

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMERCURIAIS UTILIZANDO CG-ICP-MS

**Evelyn da Motta Frères de Souza**

Aluno de Graduação em Química com Atribuições  
Tecnológicas, 9º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2011 a julho de 2012  
emsouza@cetem.gov.br

**Fernanda Veronesi Marinho Pontes**

Orientadora, Química, M.Sc.  
fpontes@cetem.gov.br

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos organomercuriais presentes no meio ambiente são originados de processos naturais de biotransformação ou de fontes antrópicas (MONPERRUS *et al.*, 2005). A presença desses compostos em óleo e gás tem um impacto negativo direto na indústria petroquímica, podendo causar envenenamento de catalisadores e corrosão de ligas de alumínio (BOUYSSIERE *et al.*, 2002). A cromatografia gasosa hifenada à espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (CG-ICP-MS) está entre as técnicas mais promissoras e sensíveis para a especificação de organomercuriais (TAO *et al.*, 1998). Na separação cromatográfica, as espécies devem apresentar elevada volatilidade e estabilidade térmica e, uma vez que o número de espécies organometálicas não polares é bastante limitado, reações de derivatização quase sempre são necessárias (CORNELIS *et al.*, 2003). Em 2002, Bouyssiére e colaboradores determinaram espécies polares de Hg em condensados gasosos, utilizando CG-ICP-MS após derivatização com reagentes de Grignard.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar compostos organomercuriais a partir de reações de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  em soluções-padrão com reagentes de Grignard, para otimizar as condições de separação, caracterização e quantificação das espécies presentes em amostras de óleo cru. Para otimização das condições e construção da curva analítica, foi utilizado um padrão de difenilmercúrio.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais e Métodos

Para a realização da síntese dos organomercuriais foi utilizada uma caixa de luva com volume de 336 L, com atmosfera inerte de argônio.

Para a identificação e quantificação dos compostos sintetizados foi utilizado um sistema CG-ICP-MS. A separação das espécies foi feita utilizando um CG (cromatógrafo a gás) modelo 6890 da Agilent. A quantificação das espécies foi feita utilizando um ICP-MS da Agilent, modelo 7500ce com célula de reação octapolo. As condições de operação do CG-ICP-MS estão apresentadas na Tabela 1.

### 3.2. Reagentes, Soluções e Amostras

Todas as soluções analíticas foram preparadas com reagentes de grau analítico. Toda a vidraria utilizada foi rinsada com acetona P.A., deixada em um banho de detergente neutro 3% (v/v) por 24 h e enxaguada. Em seguida, a vidraria foi rinsada com água ultrapura e deixada em um banho de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) por 24 h. Finalmente a vidraria foi rinsada com água ultrapura e deixada na estufa à 70°C por 24 h.

Para a síntese dos organomercuriais foram utilizados os seguintes reagentes de Grignard: cloreto de metilmagnésio ( $\text{CH}_3\text{MgCl}$ )  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em tetrahidrofurano, cloreto de etilmagnésio

( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ )  $2,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em tetrahydrofurano, cloreto de butilmagnésio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ )  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em tetrahydrofurano da Fluka e cloreto de propilmagnésio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ )  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em dietiléter e cloreto de fenilmagnésio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ )  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em tetrahydrofurano da Sigma-Aldrich.

Para a preparação das curvas de calibração, foram utilizados um padrão de difenilmercúrio (Pestanal) fornecido pela Fluka (Sigma-Aldrich) e tolueno da Vetec seco com cloreto de cálcio anidro. Foi utilizada uma amostra de petróleo *in natura*.

### 3.3. Procedimento Experimental

#### 3.3.1. Procedimento de alquilação utilizando reagentes de Grignard

Este procedimento foi baseado no trabalho do Bouyssiere e colaboradores (2002). Todo o material utilizado na síntese foi inserido na caixa de luvas. Uma alíquota de 4 mL da amostra foi transferida para um tubo de borossilicato com tampa de teflon. Foi adicionado cuidadosamente 0,5 mL do reagente de Grignard. O tubo foi agitado ocasionalmente por 45 min, e em seguida foram adicionados 10 mL da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para destruir o excesso do reagente de Grignard. Os tubos foram agitados manualmente por 2 min, e a fase orgânica foi separada com auxílio de uma pipeta, e transferida para um tubo de borossilicato contendo cloreto de cálcio anidro. Os derivados de Grignard foram sintetizados em cada solução-padrão, amostra de petróleo original e fortificada.

#### 3.3.2. Injeção no GC-ICP-MS

Os compostos organomercuriais sintetizados foram injetados diretamente no CG-ICP-MS. As condições de operação do sistema estão descritas na Tabela 1. Todos os organomercuriais foram quantificados utilizando a curva analítica para difenilmercúrio.

**Tabela 1.** Condições de operação do GC-ICP-MS

Coluna cromatográfica	HP-5 (30 m X 0,320 mm X 0,25 $\mu\text{m}$ )
Modo de injeção	Split
Razão de split	1: 10
Temperatura de injeção ( $^{\circ}\text{C}$ )	150
Volume de injeção ( $\mu\text{L}$ )	3
Fluxo do gás carreador He ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	2
Programa de temperatura do forno	$60^{\circ}\text{C}$ (0,6 min) para $280^{\circ}\text{C}$ a $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
Temperatura da linha de transferência ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
Fluxo da gás carreador do plasma Ar ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	1,1
Potência do plasma (W)	900
Isótopos monitorados	$^{199}\text{Hg}$ , $^{200}\text{Hg}$ e $^{202}\text{Hg}$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Resultados Analíticos

O coeficiente de correlação da curva analítica do padrão de difenilmercúrio foi maior que 0,99, indicando excelente linearidade para a faixa de trabalho estudada ( $1\text{-}20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Hg). A Tabela 2 apresenta os rendimentos de espécies de Hg obtidos a partir de sínteses com soluções-padrão de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  em tolueno. Os compostos sintetizados a partir da solução-padrão de  $\text{Hg}^{2+}$ , apresentaram excelentes rendimentos ( $>75\%$ ), exceto aquele obtido pela síntese com difenilmagnésio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$ ), que apresentou rendimento em torno de 30%. A reação de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  com os reagentes de Grignard ( $\text{RMgCl}$ ), favoreceu a formação dos derivados metilado ( $\text{CH}_3\text{HgR}$ ) e dialquilados ( $\text{RHgR}$ ), em diferentes proporções. Esse fato ocorreu provavelmente

devido ao longo tempo de reação (45 min). Esses resultados estão de acordo com aqueles observados por Bulska *et al.* (1992) e Emtborg *et al.* (1999). Bulska e colaboradores observaram que o tempo de reação e temperatura devem ser limitados para as amostras que contêm espécies orgânicas de mercúrio, uma vez que a de-metilação de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  e  $\text{MeHg}^+$  pode ocorrer sob condições mais severas. Emtborg e colaboradores identificaram a conversão de  $\text{MeBuHg}$  em  $\text{Bu}_2\text{Hg}$ , quando a reação foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 60 min. O grau de substituição do grupo metil pareceu ser proporcional ao tempo de reação. Observamos também que os resultados obtidos na síntese de mercúrio nas amostras original e fortificada com os reagentes de Grignard foram satisfatórias, e que todo o mercúrio presente na amostra foi derivatizado produzindo o organomercurial proveniente da reação. Esse resultado indicou que provavelmente a espécie predominante é  $\text{Hg}^{+2}$ . A concentração total de mercúrio na amostra original determinada por CG-ICP-MS (Tabela 3) foi estatisticamente igual àquela obtida pelo método desenvolvido para determinação de  $\text{Hg}_{\text{total}}$  utilizando HPA-S e Lumex ( $51 \pm 6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (NETO *et al.*, 2011), exceto quando a síntese foi realizada com difenilmagnésio. A concentração de  $\text{Hg}_{\text{total}}$  na amostra fortificada também foi determinada pelo método utilizando HPA-S e Lumex, e os resultados foram estatisticamente semelhantes àquelas obtidos por CG-ICP-MS, exceto quando difenilmagnésio foi utilizado (Tabela 4).

**Tabela 2.** Rendimentos de espécies de Hg em compostos organomercuriais obtidos a partir de sínteses com soluções padrão de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  em tolueno

Espécies quantificadas por CG-ICP-MS	Rendimento das espécies de Hg (%) em soluções padrão		$\Sigma$ do rendimento de Hg (%) das espécies derivadas do $\text{CH}_3\text{Hg}^+$
	$\text{Hg}^{+2}$	$\text{CH}_3\text{Hg}^+$	
$\text{CH}_3\text{HgCH}_3$	90,1	96,2	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$	100	31,2	93,5
$\text{CH}_3\text{HgC}_2\text{H}_5$		62,3	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{HgC}_3\text{H}_7$	75	40	
$\text{CH}_3\text{HgC}_3\text{H}_7$		41,3	81,3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{HgC}_4\text{H}_9$	90,8	14,1	
$\text{CH}_3\text{HgC}_4\text{H}_9$		81,3	95,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$	30,3	2,6	
$\text{CH}_3\text{HgC}_6\text{H}_5$		76,7	79,3

**Tabela 3.** Concentração original total de Hg na amostra de petróleo *in natura* após derivatização e quantificação por CG-ICP-MS

Nomenclatura	Produto	C, final ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
óleo + $\text{CH}_3\text{MgCl}$	$\text{CH}_3\text{HgCH}_3$	$54 \pm 5$
óleo + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$	$59 \pm 3$
óleo + $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{HgC}_3\text{H}_7$	$51 \pm 3$
óleo + $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{HgC}_4\text{H}_9$	$59 \pm 2$
óleo + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$	$24 \pm 1$

**Tabela 4.** Concentração total de Hg na amostra fortificada de petróleo após derivatização e quantificação por GC-ICP-MS

Nomenclatura	Produto	C, final ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	C, adicionada ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Recuperação %
óleo fortificado + $\text{CH}_3\text{MgCl}$	$\text{CH}_3\text{HgCH}_3$	$9,0 \pm 1,0$	8,65	$104 \pm 12$
óleo fortificado + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$	$9,8 \pm 0,4$		$113 \pm 5$
óleo fortificado + $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{HgC}_3\text{H}_7$	$9,6 \pm 0,8$		$111 \pm 9$
óleo fortificado + $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{HgC}_4\text{H}_9$	$10,2 \pm 0,1$		$117 \pm 1$
óleo fortificado + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$	$2,94 \pm 0,02$		$34 \pm 1$

#### 4.2. Conclusão

O reagente de Grignard difenilmagnésio não foi adequado (rendimento  $\cong 30\%$ ) para síntese do composto mercurial apolar, provavelmente devido a um impedimento estéreo. Todos os organomercuriais sintetizados foram identificados e quantificados pela técnica de GC-ICP-MS. As reações de derivatização nas amostras original e fortificada indicaram que todo o mercúrio presente reagiu com o reagente de Grignard formando o organomercurial específico. Futuramente serão analisadas misturas de soluções organomercuriais. Também, serão estudados tempos de reação menores para que não ocorra o processo de de-metilação com compostos de metilmercúrio e outros modos de injeção no cromatógrafo gasoso.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através de bolsas de iniciação científica e aos pesquisadores DSc. Maria Inês C. Monteiro, DSc. Manuel Castro Carneiro e à química Lucimar Siqueira.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUYSSIERE, B.; BACO, F.; SAVARY, L.; LOBINSKI, R.; Speciation analysis for mercury in gas condensates by capillary gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v.976, p.431-439, 2002.

BULSKA, E.; EMTEBORG, H.; BAXTER, D. C.; WOLFGANG, F.; ELLINGSEN, D.; THOMASSEN, Y.; Speciation of mercury in human whole blood by capillary gas chromatography with a microwave-induced plasma emission detector system following complexometric extraction and butylation. **Analyst**, v.117, p.657-663, 1992.

CORNELIS, R.; CARUSO, J.; CREWS, H.; HEUMANN, K.; **Handbook of Elemental speciation**, 1<sup>st</sup>. ed, Chichester, SXW, UK, John Wiley & Sons Ltd, 2003.

EMTEBORG, H.; SNELL, J.; QIAN, J.; FRECH, W.; Sources of systematic errors in mercury speciation using Grignard reagents and capillary gas chromatography coupled to atomic spectrometry. **Chemosphere**, v.39, p.1137-1152, 1999.

MONPERRUS, M.; TESSIER, E.; VESCHAMBRE, S.; AMOUROUX, D.; DONARD, O.; Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.381, p.854-862, 2005.

NETO, A. A.; PONTES, F. V. M.; COSTA, L. S.; CARNEIRO, M. C.; MONTEIRO, M. I. C.; Determinação de Hg total utilizando digestão com alta pressão e temperatura e quantificação com analisador de Hg Lumex RA-915+ acoplado ao RP-91, CETEM/DRI00010011.

TAO, H.; MURAKAMI, T.; TOMINAGA, M.; MIYAZAKI, A.; Mercury speciation in natural gas condensate by chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p.1085-1093, 1998.