

## DETERMINAÇÃO DE Hg PROVENIENTE DO ETILMERCÚRIO EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL POR GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

SILVA, Caroline Santos\*; ORESTE, Eliézer Quadro; NUNES, Adriane Medeiros; VIEIRA, Mariana Antunes e RIBEIRO, Anderson Schwingel

*Laboratório de Metrologia Química, Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Instituto de Química e Geociências – Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil.*

*\*carollinesantos@yahoo.com.br*

### 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos percebe-se um grande aumento na comercialização de veículos do tipo bicombustível, os quais podem ser reabastecidos tanto com gasolina quanto com álcool hidratado, ou com a mistura de ambos em qualquer proporção. Devido à busca por fontes renováveis e a necessidade da diminuição da dependência do petróleo, existem perspectivas favoráveis à substituição da gasolina pelo álcool combustível, uma vez que a incerteza quanto ao preço em períodos de instabilidade econômica e política mundial é uma das razões para a expansão deste combustível.

No processo de combustão ocorre a emissão de substâncias indesejadas presentes nos combustíveis como, por exemplo, os metais pesados, os quais ocasionam efeitos comprovadamente nocivos à saúde humana e principalmente ao meio ambiente. Esses contaminantes, que podem estar presentes nos combustíveis devido à matéria prima ou aditivos, quando encontrados em grandes concentrações, podem afetar o processo e o sistema econômico do mesmo, além de promover a degradação, corrosão e formação de depósitos em algumas partes do motor. Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas rápidas, com adequada sensibilidade e que apresentem etapas mínimas de tratamento da amostra para o controle destes metais em combustíveis, que geralmente são encontrados em concentrações muito baixas.

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é considerada uma técnica analítica bem sucedida para a determinação de diversos elementos em nível de traço numa grande variedade de amostras. Uma das alternativas para introdução de amostra nesta técnica é a transformação da espécie de interesse em um composto volátil e seu posterior transporte para a célula de atomização. Com isso, tem-se um aumento significativo na eficiência de introdução da amostra, conseqüentemente resultando em melhores limites de detecção (LD). Quando esta transformação se faz por meio de uma reação química, o processo é conhecido como geração química de vapor (CVG). No entanto, o analito pode ser reduzido fotoquimicamente (photo-CVG) por exposição da amostra à radiação UV gerando espécies voláteis, caracterizando-se como uma alternativa simples e barata para quantificação de elementos em diferentes tipos de matrizes.

Com base neste contexto, objetiva-se nesse trabalho o desenvolvimento e a validação de uma metodologia analítica para a determinação de Hg proveniente do etilmercúrio em álcool combustível através da geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica, visto que a espécie orgânica deste metal, quando submetida a um ambiente redutor, pode ser

reduzida a sua forma elementar, mostrando assim a eficiência do método para determinações totais de Hg independentemente da espécie.

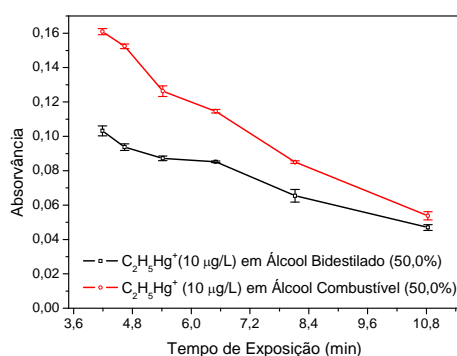
## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Para o preparo das amostras, foram adicionadas diferentes concentrações de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácido fórmico e acético) a uma solução 50,0 % v/v de álcool combustível ou de álcool bidestilado, a fim de otimizar as condições destes para a obtenção de uma maior sensibilidade para a espécie de mercúrio, bem como a minimização dos efeitos frente ambas as matrizes. O tempo de exposição da amostra a radiação UV, a qual está associada à velocidade de rotação da bomba peristáltica, também foi estudado para uma maior eficiência na redução do analito de interesse.

Curvas de calibração com padrões aquosos diluídos em álcool bidestilado, em uma faixa linear de 0 - 25,0 µg/L, foram preparadas para análises de amostras de álcool combustível. Subsequentemente, testes de adição e recuperação, que consistem em adicionar à amostra uma quantidade conhecida do analito, foram realizados para validar a metodologia proposta, tendo em vista que para este tipo de amostra, não há material de referência certificado disponível comercialmente.

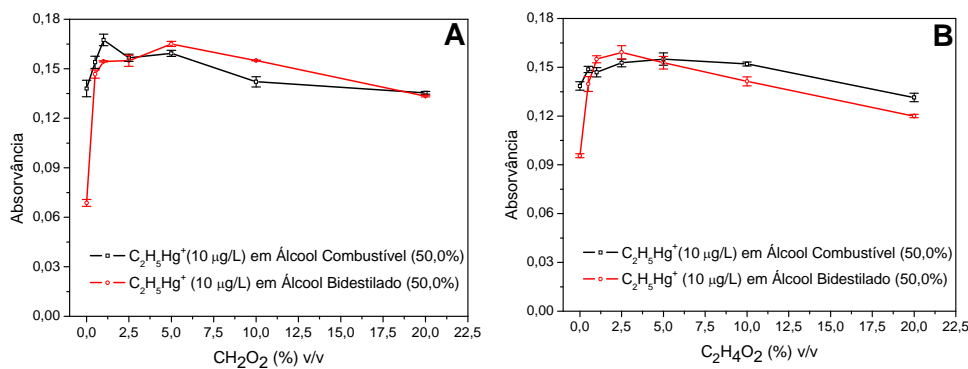
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O tempo de exposição foi estudado para os meios alcoólicos combustível e bidestilado e, de acordo com a Figura 1, é possível observar que o sinal de absorvância é mais intenso quanto menor for o tempo de irradiação. Vazões maiores de amostra resultam em tempos menores de exposição e um melhor sinal de absorvância é obtido, refletindo uma melhor sensibilidade.



**Figura 1.** Variação da absorvância em função do tempo de irradiação da luz UV na amostra.

No estudo da concentração do meio de preparo da amostra (Figura 2), foi possível verificar que em meio de CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,5 % v/v ou em C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 5,0% v/v os sinais de absorvância, em ambos os meios alcoólicos apresentaram respostas semelhantes, possibilitando assim a determinação de mercúrio total nas amostras analisadas.



**Figura 2.** Otimização das concentrações dos ácidos orgânicos para a determinação de Hg proveniente do etilmercúrio em etanol combustível e bidestilado. A) ácido fórmico; B) ácido acético.

Para ambos os métodos de preparo de amostras estudados, não foram observadas diferenças significativas nos parâmetros de méritos, conforme se pode observar pela Tabela 1. Porém, em meio de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 5,0% v/v o teste de adição e recuperação foi menos eficiente, pois foram obtidas recuperações na ordem de 95,0%, enquanto que no meio de CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,5 % v/v foram obtidas recuperações sempre próximas de 100,0%.

**Tabela 1.** Parâmetros de mérito para as curvas de calibração (faixa linear de 0 – 25,0 µg L<sup>-1</sup>) em etanol bidestilado 50,0 % v/v com os diferentes ácidos orgânicos estudados.

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hg <sup>+</sup>	
	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,5 % v/v	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 5,0 % v/v
a (L µg <sup>-1</sup> )	0,014	0,012
R	0,998	0,999
LD (µg L <sup>-1</sup> )	0,19	0,20

a = sensibilidade; R = coeficiente de correlação.

#### 4 CONCLUSÕES

A geração fotoquímica de vapor apresentou-se como uma ótima alternativa para a determinação de Hg proveniente da espécie de etilmercúrio em álcool combustível, uma vez que na presença de CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,5 % v/v foram obtidos resultados exatos e precisos. Além disso, a metodologia proposta não requer extensivos tratamentos de preparo de amostra e elimina a necessidade do uso de reagentes redutores caros e instáveis, visto que o emprego da radiação UV em análise química promove uma redução efetiva do analito mesmo presente na amostra na forma orgânica para seu estado fundamental, como no caso do etilmercúrio. A técnica possibilita assim, a determinação de Hg total e outros elementos favoráveis à geração de vapor acoplada às técnicas de espectrometria atômica.

## 5 REFERÊNCIAS

Takase, I.; Pereira, H. B.; Luna, A. S.; Grinberg, P.; Campos, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, vol. 25- 6B, 1132-1144, 2002.

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**, vol. 388, 837-847, 2007.

Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Willie S.; Sturgeon R.E.; Ultrasound Assisted Vapor Generation of Mercury. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 388, 849-857, 2007.