

# AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE MERCÚRIO DURANTE PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO

Lucilena Rebêlo Monteiro \* e Manoel Quaresma da Costa \*\*

\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049  
05508-900, São Paulo, Brasil

\*\*Universidade Federal do Pará, CCEN/UFPA Campus Guamá,  
66075-000, Belém - PA, Brasil

## RESUMO

Amostras de camarão e peixes foram investigadas por comparação quanto a retenção de mercúrio durante o processo de liofilização. Identificaram-se as vantagens e desvantagens do emprego desta técnica, como procedimento prévio. Avaliou-se a resposta destes alimentos quanto a perda em massa atribuída a água e a estabilidade durante a armazenagem, após liofilização.

## I. INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento químico que apresenta como particularidades a elevada volatilidade e a toxicidade diferenciada de cada uma de suas espécies. Dado que a toxicidade de um elemento químico varia enormemente de acordo com o ligante a ele associado [1, 2, 3], é cada vez mais frequente que se busque a determinação do composto ou espécie, e não somente do elemento.

Assim, a partir destas considerações, perdas diferenciais por volatilização, interconversões e reações secundárias desenvolvidas no interior da amostra são inteiramente indesejadas [4, 5]. Então uma das formas usuais de se estabilizar a matriz e o analito durante a armazenagem tem sido a liofilização.

Neste trabalho, foram ensaiadas dosagens de mercúrio total contido em amostras de peixe e camarão, submetidas à liofilização, visando-se avaliação quanto a retenção de mercúrio, e ao efeito de estabilização das espécies mercuriais presentes nas amostras.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Instrumental. As duas técnicas foram utilizadas na dosagem de mercúrio total:

Espectrometria de Absorção Atômica, (Espectrômetro CG - 905-BT), no Laboratório de Absorção Atômica do Curso de Pós - Graduação em Química de Produtos Naturais - UFPA, por geração de vapor frio (Figura 1), onde as condições de medida do sinal de absorção foram as mesmas otimizadas por Costa, 1988 [6].

Espectrometria de Fluorescência Atômica (Marca Brooks Rand ), empregando-se a metodologia de dosagem corrente no Laboratório de Ciências Ambientais - UFPA - Campus de Santarém (Bloom, 1993). As condições de trabalho são mostradas na Tabela 1 [6, 7, 8].

Amostras. O material biológico utilizado neste trabalho constituiu-se de amostras de camarão do tipo rosa provenientes da costa do Amapá, e amostras de algumas espécies de peixes comuns nos rios da região Amazônica sujeitos a influência de atividade garimpeira.

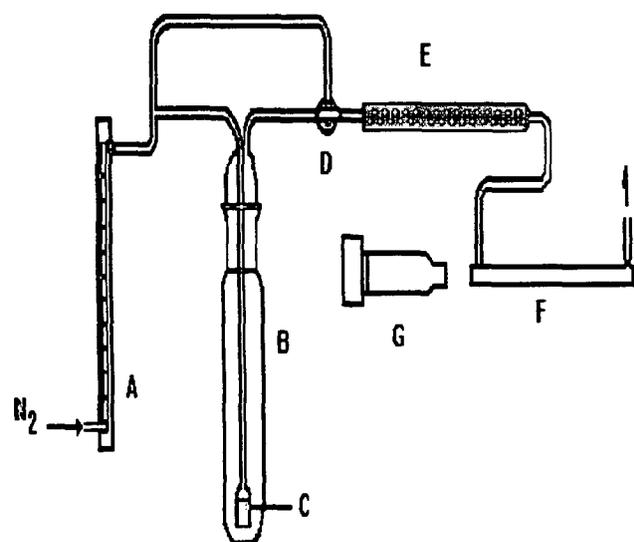
TABELA 1. Condições de Análise

Laboratório	(A)	(B)
Detector	Espectrômetro de Absorção Atômica	Espectrômetro de Fluorescência Atômica
Comprimento de onda	253,7nm	253,7 nm
Tipo de gás	Nitrogênio	Argônio (Liquid Carbonic Inc.)
Fluxo de gás	460 ml/min	150 ml/min
Corrente da Lâmpada	4 mA	4mA
Tipo de Calibração	Curva de calibração e Adição padrão	Curva de calibração e Adição padrão
Modo de medida	Altura de pico	Área de pico
Modo de introdução da amostra	Manual	Manual
Volume de Amostra	10 ml	0,100 a 0,500 ml

Preparação das amostras: O procedimento de liofilização (freeze drying) consistiu na retirada da água presente nas amostras pelo abaixamento da pressão ambiente. A amostra foi congelada rapidamente a fim de que os cristais de gelo formados fossem pequenos, e que as membranas não fossem rompidas. Após o congelamento a amostra foi colocada na câmara de baixa pressão, e submetida a uma pressão menor que 5 torr por um período de 120 horas. Foi empregado um liofilizador marca Leybold-Heraeus, modelo Lyovac GT-2.

Reagentes e soluções: Todos os reagentes usados foram de grau analítico e toda água usada foi destilada deionizada. Como solução estoque de mercúrio foi utilizada uma solução contendo 1g Hg/L, preparado a partir de HgCl<sub>2</sub> e a 5% v/v em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por diluição sucessiva desta solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5% v/v foi preparada uma solução de trabalho contendo 2µgHg/L, sempre antes do uso. Como solução redutora foi utilizada uma solução de cloreto de estanho (II) a 20% m/v. Toda a vidraria foi mantida mergulhada por 24 horas numa solução de HNO<sub>3</sub> a 10% v/v e depois lavada com água destilada deionizada.

Procedimento de digestão: As amostras de camarão e peixe liofilizadas e não liofilizadas foram submetidas aos procedimentos de digestão mostrados nas figuras 2 e 3.



- A - Medidor de fluxo (rotâmetro)  
 B - Frasco de redução  
 C - Borbulhador vidro sinterizado  
 D - Torneira de três vias  
 E - Tubo de secagem [Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]  
 F - Célula de absorção com janelas de quartzo  
 G - Lâmpada de cátodo oco para mercúrio

Figura 1. Aparato para geração de vapor frio

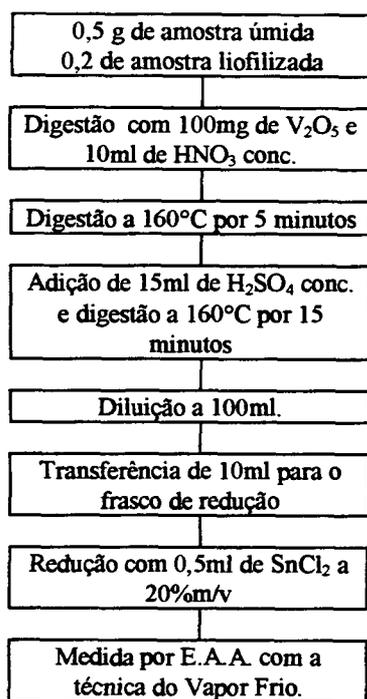


Figura 2. Procedimento de digestão empregado no Laboratório de Absorção Atômica - UFFa[9].

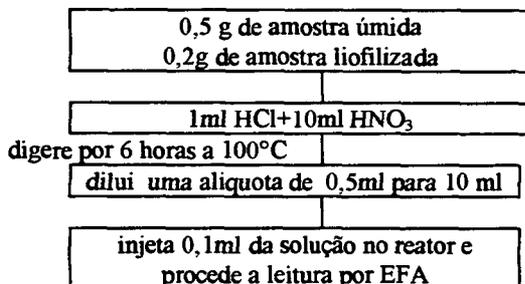
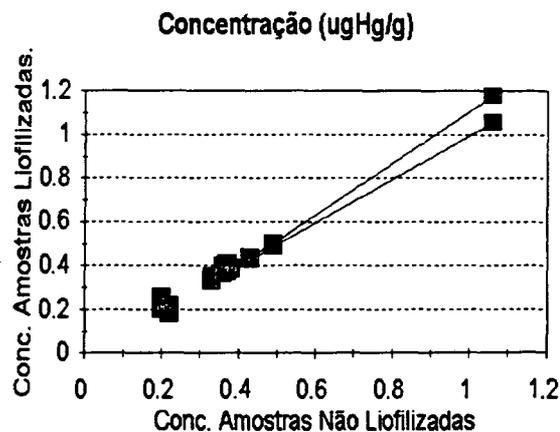


Figura 3. Procedimento de digestão Laboratório de Ciências Ambientais - UFFa - Campus Santarém[8].

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As amostras quando submetidas a liofilização não sofreram alterações quanto a cor e a textura, ocorrendo após a homogeneização alteração de odor, provavelmente devido a oxidação da matéria orgânica. A liofilização forneceu amostras secas, de fácil homogeneização, estocagem e de manuseio durante a pesagem.



■ Dados experimento ■ Reta Teórica

Resultados da Regressão Linear:  
 Constante = -0,007  
 $R^2 = 0,9679$   
 $X = 1,0780869212$   
 Desvio = 0,0742404928

Figura 4. Resultados obtidos para a comparação entre as amostras liofilizadas e não liofilizadas, e a reta dos valores esperados.

As perdas em massa de água foram aproximadas por classe. Nas amostras de camarão o valor médio foi de 70,74%, com valores variando entre 69,18% e 72,43% e com um desvio de 0,98%. Nos peixes o valor médio foi de 77,74%, com valores variando entre 71,25% e 82,98% e com um desvio de 5,98%. O maior desvio obtido para os peixes se observa devido o fato de serem analisadas várias espécies de peixes, e apenas uma de camarão. A perda de água por liofilização cria um fator de concentração para os seus constituintes orgânicos e inorgânicos, permitindo que massas maiores de amostra sejam submetidas a análise, acarretando com isto um limite de determinação mais adequado.

Os resultados em termos de concentração obtidos são mostrados na Tabela 2. Os valores de concentração das amostras liofilizadas corrigidos a uma base úmida, para fins de comparação, mostram boa concordância, com um desvio pequeno.

Neste trabalho assume-se que o comportamento esperado é o de não ocorrerem modificações da concentração de mercúrio com o procedimento de liofilização. Deste modo pode-se construir uma reta teórica na qual a concentração de mercúrio nas amostras não liofilizadas (eixo X) seria igual a concentração nas

amostras liofilizadas (eixo Y). Uma comparação entre os dados obtidos e o comportamento teórico é mostrada na figura 4.

O comportamento real muito próximo ao teórico permite dizer que não há alteração significativa da concentração de mercúrio com a aplicação do processo de liofilização.

Para que se verificasse a precisão e a exatidão do método efetuaram-se ensaios de recuperação e dosagens em outros laboratórios, estando a concordância em 99,08% (N= 4).

Os diferentes procedimentos de digestão empregados não modificaram os resultados do experimento, podendo assim a liofilização ser empregada independente do tratamento químico que se faça. A armazenagem ao longo do tempo de amostras liofilizadas, não acarretou em mudanças nas características originais, nem como não altera o conteúdo de mercúrio total

TABELA 2. Concentrações médias das amostras analisadas e percentagens de água.

Nº	NÃO LIOFILIZADA µgHg/g	LIOFILIZADA µgHg/g	DESVIO %	ÁGUA %
1	0,19	0,16	7,9	72,26
2	0,14	0,14	0	72,43
3	0,18	0,18	0	69,18
4	0,09	0,09	0	71,89
5	0,16	0,16	0	69,46
6	0,19	0,24	10,4	69,23
7	0,25	0,29	6,9	79,30
8	0,24	0,21	6,25	79,29
9	0,22	0,22	0	79,29
10	0,18	0,21	7,1	81,02
11	0,43	0,44	1,14	82,98
12	0,36	0,4	5,0	81,25
13	0,45	0,48	3,1	76,12
14	0,22	0,18	9	74,22
15	0,20	0,26	11,5	71,25
16	0,37	0,41	4,8	78,22
17	0,33	0,35	2,8	74,60
18	1,06	1,18	5,1	79,33
19	0,49	0,503	1,13	73,79

## V. CONCLUSÕES

A boa concordância entre os resultados obtidos das concentrações de mercúrio total com as amostras de

camarão e peixes, não liofilizadas e liofilizadas (corrigidas para uma base úmida), mostram que o processo de liofilização permite uma retenção adequada de mercúrio, o que demonstra a utilidade desta técnica.

Nada se garantiu neste estudo quanto a forma química do mercúrio presente nas amostras. Contudo as espécies devem estar firmemente ligadas ao enxofre pelo deslocamento de hidrogênios dos grupos proteicos sulfidril (-SH) [10] uma vez que não são deslocados durante a liofilização.

Recomenda-se o estudo de espécies, de modo a se identificar mudanças de ligantes durante o processamento da liofilização.

## REFERÊNCIAS.

- [1] CORNELIS, R. and DE-KIMPE, J.. **Elemental speciation in biological fluids.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 9, p 945-950, 1994.
- [2] COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Directive of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community.** 76/464/EEC. OJ L 129, 18 may 1976.
- [3] KAISER, G. e TOLG, G. (1980). **Mercury.** In: HUTZINGER, O. Ed. **The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 Part A-Antropogenic Compounds.** Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, p. 1 - 58
- [4] DE GOEIJ, J. J. M., VOLKERS, K. J. E TJIDE, P. S. **A search for losses of chromium and other trace elements during lyophilization of human liver tissue.** Anal. Chim. Acta, Vol. 109, p 139-143, 1979.
- [5] LA FLEUR, P. D. **Retention of mercury when freeze drying in Biological materials.** Analytical Chemistry. Vol 45, p 1534-1536, 1973.
- [6] COSTA, M. Q. da **Otimização de uma Montagem Simples para Determinação de Mercúrio por Absorção Atômica com a Técnica do Vapor Frio.** In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DA QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 6, Manaus, 1988. Anais ... Manaus, MTb/CRQ-6, p. 15-25, 1988.
- [7] KNECHTEL, J. R. e FRASER, J. L. **Wet Digestion Method for Determination of Mercury in Biological and Environmental Samples.** Anal. Chem. Vol. 51, p 315-317, 1979.

[8] BLOOM, N AND FITZGERALD, W. **Determination of volatile mercury species by low temperature gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection.** Anal. Chim. Acta. vol. 208, p 151-161, 1988.

[9] COSTA, M. Q. da e COQUEIRO, P.E.V. **Avaliação de um Método de Decomposição Química para Determinação de Mercúrio por Absorção Atômica sem Chama. I - Amostra Sedimentos.** In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DA QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 6, Manaus, 1988. Anais... Manas, MTb/CRQ-6, p. 9-14, 1988.

[10] CRAIG, P. J. **Organomercury Compounds in the Environment.** In: Craig, P.J. Ed. **Organometalic Compounds in the Environment Principles and Reactions.** Longman Group LTd, Essex, England, p. 67-110, 1986.

#### ABSTRACT

Shrimp and fish samples were studied by comparing the mercury retention during the freeze drying process. Advantages and disadvantages of this technique, a preview procedure, were identified. The food response concerning water mass loss and stability on storage are evaluated after freeze drying process.