados de dissolução de amostras. Esta pode ser feita em recipientes abertos ou fechados, e os elementos a serem analisados podem ser solubilizados por dois procedimentos:

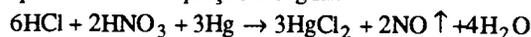
- Lixiviação: os elementos são retirados da matriz pela solubilização preferencial por um reagente apropriado, geralmente um ou misturas de ácidos inorgânicos. A porção não solubilizada é filtrada e descartada.

- Fusão: nesse caso a solubilização é total (matriz e analitos). Utilizam-se carbonatos e hidróxidos alcalinos, hidrogenossulfatos, fluoretos, compostos de boro e outros reagentes como fundentes.

Elementos como o mercúrio são facilmente lixiviados da amostra, não requerendo sua total solubilização. Desta maneira, pode-se reduzir o tempo de análise. No entanto, a digestão de amostras para elementos voláteis, como o mercúrio, requer recipientes fechados e inertes (bombas de teflon), aquecidos em forno convencional (mufla), bloco de areia, etc.

Atualmente as amostras têm sido solubilizadas em forno de microondas, uma ferramenta que proporciona maior rapidez à análise, sendo capaz de efetuar solubilizações mais confiáveis do que as efetuadas com os métodos convencionais.

Neste trabalho, amostras de solo e sedimento foram tratadas com água régia, uma mistura 1:3 dos ácidos inorgânicos concentrados HNO₃ e HCl, para lixiviação do Hg. O ataque ácido foi realizado dentro de uma bomba Parr, a qual foi aquecida por um minuto em microondas doméstico. A potência requerida variou com o tipo de amostragem, conforme relatado no item anterior. O Hg em solução apresentou-se na forma de Hg²⁺, conforme é apresentado na equação a seguir:

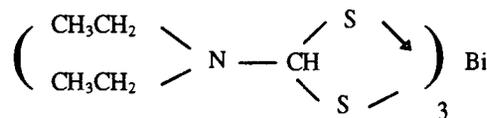


O Hg²⁺, em solução, está na forma dos dois núclídeos radioativos de Hg, ¹⁹⁷Hg e ²⁰³Hg, que foram formados após a ativação com nêutrons. Geralmente, é mais vantajosa a escolha do pico de 77,6 keV do ¹⁹⁷Hg sobre o de 279,20 keV do ²⁰³Hg para análises quantitativas, já que o primeiro apresenta uma maior intensidade em relação ao segundo. Contudo, para análise de Hg em amostras ambientais, pode-se encontrar interferência causada pelo pico de 511,0 keV do ⁶⁴Cu na contagem do ¹⁹⁷Hg, por produzir uma alta radiação de fundo.

Após a irradiação, também é formado o núclídeo radioativo ⁷⁵Se, cuja meia-vida é de 119,77 dias [9]. A presença do pico de 279,54 keV deste radioisótopo interfere diretamente na medida do ²⁰³Hg (279,20 keV), de meia-vida de 46,61 dias.

Para se eliminar tais interferências, Bi(DDC)₃ foi introduzido como um agente de pré-concentração para extrair Hg pela técnica de extração por solvente.

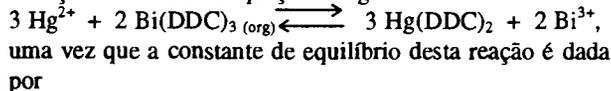
O dietilditiocarbamato de bismuto - Bi(DDC)₃,



é um composto amarelo cristalino, solúvel em muitos solventes orgânicos, dentre eles o clorofórmio (HCCl₃). Sua constante de extração, K_{Bi(DDC)₃}, é da ordem de 10¹¹, enquanto que a constante de extração do Hg(II), K_{Hg(DDC)₂}, é da ordem de 10⁵⁴ [10]. As constantes estão definidas nas expressões abaixo:

$$K_{\text{Hg(DDC)}_2} = \frac{[\text{Hg(DDC)}_2]_{\text{org}}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{DDC}]^2} \quad K_{\text{Bi(DDC)}_3} = \frac{[\text{Bi(DDC)}_3]_{\text{org}}}{[\text{Bi}^{3+}][\text{DDC}]^3}$$

Assim, o Hg(II) pode ser facilmente convertido a Hg(DDC)₂ com Bi(DDC)₃ em clorofórmio, de acordo com a reação mostrada na equação a seguir:



$$K = \frac{[\text{Hg(DDC)}_2]_{\text{org}}^3 [\text{Bi}^{3+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}]^3 [\text{Bi(DDC)}_3]_{\text{org}}^2}$$

então,

$$K = \frac{K_{\text{Hg(DDC)}_2}}{K_{\text{Bi(DDC)}_3}} = \frac{(10^{54})^3}{(10^{11})^2} = 10^{140},$$

pela combinação das definições das constantes K_{Hg(DDC)₂} e K_{Bi(DDC)₃}.

Assim, desde que as constantes de extração da maioria dos metais existentes na amostra sejam menor que a do Bi(III), Hg pode ser extraído de maneira altamente seletiva em solução de Bi(DDC)₃ em HCCl₃. Devido a sua elevada constante de extração, a extração do Hg (II) com Bi(DDC)₃ não sofre interferência de haletos como Cl⁻ ou Br⁻, que são ânions presentes mais comuns em soluções aquosas de amostras ambientais, embora os complexos de haleto de Hg sejam muito estáveis [11]. Uma outra vantagem do uso do Bi(DDC)₃ na extração do Hg(II) de soluções ácidas é que este apresenta uma menor velocidade de decomposição que HDDC ou NaDDC [12].

Na prática, uma quantidade superior à estequiométrica de Bi(DDC)₃ é usada no processo de pré-concentração para assegurar a completa extração, de acordo com as equações apresentadas neste item. O volume de solução de Bi(DDC)₃ usado na extração de Hg é geralmente menor que a da solução digerida. Esta também é uma grande vantagem de se recorrer a este tipo de pré-concentração [13].

O método foi anteriormente certificado utilizando-se Zn(DDC)₂ como agente extrator [14]. Porém, a sua constante de estabilidade é menor que a do Se(DDC)₂ [15], eliminando-se, com este procedimento, somente a interferência do ⁶⁴Cu.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados obtidos na análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment, Lake Sediment e GXR-5, com os respectivos limites de detecção. Os valores certificados também estão inseridos na tabela.

TABELA 1. Resultados Obtidos para Hg, em mg kg^{-1} , na Análise dos Materiais de Referência Buffalo River Sediment (NIST 2704), Lake Sediment (BCR - CRM 280) e GXR-5 (USGS -AEG) via Separação Radioquímica

Material de Referência	BRS	LS	GXR-5
Presente trabalho	1,50±0,03 (3)	0,69±0,03 (2)	0,161±0,003 (2)
Valor Certificado	1,47±0,07	0,670±0,019	0,158
Desvio Padrão (%)	2,0	4,8	1,9
Erro Relativo (%)	2,0	2,7	1,9
Limite de Detecção	0,014	0,013	0,054

() - número de determinações

Os resultados apresentam desvios padrões relativos oscilando entre 1,9 e 4,8%. Comparando-se os valores analíticos com os certificados, verifica-se que há concordância entre eles, com erros relativos baixos, inferiores a 3,0%. Os resultados estatísticos são considerados satisfatórios para análises envolvendo quantidades elementares a nível de traço.

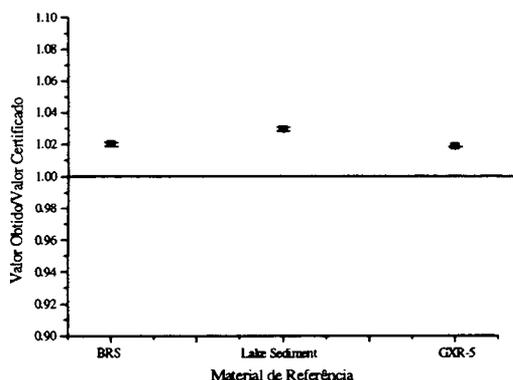


Figura 2. Normalização do Valor Obtido Neste Trabalho com os Materiais de Referência

A Figura 2 apresenta um gráfico de normalização dos valores obtidos com os certificados. Embora todos os pontos estejam acima da linha de normalização, esta relação não foi maior que 1,03, com barras de erro muito pequenas. Estes resultados estatísticos encontrados indicam, respectivamente, a exatidão e precisão do procedimento analítico desenvolvido, mostrando que é eficaz para a análise de Hg em solos com níveis acima de $54 \mu\text{g kg}^{-1}$, e em sedimentos, com teores superiores a $14 \mu\text{g kg}^{-1}$.

AGRADECIMENTO

Ao FINEP e CNPq, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Winfield, A. **Environmental Chemistry**. 1st ed. Cambridge University Press, chapter 4 and 5, 1995.
- [2] Nriagu, J.O. **The biogeochemistry of mercury in the environment**. Ed. Nriagu, J.O. Elsevier, Amsterdam - chapter 2, 1979.
- [3] Veiga, M.M.; Fernandes, F.R.C. (Organizers). **Poconé: Um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo**. Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Rio de Janeiro, 1991.
- [4] Baiard, C. **Environmental Chemistry**. 2nd. ed. W.H. Freeman and Company, New York, p.347-362, 1995.
- [5] OMS. **El uso de mercurio y compuestos alternativos en el tratamiento de semiellas**. Ginebra, FAO/OMS, 1974 (série de informe técnico, 555).
- [6] Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.; Malm, O.; Souza, C.M.M.; Silveira, C.G.; Bastos, W.R. **Mercúrio no meio ambiente: risco potencial das áreas garimpeiras no Brasil**, Acta Limnol. Brasil., vol. 3, p. 967-977, 1990.
- [7] Lacerda, L.D. and Pfeiffer, W.C. **Mercury from Gold Mining in the Amazon Environment - An Overview**, Química Nova, vol 15, p 155-160, 1992.
- [8] Boaventura, G.R. e Ribeiro, R.L.V. **Decomposição de silicatos usando forno de microondas**, V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Niterói/RJ, 1995.
- [9] Bode, P.; Hoffman, E.L.; Lindstrom, R.L.; Parry, S.J.; Rosenberg, R.J. **Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory**. I.A.E.A. Techdoc 564, Vienna, 1990.

[10] Yu, J.C.; Lo, J.M.; Wai, C.M. Extraction of gold and mercury from sea water with bismuth diethyldithiocarbamate prior to neutron activation - γ spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, v. 154, p.307-312, 1983.

[11] Lo, J.M.; Wei, J.C.; Yeh, S.J. *J. Anal. Chim. Acta*, v. 97, p. 311, 1978.

[12] Wyttenbach, A.; Bajo, S. Extractions with metal-dithiocarbamates as reagents, *Anal. Chem.*, vol. 47, p.1813-1817, 1975.

[13] Lo, J.M.; Wei, J.C.; Yang, M.H.; Yeh, S.J. Preconcentration of mercury with lead diethyldithiocarbamate for neutron activation analysis of biological and environmental samples, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, v. 72, p. 571-585, 1982.

[14] Fávoro, D.I.T.; Gonçalves, C.; Vasconcellos, M.B.A.; Oliveira, S.M.B. Aplicação do método de análise por ativação à determinação de Hg total e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos da região da Serra do Navio, no estado do Amapá, III ENAN, v. II, p. 1214-1220, 1995.

[15] Alfassi, Z. B. *Activation Analysis*, vol 2, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1990

ABSTRACT

Mercury contamination has been recognized as one of the most serious pollution problems, mainly upon the ecosystem of Amazonian forest, where mercury is employed to amalgamate fine gold particles. Although several researchers have been developing novel methods for mercury analysis, it is still very complicated to obtain reliable results when the sample contains low quantity of this element. In this work, a radiochemical procedure is presented in order to increase the neutron activation analysis' sensivity. After irradiation, geological reference materials - Buffalo River Sediment (BRS - NIST SRM 2704), Lake Sediment (BCR - CRM 280) and GXR-5 (USGS - AEG) - were leached with *acqua regia* in a Parr bomb placed in a domestic microwave oven and then bismuth diethyldithiocarbamate was used to preconcentrate mercury by solvent extraction. This procedure eliminates the interference from 279 keV photopeak of ^{75}Se and background irradiation from 511 keV photopeak of ^{64}Cu .