

## MÉTODO SEMIQUANTITATIVO PARA ANÁLISE DE MERCÚRIO EM ALIMENTOS \*

Oswaldo L. MARMO \*\*  
Sônia R. BOLBARELLI \*\*

RIALA6/440

MARMO, O.L. & BOLBARELLI, S.R. — Método semiquantitativo para análise de mercúrio em alimentos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 37:71-74, 1977.

**RESUMO:** O método semiquantitativo para análise de mercúrio inorgânico em alimentos baseia-se na reação de iodeto cuproso, por reação de *spot test* sobre papel de filtro; o método compreende degradação parcial da matéria orgânica com ácido nítrico, sob aquecimento com lâmpada infravermelho; redução do mercúrio a estado elementar com cloreto estano e destilação por arraste com nitrogênio. O mercúrio destilado é absorvido por uma solução de permanganato de potássio em meio ácido que, após redução com cloridrato de hidroxilamina, é identificado pela reação descrita. A reação é específica na região de décimos de ppm.

**DESCRITORES:** mercúrio em alimentos, análise por *spot test*.

### INTRODUÇÃO

Devido à contaminação ambiental por compostos mercuriais, tais como pesticidas e resíduos industriais, e em virtude da alta toxicidade dos íons de mercúrio, é necessário, para o controle de resíduos de mercúrio em alimentos, um método seletivo e sensível.

Atualmente, entre os métodos analíticos satisfatórios sob o ponto de vista de sensibilidade e seletividade, dispomos do método de absorção atômica<sup>1</sup>, por absorção em célula de quartzo do vapor do mercúrio, e do método de cromatografia de gás, pela transformação do mercúrio inorgânico em metil mercúrio, usando o trimetilsilil como doador de grupos metílicos e traços de óxido de nitrogênio como catalizador<sup>2</sup>. Todavia, devido à necessidade de um método não instrumental, para ser utilizado por laboratórios não equipados, na verificação rápida da presença ou não de mercúrio em nível de décimos de ppm, foi desenvolvido um método simples e rápido de alta sensibilidade e seletividade que não requer instrumental analítico sofisticado.

O método descrito é baseado na reação *spot test* apresentada por FEIGL<sup>1</sup>, modificada, para aumentar sua sensibilidade, e uma destilação *cold vapour* foi introduzida para eliminar os interferentes, tais como sais de prata, ouro, platina e compostos remanescentes do processo de mineralização da amostra.

### MATERIAL E MÉTODO

#### *Material*

O material de exame para teste do método foi constituído por 20 amostras de camarão provenientes do sul do país, as quais foram analisadas diretamente, após serem contaminadas em laboratório pela adição de 0,5 ppm de mercúrio, na forma de nitrato de mercúrio. Não foi investigada a perda de mercúrio na forma de metil mercúrio, durante o processo de mineralização, devido a ter sido o método elaborado para pesquisa de mercúrio inorgânico em produtos em geral.

\* Realizado no Laboratório da Companhia Industrial e Comercial Brasileira de Produtos Alimentares, São Paulo, SP.

\*\* Da Companhia Industrial e Comercial Brasileira de Produtos Alimentares.

*Equipamento*

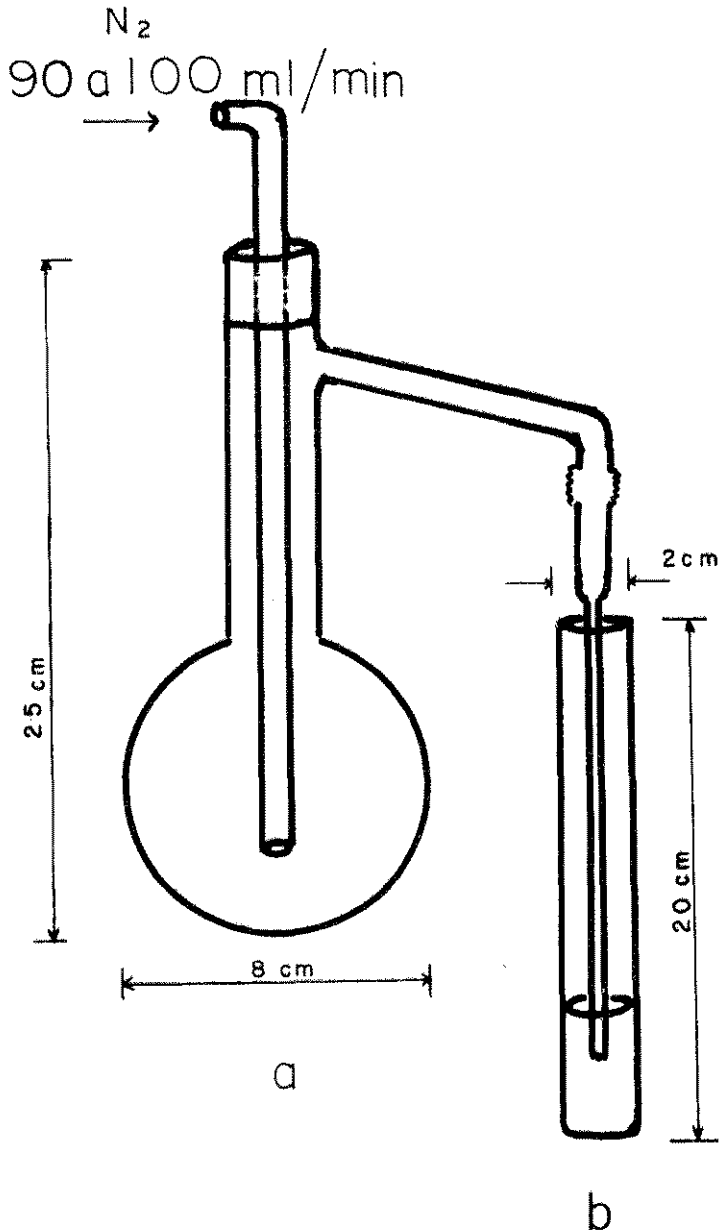
Sistema para controle de fluxo de gás, com válvula manométrica e rotâmetro

Frasco de destilação com saída lateral, conforme parte *a* da figura abaixo

Frasco de absorção, conforme parte *b* da figura abaixo

Lâmpada infravermelho 250 W

Seringas para cromatografia de gás de 30  $\mu$ l com divisão de 1/10  $\mu$ l, ou tubo capilar aferido com volume conhecido.



Aparelho para destilação do mercúrio.

### Reagentes

Água bidestilada

Nitrogênio ou ar comprimido com gás de arraste

Ácido nítrico p.a.

Solução de hidroxilamina a 20%

Permanganato de potássio (solução 0,5% em ácido sulfúrico N)

Cloreto estanoso (solução a 30% em ácido sulfúrico 4 M)

Papel para *spot test* — Prepare os papéis de iodeto cuproso, embebendo papéis de filtro analítico em solução de sulfato de cobre a 5%, em ácido sulfúrico N. Mergulhe o papel de filtro embebido em uma solução de 5 g de iodeto de potássio e 20 g de sulfito de sódio heptahidratado, por 100 ml de solução. Após o papel ficar totalmente de cor creme, retire e seque ao ar atmosférico, em lugar limpo, entre dois papéis de filtro. Esses papéis podem ser conservados por um período de seis meses em frasco fechado e ao abrigo da luz.

### Método

#### a) Degradação da matéria orgânica

Pese 20 g da amostra em copo de Becker de 150 ml, forma alta. Adicione 20 ml de água bidestilada e 20 ml de ácido nítrico p.a. Cubra com vidro de relógio e coloque na capela. Aqueça com lâmpada infravermelha por 4 horas; a lâmpada deve ficar a cerca de 3 cm de distância do copo de Becker. Após a digestão parcial da matéria orgânica, adicione 40 ml de água bidestilada e filtre em papel de filtro plissado, diretamente para o balão de destilação.

#### b) Destilação

Monte o equipamento de destilação conforme a figura, adicione 4 ml da solução de permanganato de potássio no frasco de absorção. Conecte o tubo de ligação entre o frasco de destilação e de absorção. Adicione, ao frasco de destilação, 10 ml de solução de cloreto estanoso, imediatamente ligue a fonte de nitrogênio, ou ar comprimido como gás de arraste, regulando o fluxo entre 90 e 100 ml/min. Destile por quatro horas.

*Reação de Spot test* — Decorrido o tempo de destilação, retire o tubo de absorção, reduza o permanganato de potássio pela adição de 1 ml de solução hidroxilamina. Tome 20  $\mu$ l com auxílio de pipeta capilar, ou seringa para cromatografia de gás e aplique sobre o papel reativo, mantendo-a encostada até que todo líquido migre para o papel. O aparecimento

instantâneo de uma coloração rósea ou vermelha, conforme o teor de mercúrio, é indicativo do mesmo, segundo a reação:



### RESULTADOS E DISCUSSÃO

É necessário efetuar prova em branco de todos os reagentes. A dosagem semiquantitativa é obtida pela aplicação e comparação, sobre o mesmo papel reativo, de teores conhecidos de nitrato de mercúrio, até se obter uma mancha com a mesma intensidade da mancha obtida na análise em questão.

*Sensibilidade* — É possível detectar 0,01  $\mu$ g de mercúrio, pela aplicação de 20  $\mu$ l de uma solução de 0,5 ppm.

*Dados obtidos* — Estes dados encontram-se expressos na tabela abaixo:

TABELA

Resultado na análise direta e após adição de 0,5 ppm Hg

Amostra n.º	Análise direta ppm encontradas	Análise após adição de mercúrio ppm encontradas
01	neg ou < 0,005	0,3
02	"	0,5
03	"	0,3
04	"	0,3
05	"	0,3
06	"	0,6
07	"	0,5
08	"	0,5
09	"	0,5
10	"	0,3
11	"	0,6
12	"	0,5
13	"	0,3
14	"	0,4
15	"	0,7
16	"	0,4
17	"	0,3
18	"	0,4
19	"	0,3
20	"	0,3

### CONCLUSÃO

O método permite recuperar  $0,41 \pm 0,02$  ppm (valor mais provável), ou seja 82% do mercúrio inorgânico adicionado.

RIALAG/440

MARMO, O.L. & BOLBARELLI, S.R. — Semiquantitative method for mercury analysis in food. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 37:71-74, 1977.

**SUMMARY:** A semiquantitative method for inorganic mercury analysis in food was devised. This reaction is based on the reaction of filter paper of cuprous iodide by spot test. The method is comprised of partial degradation of organic matter by nitric acid under heating by infra-red light. The mercury is reduced to its elementary state by stannous chloride and distilled by nitrogen drag. The distilled mercury is absorbed into a potassium permanganate solution in an acid medium. The permanganate solution is reduced by hidroxilamine hydrochloride and the mercury is identified by the described reaction. This reaction is accurate and sensitive within a tenth of a ppm.

**DESCRIPTORS:** mercury in food, analysis by spot test.

---

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FEIGL, F. — *Spot test*. 4. ed. rev. Amsterdam, Elsevier, 1958. v. 1; Inorganic analysis, p. 65-6.
2. JONES, P. & NICKLESS, G. — Gas chromatographic determination of mercury after conversion to its methyl derivative. *J. Chromatogr.*, 89: 201-8, 1974.
3. STIJVE, T. & ROSCHNIK, R. — Mercury and methyl mercury content of different species of fungi. *Trav. chim. alimentaire. hyg.*, 65: 209-20, 1974.

*Recebido para publicação em 23 de junho de 1977.*