

## DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM TECIDO DE PEIXE POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA APÓS DIGESTÃO A FRIO

Marcos Antonio de Sousa e Maria Inês Costa Cantagallo

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

### INTRODUÇÃO

Devido ao alto grau de toxicidade do mercúrio (1), é necessário o desenvolvimento de métodos de análise cada vez mais sensíveis e exatos para controle dos níveis de contaminação deste elemento nas cadeias alimentar e ambiental do homem. Apesar do mercúrio poder ser determinado facilmente e com boa sensibilidade por métodos espectrométricos de absorção atômica e fluorescência (2), as técnicas voltamétricas têm apresentado limites de detecção de até  $10^{-12}$  M (3) com boa precisão.

A matéria orgânica é um dos mais sérios interferentes nas técnicas voltamétricas. Por isso, amostras que as contenham em altas concentrações, especialmente amostras biológicas, devem ser tratadas com muito cuidado para promover a sua total eliminação. Particularmente na determinação de mercúrio que é volátil em temperaturas relativamente baixas, essa eliminação tem que ser efetuada sem aquecimento, impedindo a sua perda.

Diversos autores (4 a 7) vêm utilizando um procedimento que previne a volatilização do mercúrio. Consiste em um tratamento químico para a eliminação de matéria orgânica seguido de uma pré concentração do mercúrio em um eletrodo imerso diretamente na solução resultante deste tratamento com a posterior redissolução do mercúrio em uma solução composta do eletrólito puro.

O presente trabalho descreve o procedimento utilizado para a destruição da matéria orgânica em amostras de tecido de peixe, bem como o procedimento voltamétrico para análise do mercúrio, baseado em trocas de soluções nas etapas de pré concentração e redissolução.

### PARTE EXPERIMENTAL

O método da voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, empregado neste trabalho, utiliza como eletrólito uma mistura de ácidos perclórico 0,1 M e clorídrico 3,0 mM e apresenta um limite de detecção calculado como três vezes o desvio padrão do branco de  $5,7 \times 10^{-12}$  M (3).

#### Equipamento e reagentes

Utilizou-se um processador voltamétrico Metrohm VA 646 com estação de trabalho químico VA 647 composto por um sistema de três eletrodos: eletrodo rotativo de disco de ouro, eletrodo de referência de prata/cloreto de prata em KCl 3 M e eletrodo auxiliar de platina.

Todos os reagentes utilizados eram de grau P.A. sem nenhuma purificação prévia, exceto o mercúrio metálico, utilizado no preparo das soluções padrões, que foi

bidestilado em vácuo. A água utilizada no preparo das soluções e na descontaminação de células e eletrodos foi preparada por destilação em destilador de quartzo seguida da purificação por sistema Milli-Q (Millipore Inc). As soluções padrões de mercúrio foram estabilizadas como descrito por Feldman (8).

#### Ativação do eletrodo de ouro

O eletrodo de ouro, para eliminação de filmes óxidos, foi polido diariamente antes do início das análises com uma suspensão de alumina extra fina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) em água e disco de polimento (lixa de papel). Após esse polimento foram aplicados alternativamente diversos ciclos de potenciais de 1 e 0 V, em eletrólito puro, objetivando a ativação do eletrodo

#### Tratamento das amostras

Escolheu-se uma amostra certificada de tecido de peixe para a aplicação do método de tratamento de amostra proposto. A amostra (MA-B-3/TM) foi certificada pela Agência Internacional de Energia Atômica e possui  $0,51 \mu\text{g/g}$  de mercúrio (9).

Utilizou-se a digestão ácida com os ácidos nítrico e perclórico concentrados que se mostrou eficiente na destruição da matéria orgânica em amostras de leite liofilizado (10), conforme segue: em cerca de 0,1 g de amostra adicionou-se 0,8 ml de ácido nítrico concentrado, manteve-se sob agitação por ultra som por 15 minutos, adicionou-se 1,0 ml de ácido perclórico concentrado, mantendo-se em ultra som por mais 60 minutos. Em seguida, deixou-se a amostra em digestão por 24 h em recipiente fechado e em temperatura ambiente. Após a digestão, diluiu-se a amostra com cerca de 8 ml de água e filtrou-se diretamente em uma célula voltamétrica completando-se o volume para cerca de 20 ml com água. Eliminou-se o oxigênio borbulhando-se nitrogênio ultra puro por 10 minutos nesta solução e em outra contendo 20 ml do eletrólito puro.

#### Procedimento voltamétrico

A deposição sobre o eletrodo rotativo de ouro (pré-concentração) do mercúrio da amostra foi efetuada diretamente na solução que o contém, sem separação química prévia, aplicando-se um potencial de -350 mV contra Ag/AgCl por 240 s, mantendo-se uma rotação do eletrodo de 2620 rpm.

Desligou-se o sistema, retirou-se o eletrodo da solução amostra lavando-o cuidadosamente com água. Esse eletrodo foi imerso na célula que contém somente o eletrólito puro, onde se fez a redissolução do mercúrio e cuja determinação foi efetuada aplicando as técnicas de pulso diferencial entre 400 e 800 mV contra Ag/AgCl e a de adição de padrão, seguindo-se o procedimento citado acima.

## RESULTADOS E CONCLUSÃO

O teor de mercúrio encontrado de três determinações foi de  $0,47 \pm 0,14 \mu\text{g/g}$ . Esse resultado difere em -7,8% do resultado certificado ( $0,51 \mu\text{g/g}$ ), porém encontra-se dentro do seu intervalo de confiança.

O procedimento para a destruição de matéria orgânica não provoca aquecimento significativo da amostra evitando-se com isso, a volatilização do mercúrio. A adição prévia de ácido nítrico diminui o risco de reação violenta entre a matéria orgânica e o ácido perclórico.

O procedimento de troca de soluções para pré concentração e redissolução evita a interferência da matéria orgânica e de outros elementos contidos na amostra que de outra maneira poderiam interferir nas análises.

O resultado obtido mostra que os procedimentos utilizados são satisfatórios para amostra de tecido de peixe.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e FAPESP, para o desenvolvimento do presente trabalho.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 01 - Friberg, L.; Vostal, D.; Mercury in the Environment; CRC Press, Cleveland, 1972
- 02 - Ure, A.M.; Anal. Chim. Acta; 76(1975)1-26
- 03 - Sousa, M.A.; Cantagallo, M.I.C.; Estabelecimento de um método voltamétrico para a determinação de mercúrio, XXXII Congresso Brasileiro de Química de 26 a 30 de outubro de 1992, Belém - PA.
- 04 - Lexa, J.; Stulik, K.; Talanta, 36(1989)843-8
- 05 - Hátle, M.; Talanta, 34(1987)1001-7
- 06 - Sipos, L.; Valenta, P.; Nurnberg, H.W.; Branica, M., J. Electroanal. Chem., 77(1977)263-6
- 07 - Fukai, R.; Huynh-Ngoc, L.; Anal. Chim Acta, 83(1976)375-9
- 08 - Feldman, C.; Anal. Chem., 46(1974)99-102
- 09 - Information Sheet, Reference Material MA-B-3/TM (Trace and Other Elements in Fish Tissue), Internacional Atomic Energy Agency, June 1988
- 10 - Sousa, M.A.; Cantagallo, M.I.C.; Determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em leite liofilizado utilizando a técnica da voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial com eletrodo de mercúrio. III Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos em Alimentos, 21 a 23 de outubro de 1992, São Paulo-SP.