

## Quantificação de mercúrio em pescado via cronopotenciometria de redissolução usando eletrodos de filme de ouro

Rodrigo A. A. Munoz<sup>1</sup>, Marcio A. Augelli<sup>2</sup>, Maria I. C. Cantagallo<sup>3</sup>, \*Lúcio Angnes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, USP; <sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; <sup>3</sup>IPEN, CNEN-SP, \*luangnes@iq.usp.br

### Introdução

A legislação brasileira determina como limite máximo os valores de 0,5 e 1,0 mg de mercúrio por quilograma de pescado, em espécies onívoras e predadoras, respectivamente [1]. Acumulando-se principalmente como metilmercúrio, o metal se distribui na cadeia alimentar do meio aquático sofrendo o processo da biomagnificação, ou seja, quanto maior o nível trófico, maior a quantidade acumulada de mercúrio. A contaminação é avaliada através de levantamentos que usam como técnica de análise os métodos espectroscópicos (em especial a espectrometria de absorção atômica a vapor frio (CVAAS)), após tratamento adequado das amostras por métodos de ataques químicos já consagrados [2]. São raros (e muitas vezes de difícil acesso) os trabalhos apresentados na literatura sobre quantificação de mercúrio em pescado por via eletroanalítica. O presente trabalho apresenta um método de análise via cronopotenciometria de redissolução (CCSA), usando eletrodos de filmes de ouro, após adaptação de métodos já existentes de pré-tratamento de amostras em forno de microondas, em meio com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

### Experimental

Todas as soluções foram preparadas com água duplamente filtrada, destilada e deionizada (Nanopure system, Dubuque, IA,  $R \geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). As soluções padrões de metais ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em meio de ácido nítrico (1% m/V), Aldrich) foram diluídas antes de cada experimento. Solução de ácido clorídrico foi preparada por diluição do respectivo reagente (Suprapur Merck). O peróxido de hidrogênio (Perhidrol 30% v/v - PA) foi obtido da Merck. O pescado analisado foi adquirido no mercado varejista de São Paulo, embalado em saco plástico e mantido em gelo e depois sob refrigeração a  $-5^\circ\text{C}$ . Foram retiradas amostras da musculatura lateral dos peixes. Amostras de camarões foram obtidas já limpas. Após homogeneização, as amostras foram mantidas sob refrigeração. Como controle analítico foi usada uma amostra seca certificada de pescado, (Reference Material MA-A-2 - International Laboratory of Marine Radioactivity). Trataram-se as amostras no sistema de forno de microondas CEM Corporation, modelo MDS - 2000. As análises de mercúrio foram feitas com potenciostato Autolab PGSTAT-20 (Ecochemie) interfaceado a computador. Todas as análises foram realizadas em presença de  $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo o potencial de pré-concentração fixado em 0,3 V. O eletrodo de trabalho, de filme de ouro, foi obtido a partir de CDs (Compact Discs), conforme método desenvolvido em nossos laboratórios e usado com sucesso para diversas aplicações [3-6]. Como eletrodos auxiliar e de referência foram usados respectivamente um fio de platina e eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}_{(\text{NaCl sat.})}$  miniaturizado. Utilizou-se como célula eletroquímica uma proveta de polipropileno cortada (Nalgon).

Como eletrodos de ouro apresentam desempenho diferenciado na presença de cloretos (eletrolito), a elevada concentração de ácido nítrico (provindo da etapa de abertura da amostra) favoreceria a formação de cloreto de nitrosila, que reage com o sensor eletroquímico, tornando as medidas pouco reprodutíveis. Visando contornar este problema, foram estudadas variações dos métodos tradicionais de tratamento de amostras de peixes por forno de microondas. O processo de abertura, realizado em duas etapas, a primeira utilizando apenas ácido nítrico e a segunda adicionando peróxido de hidrogênio levou aos resultados mais satisfatórios. A massa de pescado e de camarão utilizada em cada digestão foi de  $\approx 0,2 \text{ g}$ . A elevada sensibilidade dos métodos eletroanalíticos possibilita que as amostras sejam significativamente diluídas (20 a 100 vezes) o que minimiza a formação de cloreto de nitrosila.

Para a relação  $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ , o programa que se mostrou mais adequado para a menor quantidade de ácido nítrico possível, foi:

- Etapa 1 100% potência (630 W): amostra + 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 mL  $\text{HNO}_3$   
4 estágios de pressão (psi) / t (min): 50 / 10; 60 / 10; 80 / 6; 100 / 6  
Etapa 2 100% potência (630 W): adição de 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$   
1 estágio de pressão (psi) / t (min): 80 / 10

9851

## Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta cronopotenciogramas para incrementos de  $\sim 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio (b, c, d), para uma das análises realizadas com a amostra seca certificada (a) (valor nominal =  $0.47 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ ); o valor médio obtido para 7 análises foi  $0.55 \pm 0.06 \text{ mg kg}^{-1}$ , e a curva de calibração resultante apresenta boa linearidade ( $R=0,9988$ ).

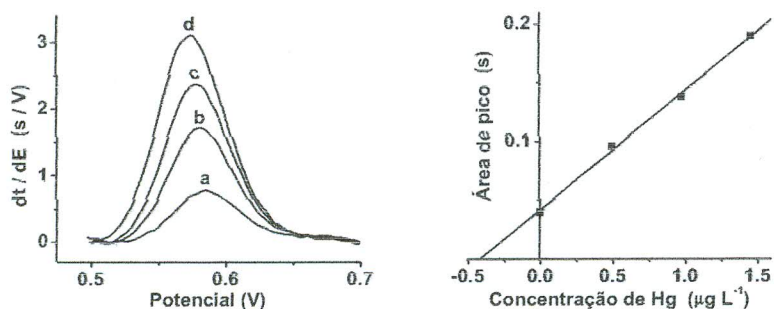


Figura 1. Cronopotenciogramas para amostra certificada digerida (a) e 3 adições de  $\sim 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio (b, c, d) e a respectiva curva analítica ( $R=0.9995$ ).  $E_d = 0.30 \text{ V}$  (300 s);  $E_c = 0.75 \text{ V}$  (30 s);  $i = 0,4 \mu\text{A}$ ; diluição: 60 vezes

A Figura 2 apresenta os resultados para uma amostra de corvina (*Macropogonias furnieri*). A primeira curva corresponde à amostra digerida e os seguintes a incrementos de  $\sim 1 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio.

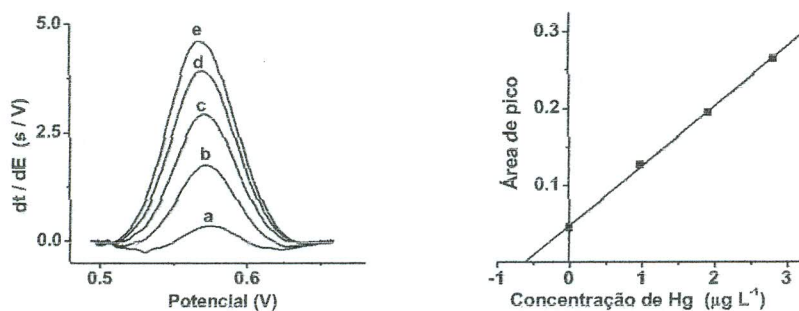


Figura 2. Cronopotenciogramas para amostras digeridas (a) de corvina com 3 adições de  $\sim 1 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio (b, c, d) e a respectiva curva analítica.  $E_d = 0.30 \text{ V}$  (300 s);  $E_c = 0.75 \text{ V}$  (30 s);  $i = 0,4 \mu\text{A}$ ; diluição: 20 vezes.

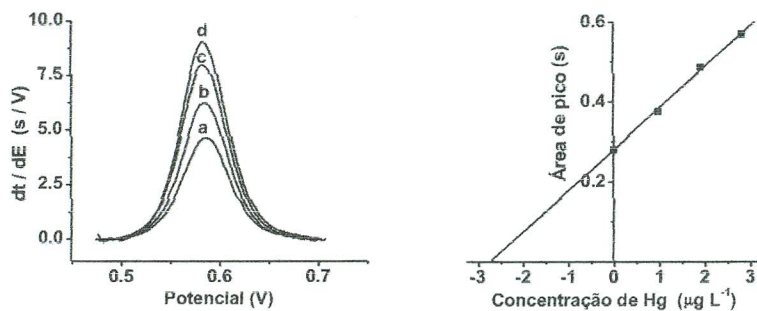


Figura 3. Cronopotenciogramas para amostras digeridas (a) de cação com 3 adições de  $\sim 1 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio (b, c, d) e a respectiva curva analítica ( $R=0.9989$ ).  $E_d = 0.30 \text{ V}$  (300 s);  $E_c = 0.75 \text{ V}$  (30 s);  $i = 0,4 \mu\text{A}$ ; diluição: 10 vezes.

A Figura 3 apresenta cronopotenciogramas referentes à amostra digerida (a) de cação azul (*Prionace glauca*) com adições (b, c, d) de  $1\mu\text{g L}^{-1}$  em mercúrio. O valor obtido,  $1,9\text{ mg kg}^{-1}$ , é maior que o estabelecido como máximo ( $1\text{ mg kg}^{-1}$ ) pela legislação vigente [1]. Estes valores estão em concordância com os dados apresentados por outros autores [2,3].

A Tabela I mostra os valores de mercúrio total encontrado em pescado cujas amostras foram utilizadas no presente estudo para testes iniciais da metodologia apresentada (média de cinco determinações).

Tabela I. Valores do mercúrio total encontrado em amostras de pescado pelo método proposto.

Espécie	$\text{mg kg}^{-1}$	Espécie	$\text{mg kg}^{-1}$
Cação Azul	$1,9 \pm 0,1$	Tilápia	$0,154 \pm 0,008$
Camarão 7 barbas	$0,151 \pm 0,005$	Pargo	$0,116 \pm 0,005$
Corvina	$0,140 \pm 0,007$	Bagre	$0,346 \pm 0,017$
Traíra	$0,048 \pm 0,003$	Manjuba	$0,050 \pm 0,005$
Sardinha	$0,0526 \pm 0,005$		

### Conclusões

A determinação de mercúrio total em pescado por métodos espectrométricos [2,3] apresenta um desvio médio nos resultados situado na faixa de 10%, similar aos resultados obtidos neste estudo, utilizando a cronopotenciometria de redissolução, o que demonstra a equivalência dos dois métodos. Para a amostra certificada o resultado obtido foi maior que o valor nominal, respectivamente  $0,55 \pm 0,06$  e  $0,47 \pm 0,02$  mg/kg. Para ensaios com a amostra certificada, o limite de detecção calculado foi de  $25\text{ ng L}^{-1}$ , superior aos limites obtidos em estudos envolvendo amostras de água. A escolha dos reagentes utilizados no tratamento de amostras de pescado utilizando o forno de microondas permite que, dentro das condições estabelecidas, a cronopotenciometria de redissolução possa ser utilizada de forma muito satisfatória. Fica demonstrado também que as técnicas eletroanalíticas de redissolução podem ser tão eficientes quanto as mais tradicionais para a quantificação de mercúrio total em pescado.

*Agradecimentos* Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (Projeto 01/11271-8) CNPq e CAPES.

### Referências

- 1 - Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998, ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/search.php>, último acesso em 06/04/2004.
- 2 - E. L. Chicourel, A. Tenuta Filho, A. M. Sakuma, O. Zenebon, A. Amorim, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **15**, 1995, 144-149.
- 3 - I. C. M. Alzpurua, A. Tenuta Filho, A. M. Sakuma, O. Zenebon, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **19**, 1999, 429-432.
- 4 - E. M. Richter, M. A. Augelli, G. H. Kume, R. Mioshi, L. Angnes, *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 2000, 444-448.
- 5 - L. Angnes, E. M. Richter, M. A. Augelli, G. H. Kume, *Anal. Chem.* **72**, 2000, 5503-5506.
- 6 - E. M. Richter, M. A. Augelli, S. Magarotto, L. Angnes, *Electroanalysis* **13**, 2001, 760-764.