



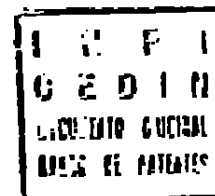
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 9702796-0 A**

(22) Data de Depósito: 28/08/1997

(43) Data de Publicação: 15/06/1999
(RPI 1484)

(51) Int. Cl.⁵:
G01N 33/22



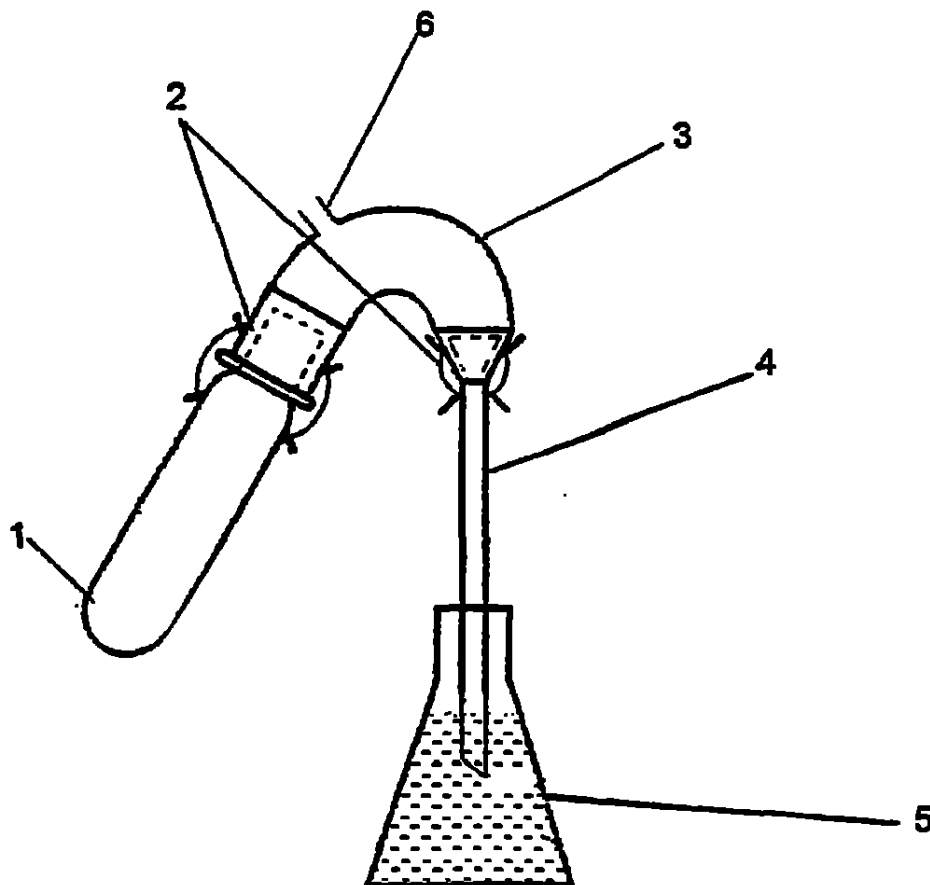
(54) Título: **Processo para determinação de mercúrio em solos e sedimentos e respectivo dispositivo**

(71) Depositante(s): Universidade de São Paulo - USP (BR/SP)

(72) Inventor(es): Raphael Hypolito, Alexandre Fessca da Silva

(74) Procurador: Paulo Roberto Trautwein G/1

(57) Resumo: PROCESSO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS E SEDIMENTOS E RESPECTIVO DISPOSITIVO". Trata-se de processo e respectivo dispositivo para determinação de mercúrio através da condensação do mercúrio em solução digestora e posterior extração com solventes orgânicos para uso em laboratórios e análise em campo, especialmente nos campos onde se utiliza o mercúrio.



*** PROCESSO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS E SEDIMENTOS E RESPECTIVO DISPOSITIVO *.**

A presente invenção refere-se a um processo para determinação de mercúrio em solos e em sedimentos através do respectivo dispositivo
5 para uso no campo e em laboratórios analíticos.

O processo e respectivo dispositivo, serão utilizados para determinação de mercúrio em solos e sedimentos com teores entre 0,1 ppm e 100 ppm; pois acima destes valores, o ambiente já é considerado intensamente contaminado e o mercúrio passa a ser visível a olho nú.
10 Nos solos e sedimentos, os teores de mercúrio nunca são inferiores a 0,1 ppm e são considerados contaminados quando forem superiores a 1 ppm. No meio natural, o mercúrio pode ocorrer na forma metálica ou na forma catiônica mais estável (Hg^{2+}) em solução ou associado a ânions complexos e/ou radicais. Estimam-se que em garimpos brasileiros,
15 anualmente, são lançados no meio ambiente cerca de 100 toneladas de mercúrio. Destes 55% são dissipados na atmosfera por processos naturais ou pela queima de amálgama de ouro; sendo os que os 45 % restantes vão para os sedimentos no fundo dos cursos d'água. Nos sistemas aquáticos quase a totalidade do mercúrio, aproximadamente
20 97%, encontra-se no sedimento de corrente, sendo que peixes, invertebrados e plantas apresentam apenas 0,2 % do mercúrio total. Desta forma , fica claro que os sedimentos representam um quadro bastantes real da contaminação por mercúrio.

A avaliação de um acidente ambiental por substâncias nocivas, se inicia pela localização do foco poluente seguida da delimitação da área atingida. Ambas dependem de métodos químicos e /ou físico-químicos de detecção e quantificação dessas substâncias.

5 A análise do mercúrio em sedimentos e solos, pela metodologia usual (espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor a frio), apresenta na maioria das vezes, dificuldades operacionais, como por exemplo a distância entre o objeto da amostragem os laboratórios analíticos, transporte, embalagens, conservação, custos analíticos,
10 equipamentos instrumentais, reagentes, pessoal técnico e rapidez, especialmente quando o número de amostras é elevado.

O objetivo da presente invenção é um processo de determinação de mercúrio, através de uma alternativa analítica adequada, eliminando os inconvenientes descritos pelo estado da técnica; permitindo a
15 realização de análises em campo e até nos laboratórios analíticos.

O dispositivo da presente invenção é melhor representada através da figura:

Figura 1 - Vista lateral do dispositivo .

O processo para determinação de mercúrio em solos e
20 sedimentos e respectivo dispositivo consiste das seguintes etapas:

a- Coletar a amostra a ser analisada.

b- Proceder através do respectivo dispositivo a volatilização do mercúrio.

c- A volatilização se dará pelo aquecimento da amostra e sua extração com solventes orgânicos.

d- O teor de mercúrio será então determinado através da comparação com padrões.

5 De acordo com a figura 1, o dispositivo, ora proposto, é constituído por câmara de reação (1), juntas esmerilhadas (2) cotovelo (3) tubo (4) frasco coletor (5) e entrada (opcional) para gás de arraste (6).

A câmara (1), necessariamente, deve ser constituída de um
10 material que não reaja com o mercúrio; como vidro ou ferro e com resistência térmica de até 800 °C e será dimensionada de acordo com a quantidade de amostra utilizada.

A câmara (1), será conectada ao cotovelo (3), que por sua vez será conectada ao tubo (4), através das juntas esmerilhadas (2) a haste
15 dobrada (3) terá uma curvatura com um ângulo de 60° em relação ao tubo (4).

O tubo (4) será introduzido no frasco coletor (5) perpendicular à superfície de apoio.

O processo de determinação de mercúrio ora proposto e
20 respectivo dispositivo é composto das seguintes etapas.

a- Coletar 10 g de amostra # 200 (quantidade ideal para se detectar 0,1 à 100 ppm de mercúrio)

b- Adicionar à amostra 5g de uma matriz inerte, (pérolas de vidro, areia , ou outro material inerte)

c- A areia deve ter retenção em # 20 e previamente aquecida a 800 °C por 6 horas - proporção 2:1 amostra: matriz inerte e água,
5 correspondente a 20 % em peso da amostra inicial, no caso 2g.

d - Introduz-se a mistura amostra + material inerte na câmara (1).

e- Introduz-se no frasco coletor (5) 100 ml se solução digestora (5% de permanganato de potássio em meio sulfúrico 1:4).

f- Conectam-se as partes do dispositivo.

10 g- Aquecer a câmara (1), por aproximadamente 10 minutos.

i- Os vapores contendo mistura de arraste e de mercúrio, são condensados no cotovelo (3) e o mercúrio será oxidado na solução digestora contida no frasco coletor (5)

j- Deixar esfriar, após desconectar o dispositivo, adicionar ao
15 frasco coletor (5) já com o mercúrio digerido, solução de cloreto de hidroxilamônio (30 %) gota a gota, sob agitação constante até redução total do permanganato (violeta para incolor).

k- Uma alíquota (cujo volume é função do teor de mercúrio esperado) deverá ser transferida para um funil de decantação (funil de
20 bromo).

l- Adicionar ácido sulfúrico 1:4 até completar o volume de 50 ml e mais 5 ml de solução 0,01% de ditizona em clorofórmio .

m- Agitar vigorosamente por 1 minuto, manter em repouso até completa separação das fases.

o- Transferir a fase orgânica para outro funil de decantação, no qual deverá conter 50 ml de solução 1M de hidróxido de sódio e agitar
5 vigorosamente por 1 minuto, manter em repouso até completa separação das fases.

p- Transferir a fase orgânica para outro funil de decantação contendo 50 ml de solução de cloreto de cálcio em ácido acético 5%

q- Coleta-se uma amostra, cuja coloração obtida é comparada
10 com soluções padrões; determinando-se assim o teor de mercúrio.

Devido a formação de compostos estáveis e voláteis, obtem-se maior eficiência utilizando solução 10% de haletos (cloreto de sódio), ao invés de água pura. O mercúrio e respectivos cloretos são liberados em quantidades detectáveis a temperaturas maiores que 270°C e a
15 extração total é verificada a temperaturas superiores a 535°C.

Em laboratório, para facilitar o arraste da mistura na fase gasosa, pode-se introduzir, através do bico (6) localizado na porção inicial ascendente do cotovelo (3), gás inerte como nitrogênio.

O cloreto de cálcio é utilizado para eliminação de frações
20 residuais de água e o ácido acético para estabilização do complexo formado.

O aquecimento necessário pode ser efetuado através de bico de bunsem ou outro sistema disponível (fornos, fogareiros termoblocos).

Quando do uso de fornos, fogareiros e termoblocos, é necessário a imersão completa da câmara (1) nas fontes de aquecimento, para que a câmara (1) tenha aquecimento uniforme.

Os padrões são preparados pelo mesmo processo, ou podem ser
5 coloridos artificialmente (soluções de sais de cobalto e de dicromato ou resinas tingidas com pigmentos).

Em meio ácido o mercúrio reage com a ditizona formando ditizonato, com coloração vermelho-alaranjada, solúvel em solvente orgânicos como o clorofórmio. O ditizonato de mercúrio possui grande
10 estabilidade e apresenta absorção máxima de 485 mμ previamente aferidos em espectrofotômetro.

O processo e o respectivo dispositivo proposto através da presente invenção têm sua utilização em laboratórios e em análise em campo, especialmente nos garimpos onde se utiliza o mercúrio.

REIVINDICAÇÕES

1. " PROCESSO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS E SEDIMENTOS E RESPECTIVO DISPOSITIVO " caracterizado pelas etapas de volatilização do mercúrio, através do aquecimento da amostra condensando o mercúrio, na solução digestora, sua extração
5 com solventes orgânicos e determinação do teor do mercúrio através da comparação com padrões e respectivo dispositivo constituído por câmara de reação (1), juntas esmerilhadas (2), cotovelo (3) tubo (4), frasco coletor (5) e entrada (opcional) para gás de arraste (6).

10 2. " PROCESSO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS E SEDIMENTOS E RESPECTIVO DISPOSITIVO " de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser a solução digestora, permanganato de potássio 5%

15 3. " PROCESSO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS E SEDIMENTOS E RESPECTIVO DISPOSITIVO " de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser efetuado através do respectivo dispositivo.

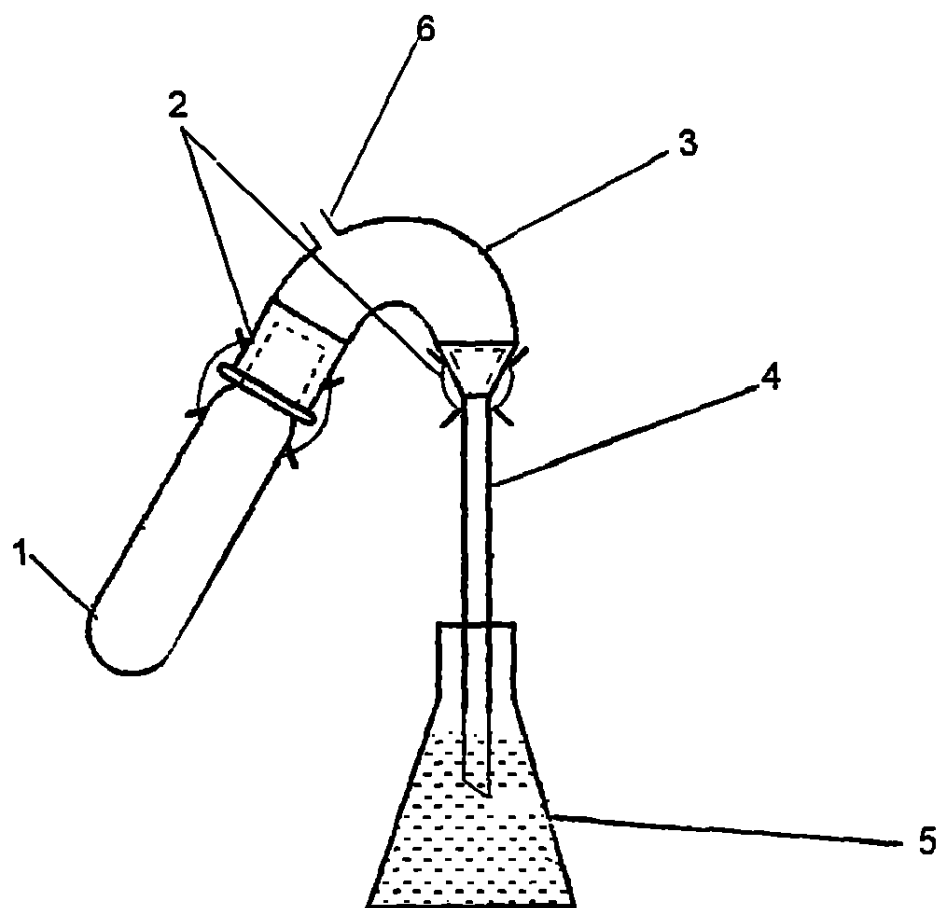


FIGURA 1

RESUMO

“ PROCESSO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS E SEDIMENTOS E RESPECTIVO DISPOSITIVO “

Trata-se de processo e respectivo dispositivo para determinação de mercúrio através da condensação do mercúrio em solução digestora e posterior extração com solventes orgânicos para uso em laboratórios e análise em campo, especialmente nos garimpos onde se utiliza o mercúrio.