

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MEIOS DE CAPTAÇÃO DE VAPORES DE MERCÚRIO PARA AVALIAÇÃO DO RISCO DE INTOXICAÇÃO PROFISSIONAL

Sérgio Colacioppo*

RSPU-B/370

COLACIOPPO, S. *Estudo comparativo entre meios de captação de vapores de mercúrio para avaliação do risco de intoxicação profissional.* Rev. Saúde públ., S. Paulo, 11:389-94, 1977.

RESUMO: *Estudo comparativo entre os meios de captação de vapores de mercúrio mais viáveis: absorção em permanganato de potássio em meio ácido, absorção em solução de iodo e iodeto, adsorção em carvão ativo e adsorção em hopcalita. É descrito um processo de produção de atmosfera padrão de vapores de mercúrio para testar os diferentes meios, e o que maior acuidade e precisão apresentou foi o que utiliza absorção em permanganato em meio ácido.*

UNITERMOS: *Mercurio, toxicologia. Medicina do trabalho. Saúde ocupacional.*

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio em sua forma metálica e líquida encontra grande número de aplicações industriais, porém, os vapores que dele emanam originam risco de intoxicação profissional. De acordo com o que se verifica em estudos a respeito da avaliação do efeito sobre o organismo humano, como o realizado pelo U. S. Department of Health, Education and Welfare¹⁵ (1973), existe ainda grande dificuldade de estabelecer um paralelo perfeito entre os achados laboratoriais de análises de material biológico e sinais ou sintomas da intoxicação por mercúrio. Por outro lado, as medidas preventivas de ordem de higiene do trabalho não eliminam totalmente o risco de intoxicação, tornando necessária uma avaliação ambiental dos vapores de mercúrio, que servirá para correlacionar o quadro clínico do tra-

balhador com a concentração a que possivelmente esteve exposto, ou ainda, para avaliar a eficiência das medidas de controle introduzidas.

Porém, para a realização de tal tarefa, o higienista industrial depara-se com o problema de qual meio de captação deverá utilizar, uma vez que a literatura especializada indica vários deles, não fazendo ainda referência à eficiência de captação^{1, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13.}

2. MATERIAL E MÉTODOS

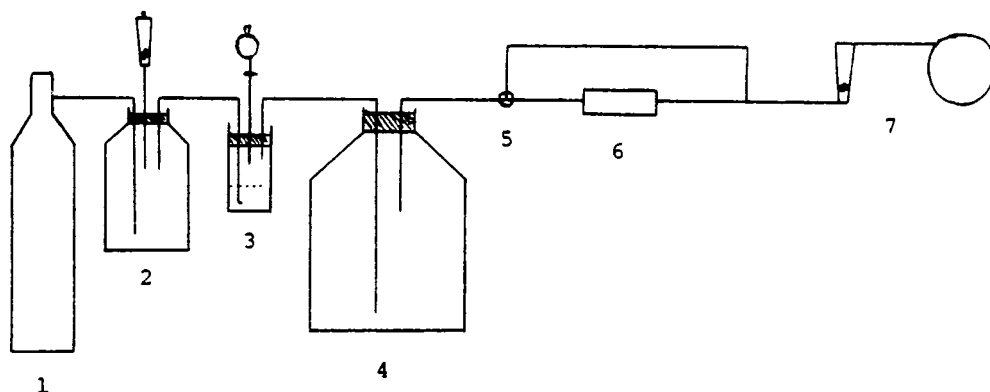
2.1. *Produção de uma atmosfera de concentração conhecida de vapores de mercúrio*

A fim de se realizar um estudo comparativo entre processos de captação de vapo-

* Do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP — Av. Dr. Arnaldo, 715 — São Paulo, SP — Brasil.

res de mercúrio, há necessidade de se estabelecer uma atmosfera padrão onde se conheça exatamente o teor de mercúrio presente. É então proposto um equipa-

mento, descrito a seguir, com a finalidade de produzir uma atmosfera padrão que poderá ser amostrada por vários processos. (Figura).



Utiliza-se nitrogênio ou ar comprimido em cilindros a fim de se evitar possíveis contaminações provenientes do laboratório.

O ar é levado a um frasco onde se mantém a uma pressão ligeiramente superior à do meio ambiente, de onde é aspirado, passando por um gerador de vapor de mercúrio; o gerador consta de um frasco borbulhador contendo 75 ml de uma solução padrão de mercúrio à qual é adicionada, em momento oportuno, uma alicota de 5 ml de cloreto estânico. Essa adição provoca uma redução do mercúrio em solução para mercúrio metálico, que, por borbulhamento, origina uma corrente de vapor de mercúrio que é aspirada para um frasco de 20 l com a finalidade de diluir os vapores, evitando-se, assim, picos de concentração que poderiam não ser eficientemente coletados.

A seguir acrescenta-se o elemento de captação, tendo, contudo, um desvio que proporciona uma aspiração direta pela bomba, facilitando, assim, a operação de calibração da vazão, sendo fechado o desvio simultaneamente ao início do borbulhamento no gerador e à adição de cloreto estânico.

Desta maneira, fazendo-se passar um volume total de atmosfera de duas a três

vezes o volume do frasco diluidor, teremos passado pelo elemento de captação praticamente todo o mercúrio existente na solução padrão inicial, calculando-se, então, com facilidade, a concentração de vapor de mercúrio que foi produzida.

2.2. Captação de Vapores de Mercúrio

Utilizando o equipamento descrito acima para a produção de vapores de mercúrio, foram realizadas várias captações, utilizando os seguintes meios de captação:

- permanganato de potássio em meio ácido
- solução de iodo
- hopcalita
- carvão ativo.

Estes meios de captação foram selecionados por serem os que apresentam maior aplicabilidade prática.

As técnicas empregadas foram as seguintes:

Para a captação com permanganato de potássio foram utilizados dois borbulhadores em série, de vidro pyrex e dispersor

de vidro sinterizado, com capacidade de 30 ml, contendo cada um 5 ml de solução de permanganato de potássio 0,5 N e 5 ml de ácido sulfúrico 2,0 N. A vazão foi ajustada para 2 litros por minuto. Após a captação, uma alíquota apropriada da solução do borbulhador, é transferida para um balão de 200 ml, com adaptação para o mesmo tipo de borbulhador utilizado na captação, e feita uma diluição para 100 ml. A este balão são adicionados 5 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina a 1,5% para reduzir o excesso de permanganato, e a seguir, com o borbulhador já conectado ao espectrofotômetro, adicionam-se 5 ml de solução de cloreto estanoso a 25% em ácido clorídrico a 50% e faz-se a leitura ¹².

A captação com solução de iodo obedeceu basicamente ao mesmo esquema utilizando-se no borbulhador 10 ml de uma solução de iodo a 0,25% e iodeto de potássio a 3% segundo Jacobs. ⁴

A captação com hopcalita foi realizada segundo a técnica descrita por Rathje ¹³ utilizando-se hopcalita fornecida pela Mine Safety Appliances Co. Foram preenchidas duas secções de tubos de vidro, de diâmetro interno de cerca de 2 mm, com aproximadamente 0,5 g de hopcalita em cada secção, separadas por um tufo de lã de vidro, e estas analisadas separadamente. A eluição foi feita em ácido nítrico a 50% em quatro porções de 10 ml, diluindo-se a seguir em balão volumétrico a 100 ml. Desta solução uma alíquota é transferida para um balão de 200 ml provido de borbulhador e conectado ao analisador de mercúrio; adicionam-se 5 ml de solução de cloreto estanoso a 25% em ácido clorídrico a 50% e faz-se a leitura.

A captação com carvão ativo foi realizada por processo semelhante ao descrito acima, utilizando-se, porém, carvão ativo de 20/40 malhas e impregnação de iodo a 5%, conforme Mantell ⁸, utilizando-se uma eluição com ácido nítrico a 10%.

2.3. *Análise do Material Captado*

As análises de mercúrio foram efetuadas com equipamento Perkin-Elmer/Coleman, modelo MAS-50 — Mercury Analyser System, que utiliza basicamente o processo de absorção atômica sem chama, descrito por Hatch e Ott ³.

Para cálculo das concentrações de vapores de mercúrio na atmosfera criada no laboratório, foram levadas em conta as diluições feitas durante o processo de captação e análise, a quantidade de solução padrão adicionada no gerador de vapor e o volume de atmosfera captado.

Foi utilizada solução Tritisol Merck — solução padrão de mercúrio para espectrofotometria, tanto para calibração do instrumento como para produção de vapores.

3. RESULTADOS

Utilizando 2,64 μg de mercúrio no gerador e passando-se 20 litros de atmosfera a uma vazão de 2 litros por minuto, obteve-se uma concentração de 132 μg de vapores de mercúrio por metro cúbico. Foram realizadas avaliações segundo os quatro processos descritos no item 2 e encontrados os valores constantes da Tabela.

4. DISCUSSÃO

Considerando os resultados obtidos, verifica-se que o equipamento proposto para a produção de vapores de mercúrio funciona satisfatoriamente, uma vez que a média das avaliações utilizando permanganato de potássio atingiu uma eficiência de 97,7% em relação ao padrão adicionado.

Outros processos de produção de uma atmosfera padrão poderiam e foram considerados. Inicialmente poderíamos elaborar uma câmara de vários metros cúbicos, na qual se faz evaporar uma quantidade conhecida de mercúrio metálico, conforme descreve Mays e col. ⁹

TABELA

Nº da amostra	Volume captado (litros)	Processo de captação utilizado			
		Permanganato de potássio $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Iôdo iodeto $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Hopcalita $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Carvão ativo $\mu\text{g}/\text{m}^3$
01	20	131,0	25,0	96,0	16,5
02	20	127,5	12,5	116,5	10,0
03	20	126,5	18,0	105,0	8,5
04	20	133,0	18,0	126,5	0,5
05	20	131,0	18,0	87,5	0,5
06	20	140,0	12,5	93,5	9,5
07	20	130,0	12,5	86,5	9,0
08	20	136,5	8,5	94,0	12,5
09	20	132,5	13,0	89,5	10,0
10	20	122,5	16,5	89,0	8,0
11	20	126,0	38,0	91,0	15,0
12	20	125,0	25,0	113,5	10,5
13	20	120,0	35,0	107,0	12,0
14	20	137,5	22,0	90,0	9,0
15	20	139,5	30,0	123,0	11,5
16	20	120,5	40,0	90,5	10,0
17	20	120,0	39,5	94,5	8,5
18	20	122,5	29,0	96,0	10,5
19	20	125,0	25,0	89,0	11,0
20	20	128,0	28,5	86,5	7,5
Média		129,00	21,85	98,25	9,52
Desvio Padrão		6,48	9,45	11,58	3,70
Coef. de Variação		0,32	4,15	1,36	1,43
Eficiência (%)		97,70	16,55	74,43	7,21

Uma câmara deste tipo, porém, apresenta dificuldades de ordem prática, como por exemplo seu tamanho, a limpeza, o dispêndio de muito tempo para a preparação de um ambiente, além de precisarmos ter certeza de que todo mercúrio líquido já tenha sido evaporado e disperso homogêaneamente no seu interior.

Stettiner¹⁴ descreve um reservatório para produção de concentrações conhecidas de vapores que, no entanto, não é aplicável à produção de vapores de Hg visto as dificulda-

des de trabalhar com pequenos volumes, e pesar pequenas quantidades de mercúrio metálico da ordem de 1 μg que seria evaporado pela corrente de ar que entra para um frasco de atmosfera rarefeita.

Quanto aos resultados obtidos, os meios de solução de iôdo e carvão ativo apresentaram eficiência bastante baixa, e com hopcalita uma eficiência maior, porém, ainda em cerca de 75%. Tal fato poderia ser atribuído inicialmente à baixa produção de vapores de mercúrio por parte do equipa-

mento gerador. Esta hipótese, porém, não é confirmada tendo em vista os resultados obtidos com a captação em permanganato. Poderíamos ainda imaginar que a eficiência do meio com permanganato estivesse acima dos 100%, o que nos levaria a crer que os demais processos estivessem então mais próximos do valor do padrão; porém, com teste em branco com captação e análise exatamente iguais, apenas com ausência de padrão de mercúrio, obteve-se resultado praticamente igual a zero, sendo inclusive o teste em branco realizado periodicamente para efeito de detectar possível contaminação.

Outra hipótese que poderia ser levantada a fim de explicar os baixos resultados obtidos, seria uma possível interferência no processo de análise adotado. As substâncias existentes nos processos e que poderiam estar interferindo são: óxido de manganês, óxido de cobre, iodo, iodeto de potássio e carvão. Segundo Moeller¹⁰ estas substâncias em solução ácida envolvem potenciais de óxido-redução menores que o do cloreto estano, o que significa que poderíamos estar perdendo cloreto estano reduzindo outras substâncias além do mercúrio, o que nos daria um resultado analítico inferior ao real, devido a uma liberação parcial do mercúrio em solução. O cloreto estano, porém, é adicionado em excesso, o que deve por si contornar este problema. Contudo, para testar a hipótese levantada, foram feitas algumas amostragens utilizando maiores quantidades de solução redutora de cloreto estano, o que deveria originar resultados analíticos ao menos ligeiramente maiores, o que não foi verificado.

O meio de adsorção em carvão ativo foi o que menor eficiência apresentou, fato que nos chamou a atenção, visto ser o carvão ativo utilizado em vários processos, inclusive como filtros adsorventes em máscaras para proteção individual.

Em uma tentativa de verificarmos se a concentração do ácido nítrico utilizado na eluição de mercúrio do carvão ativo estava interferindo, foram realizadas eluições com ácido clorídrico e com água, não tendo sido detectada grande variação nos resultados, sendo que a eluição com ácido nítrico a 10% apresentou resultados ligeiramente maiores, para uma mesma quantidade de padrão.

Os baixos resultados obtidos com carvão ativo concordam com os obtidos por Rathje e col.¹³, porém, estes mesmos autores afirmam ter obtido eficiências de até 99,9% com o processo de adsorção em hopcalita, o que não está de acordo com os resultados obtidos de cerca de 75%.

5 CONCLUSÕES

- O sistema proposto para a produção de vapores de mercúrio com a finalidade de aferir métodos diferentes de captação funciona satisfatoriamente.
- Dentre os meios de captação estudados, o que utiliza absorção em solução de permanganato de potássio em meio ácido é o de escolha, visto apresentar uma eficiência de aproximadamente 97,7% e um coeficiente de variação de 0,32. Se por uma imposição prática, houver necessidade de utilização de um meio de adsorção em amostragem pessoal contínua, o processo que utiliza hopcalita poderá ser escolhido, apesar de sua eficiência ter sido determinada em cerca de 74,4%.
- O processo que utiliza carvão ativo como adsorvente deve merecer maiores estudos quanto à eluição e análise do mercúrio captado, bem como do efeito protetor dos filtros que empregam este material.

COLACIOPPO, S. [A comparative study among methods of sampling mercury so as to evaluate occupational intoxication risk.] *Rev. Saúde públ.*, S. Paulo, 11:389-94, 1977.

ABSTRACT: This is a comparative study of the most feasible methods of sampling mercury vapour. Absorption in acid permanganate, absorption in iodine and iodide solutions, adsorption in activated charcoal, and in hopcalite. A process to produce a standard atmosphere of mercury vapour to test the different methods is described. The method showing greatest accuracy and precision was found to be absorption in acid permanganate.

UNITERMS: Mercury poisoning. Industrial medicine. Occupational diseases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELL JR., Z. G. et al. Mercury exposure evaluations and their correlation with urine mercury excretions. I — A method to determine mercury time-weighted average (TWA) exposures. *J. occup. Med.*, 15:340-2, 1973.
2. HANSON, N. W. et al. *The determination of toxic substances in air*. Cambridge, Heffer, 1965.
3. HATCH, W. R. & OTT, W. L. Determination of sub microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analyt. Chem.*, 40:2085-7, 1968.
4. JACOBS, M. B. *The analytical toxicology of industrial inorganic poisons*. New York, Interscience, 1967.
5. KATZ, M. *Measurement of air pollutants: guide to selection of methods*. Geneva, World Health Organization, 1969.
6. KOTHNY, E. L. A micromethod for mercury. *Amer. industr. Hyg. Ass. J.*, 31: 466-71, 1970.
7. KRAUSE, L. A. et al. The analysis of mercury in urine, blood, water and air. In: MAYS, E. et al. *Mercury poisoning I*. New York, USS Information Corporation, 1973. v. 1, p. 15-22.
8. MANTELL, C. L. — *Adsorption*. 2nd. ed. New York, McGraw-Hill, 1951.
9. MAYS, E. et al. Determination of mercury in air at university facilities. In: MAYS, E. et al. *Mercury poisoning I*. New York, USS Information Corporation, 1973. v. 1, p. 10-4.
10. MOELLER, T. *Química inorgânica*. 3a. ed. Barcelona, Ed. Reverté, 1961.
11. PAKTER, M. K. A new method for determination of mercury in air. In: MAYS, E. et al. *Mercury poisoning I*. New York, USS Information Corporation, 1973. v. 1. p. 401-4.
12. PATTY, F. A., ed. *Industrial hygiene and toxicology*. 2nd ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1969.
13. RATHJE, A. O. et al. Personal monitoring technique for mercury vapor in air and determination by flameless atomic absorption. *Amer. industr. Hyg. Ass. J.*, 35:571-5, 1974.
14. STETTNER, H. M. A. Reservatório para fornecer séries de amostras de ar de composição constante. *Rev. Saúde públ.*, S. Paulo, 4:207-9, 1970.
15. U. S. DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION, AND WELFARE, *Criteria for a recommended standard... occupational exposure to inorganic mercury*. Washington, D. C., 1973.

Recebido para publicação em 08/12/1976
Aprovado para publicação em 17/12/1976