



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Bárbara Souza Soares

Avaliação da geração fotoquímica de vapor aplicada a As, Hg e suas espécies em meio orgânico com detecção por espectrometria de absorção atômica

Florianópolis
2020

Bárbara Souza Soares

Avaliação da geração fotoquímica de vapor aplicada a As, Hg e suas espécies em meio orgânico com detecção por espectrometria de absorção atômica

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química
Orientador: Prof. Daniel L. G. Borges, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Soares, Bárbara

Avaliação da geração fotoquímica de vapor aplicada a As, Hg e suas espécies em meio orgânico com detecção por espectrometria de absorção atômica / Bárbara Soares ; orientador, Daniel L. G. Borges, 2020.

91 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. Espectrometria de Absorção Atômica. 3. Geração Fotoquímica de Vapor. 4. Biodiesel. 5. Glicerina. I. L. G. Borges, Daniel. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Bárbara Souza Soares

Avaliação da geração fotoquímica de vapor aplicada a As, Hg e suas espécies em meio orgânico com detecção por espectrometria de absorção atômica

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Dr.^a Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.^a Dr.^a Gisele Simone Lopes
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

Prof. Dr. Marcus César Mandolesi Sá
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges
Orientador

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos e amados pais, que são minha eterna fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

À UFSC e ao PPGQ, pela estrutura e qualidade de ensino.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À Petrobrás, pela parceria com nosso laboratório de pesquisa.

Aos meus pais, Jacob e Roze, pelo enorme amor, carinho e respeito desde quando eu nasci, além de todo o investimento na minha educação ao longo de todos esses anos. Sem eles nada disso seria possível.

Ao meu namorado, Alessanderson, por ser toda a calma que me falta. Pelo amor, amizade, companheirismo e por todo o ensinamento nesses 8 anos.

Às minhas famílias, Souza e Soares, por depositar tanto amor em sua caçula e por terem tanto orgulho de mim ao ponto de me trazer ainda mais motivação.

Ao meu orientador, Daniel L. G. Borges, por me aconselhar quando surgiram as dúvidas acadêmicas, por me acalantar com sábias palavras quando o pânico tomou conta de mim, por me alegrar naqueles dias em que o trabalho realmente não parecia funcionar, por toda a confiança, pela excelente orientação desde a graduação e por todo o ensinamento compartilhado da forma mais didática e paciente possível. “*Não se aflija, Bárbara!*”.

Aos professores Geisamanda P. B. Athayde, Gisele S. Lopes e Luiz Augusto dos S. Madureira, por gentilmente aceitarem compor a banca examinadora deste trabalho e por contribuírem de forma tão grandiosa.

Aos demais professores e colegas do LEMA, pelas conversas, ajudas e momentos de descontração. Em especial à Klaiani e à Thebny, pela grande amizade que vai além do laboratório, ao Gilberto, por consertar a bomba peristáltica quando ela resolveu estragar nas últimas semanas de experimento, ao Richard, por ser um parceiro incrível de trabalho, por ter me ensinado tanta coisa e por ser uma pessoa maravilhosa e, indispensavelmente, à Graciany, pelo laço criado entre nós durante o desenvolvimento deste trabalho. Sem dúvidas ela tornou a parte experimental muito mais fácil por “pegar junto” comigo. Este trabalho é de nós duas.

Às minhas grandes amigas, Greice, que me deu meu afilhado Nicolas que tem o poder de alegrar a minha vida de uma maneira mágica, Graziela, Júlia V., Julia K., Marina, Mariane e Roberta, pela enorme amizade e parceria entre nós.

“Ninguém jamais se afogou em seu próprio suor”.

(ANN LANDERS)

RESUMO

Trabalhos envolvendo a aplicação da geração fotoquímica de vapor (PVG) para a análise de amostras orgânicas são notoriamente escassos e há poucas informações sobre o efeito dessa matriz na eficácia do processo fotoquímico. Com este intuito, este trabalho descreve a investigação de possíveis parâmetros que afetem a eficácia da PVG para As e Hg (CH_3Hg^+ e Hg^{2+}) utilizando biodiesel e glicerina como amostras teste, a partir da detecção por espectrometria de absorção atômica (AAS). As reações fotoquímicas foram induzidas utilizando como fonte de fótons ultravioleta (UV) uma lâmpada de Hg de baixa pressão com emissão em 253,7 nm. As soluções de análise foram introduzidas no sistema fotoquímico por injeção discreta e submetidas à radiação UV por períodos compreendidos entre 12 e 70 s. Para a geração das espécies voláteis de Hg, estas soluções foram diluídas com n-propanol e o ácido fórmico foi utilizado como precursor orgânico, enquanto para o As elas foram aferidas com água e melhores eficiências de geração de vapor foram alcançadas quando o ácido acético (ou a mistura deste com o fórmico) foi utilizado como precursor. Para os três analitos, curvas de calibração por padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão foram avaliadas, obtendo-se valores de limite de detecção inferiores a 5, 85 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e As, respectivamente. Entretanto, por meio da execução destas diferentes estratégias de calibração, observou-se prejuízo à sensibilidade associada ao processo fotoquímico mesmo quando soluções contendo apenas 10% (v/v) de amostra foram submetidas ao fotorreator. Desta forma, avaliou-se a viscosidade de soluções contendo biodiesel e constatou-se um aumento na viscosidade com a redução no fator de diluição da amostra, acompanhada de menor sensibilidade. A análise das soluções contendo biodiesel por espectroscopia de absorção molecular no UV mostrou que o biodiesel absorve fortemente radiação em 253,7 nm, o que gera competição por fótons entre a amostra e o precursor orgânico, com efeito imediato na sensibilidade do processo fotoquímico. Com os resultados obtidos neste estudo, presume-se que, independente do analito, a análise de amostras que apresentam elevada viscosidade e/ou compostos que competem por fótons UV afetam significativamente as reações fotoquímicas, tornando necessária a calibração por adição de padrão, na qual todas as características da matriz são levadas em consideração.

Palavras-chave: Espectrometria de absorção atômica. Geração fotoquímica de vapor. Biodiesel. Glicerina.

ABSTRACT

Methods that include photochemical vapor generation (PVG) to the analysis of organic samples are scarce, and there is little information on the effect of the organic matrix on the effectiveness of the photochemical process. Under this assumption, the goal of this work was to provide an in-depth investigation of parameters that affect the vapor generation efficiency of As and Hg (as CH_3Hg^+ and Hg^{2+}) in organic samples, using biodiesel and glycerin as test samples and detection by atomic absorption spectrometry. The photochemical reactions were triggered by photons emitted from an ultraviolet (UV) low-pressure Hg lamp with emission at 253.7 nm. Sample solutions were introduced in the photochemical system by flow injection and exposed to UV radiation for periods that ranged from 12 to 70 s. The generation of gas-phase Hg was established following sample dilution with n-propanol and formic acid as the organic precursor. For the PVG of As, samples were diluted with water and higher vapor generation efficiency was achieved using acetic acid or its mixture with formic acid. Three distinct calibration approach was evaluated for the three analytes, which include calibration against aqueous standards, matrix-matched and standard addition. Limits of detection values lower than 5, 85 and 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ were obtained for Hg^{2+} , CH_3Hg^+ and As, respectively. However, the calibrations results reveal significant decrease in sensitivity associated with the photochemical process in sample solutions containing as low as only 10% (v/v) of the organic sample. In order to further investigate the sensitivity loss, the viscosity of solutions containing biodiesel was evaluated. Increased viscosity was determined upon the reduction in the sample dilution factor, with subsequent loss in sensitivity associated to PVG. An analysis of the solutions containing biodiesel by UV molecular absorption spectroscopy showed that biodiesel samples absorb strongly at 253.7 nm, which probably means that photon competition between the sample and the organic precursor takes place inside the PVG reactor, with immediate effect on the sensitivity of the photochemical process. The results obtained in this study stand to demonstrate that regardless of the analyte, analysis of high viscosity and/or organic samples will result in efficiency loss associated with the photochemical process. Hence, in cases where signal suppression is not complete, standard addition calibration will likely become the calibration technique of choice to carry out a quantitative analysis.

Keywords: Atomic Absorption Spectrometry. Photochemical Vapor Generation. Biodiesel. Glycerol.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Exemplificação de sistemas em batelada e em fluxo, utilizados na técnica de HG-CVG-AAS..... 19
- Figura 2** – Número de publicações de trabalhos contendo o termo “photochemical vapor generation” no título entre os anos de 2003 e 2019.....23
- Figura 3** – Esquematização dos componentes básicos de um sistema fotoquímico, composto por uma bomba peristáltica, uma lâmpada UV (fotorreator) e um GLS. ...27
- Figura 4** – Reação de transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel e glicerina.....43
- Figura 5** – Ilustração do GLS de vidro utilizado neste estudo.....47
- Figura 6** – Sistema fotoquímico utilizado no estudo de avaliação da possibilidade de quantificação de Hg e As em amostras de biodiesel e glicerina por PVG-AAS. No sentido anti-horário: espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas, termômetro para controle de temperatura da lâmpada UV, cone de PTFE utilizado para a introdução das soluções de análise e de limpeza, bomba peristáltica, recipiente de descarte do resíduo que não gerou vapor, reator fotoquímico onde se encontra a lâmpada UV, GLS e cela de vidro (ou de quartzo, no caso do As).47
- Figura 7** - Ilustração de um viscosímetro de Ostwald, similar ao utilizado no estudo.51
- Figura 8** - Efeito do tempo de exposição à radiação UV sobre o valor de absorvância integrada de **(A)** Hg. Soluções contendo $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , 20% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de biodiesel ou 40% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de glicerina, aferidas com n-propanol; **(B)** Hg. Soluções contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , 40% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de biodiesel ou glicerina, aferidas com n-propanol; **(C)** As. Soluções contendo $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, 20% (v/v) de ácido acético, 5% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de biodiesel ou glicerina, aferidas com água.....58

Figura 9 - Efeito da diluição da amostra sobre o valor de absorvância integrada de **(A)** Hg. Soluções contendo 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e biodiesel ou glicerina; **(B)** Hg. Soluções contendo 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e biodiesel ou glicerina; **(C)** As. Soluções contendo 30% (v/v) de ácido acético, 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 5% (v/v) de ácido fórmico e biodiesel, 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de ácido acético e glicerina, ambas aferidas com água.....60

Figura 10 - Efeito da concentração de ácido fórmico sobre o valor de absorvância integrada de **(A)** Hg. Soluções contendo 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , ácido fórmico, n-propanol e 50% (v/v) de biodiesel ou 10% (v/v) de glicerina; **(B)** Hg. Soluções contendo 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , ácido fórmico, n-propanol e 10% (v/v) de biodiesel ou 30% (v/v) de glicerina; **(C)** As. Soluções contendo ácido fórmico, 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, ou 50% (v/v) de biodiesel e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As ou 50% (v/v) de glicerina e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As. Soluções aferidas com água.....61

Figura 11 - Efeito da concentração de ácido acético sobre o valor de absorvância integrada de As para solução contendo 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, ácido acético e água e 50% (v/v) de biodiesel ou glicerina.....63

Figura 12 - Efeito da concentração de ácido fórmico sobre o valor de absorvância integrada de As para solução contendo 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de ácido acético, ácido fórmico e água e 50% (v/v) de biodiesel ou glicerina.....64

Figura 13 – Resumo de condições referentes à PVG (tempo de exposição à radiação UV, concentração da amostra e concentração de precursor orgânico) adotadas no estudo para as espécies de Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e As em meio aquoso, de biodiesel e de glicerina.....65

Figura 14 - Curvas de calibração de Hg^{2+} obtidas por PVG-AAS. Soluções contendo 40% (v/v) de ácido fórmico, Hg^{2+} e n-propanol; e 50% (v/v) de biodiesel “branco”; ou 50% (v/v) de biodiesel de sebo; ou 50% (v/v) de biodiesel de soja; ou 10% (v/v) de amostra de glicerina ou glicerina P.A.66

Figura 15 - Curvas de calibração de CH_3Hg^+ obtidas por PVG-AAS. Soluções contendo CH_3Hg^+ , 40% (v/v) de ácido fórmico; 20% (v/v) de ácido fórmico e 10% (v/v) de biodiesel “branco” ou de sebo ou de soja; 40% (v/v) de ácido fórmico e 30% (v/v) de glicerina real (amostra) ou P.A. Soluções aferidas com n-propanol.....71

Figura 16 - Curvas de calibração de As obtidas por PVG-AAS. Soluções contendo As, 5% (v/v) de ácido fórmico e 30% (v/v) de ácido acético; e 30% (v/v) de biodiesel “branco”, ou de sebo, ou de soja; ou 30% (v/v) de ácido acético e 30% (v/v) de glicerina real (amostra) ou P.A. As soluções foram aferidas com água.....72

Figura 17 – Variação da densidade, a 26 °C, de soluções contendo biodiesel de soja ou, 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol a medida que aumenta-se a concentração de biodiesel.75

Figura 18 – Variação da viscosidade dinâmica, a 26°C e 1 atm, conforme aumenta-se a concentração de biodiesel de sebo ou soja. Soluções contendo biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol.75

Figura 19 – Espectroscopia UV de soluções de biodiesel, n-propanol e da mistura de n-propanol com ácido fórmico. A seta vermelha indica a região de 253,7 nm, comprimento de onda em que os fótons são emitidos pela lâmpada UV que compõem o reator fotoquímico.77

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Produtos de reações fotoquímicas de diversos analitos utilizando diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molar. A composição dos vapores foi determinada por CV-AAS ou GC-MS.24
- Tabela 2** – Conjunto de trabalhos com aplicação analítica da técnica de PVG acoplada à espectrometria atômica.32
- Tabela 3** – Composição (%m/m) de ácidos graxos em biodiesel de sebo e soja.44
- Tabela 4** - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de calibração por padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão para Hg^{2+}66
- Tabela 5** – Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão para CH_3Hg^+ em meio aquoso, de biodiesel e de glicerina.....71
- Tabela 6** - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão para As em meio aquoso, de biodiesel e de glicerina.....73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS Espectrometria de absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*

AFS Espectrometria de fluorescência atômica, do inglês *Atomic Fluorescence Spectrometry*

CRM Material de referência certificado, do inglês *Certified Reference Materials*

CV Vapor frio, do inglês *Cold Vapor*

CVG Geração química de vapor, do inglês *Chemical Vapor Generation*

FAAS Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*

GC-MS Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, do inglês *Gas Chromatography–Mass Spectrometry*

GF AAS Espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*

GLS Separador gás-líquido, do inglês *Gas-Liquid Separator*

HCL Lâmpada de catodo oco, do inglês *Hollow-Cathode Lamp*

HG Geração de hidretos, do inglês *Hydride Generation*

ICP-MS Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LOD Limite de detecção, do inglês *Limit of Detection*

LOQ Limite de quantificação, do inglês *Limit of Quantification*

PN Nebulização pneumática, do inglês *Pneumatic Nebulization*

PTFE Politetrafluoretileno

PVG Geração Fotoquímica de Vapor, do inglês *Photochemical Vapor Generation*

QTA Atomização em tubo de quartzo, do inglês *Quartz Tube Atomizer*

TF Filme fino, do inglês *Thin Film*

UV Ultravioleta

VG Geração de vapor, do inglês *Vapor Generation*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	TÉCNICAS DE GERAÇÃO DE VAPOR (VG)	17
2.1.1	Geração Química de Vapor (CVG)	17
2.1.2	Geração Fotoquímica de Vapor (PVG)	22
2.1.2.1	<i>Precusores orgânicos e o uso de fotocatalisadores</i>	23
2.1.2.2	<i>Reator fotoquímico</i>	27
2.1.2.3	<i>Interferências em PVG</i>	29
2.1.2.4	<i>Aplicação da PVG para a detecção de Hg</i>	34
2.1.2.5	<i>Aplicação da PVG para a detecção de As</i>	37
2.1.2.6	<i>Análise de amostras orgânicas por PVG</i>	39
2.2	BIODIESEL E GLICERINA.....	42
3	OBJETIVOS	45
3.1	OBJETIVO GERAL.....	45
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	46
4.2	MATERIAIS, REAGENTES E AMOSTRAS.....	48
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
4.3.1	Mercúrio	52
4.3.1.1	<i>Hg²⁺</i>	52
4.3.1.2	<i>CH₃Hg⁺</i>	53
4.3.2	Arsênio	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	OTIMIZAÇÕES DE PARÂMETROS REFERENTES À PVG	56
5.1.1	Tempo de exposição à radiação UV	57
5.1.2	Concentração da amostra	59
5.1.3	Natureza e concentração do precursor orgânico	60
5.2	ESTRATÉGIAS DE CALIBRAÇÃO	65
5.2.1	Hg²⁺	66
5.2.2	CH₃Hg⁺	69
5.2.3	Arsênio	71

5.3	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE BIODIESEL	
	73	
5.4	ESPECTROSCOPIA UV	77
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	80
7	CONCLUSÃO	81

1 INTRODUÇÃO

A etapa de introdução de amostra e/ou analito em um instrumento é primordial para garantir um desempenho satisfatório em uma análise. Diversos fatores, como volume disponível e características físico-químicas da amostra, frequência analítica e sensibilidade requerida, devem ser avaliados ao escolher uma técnica de introdução.

Apesar de ser largamente utilizada em análises espectrométricas, especialmente por conta da simplicidade operacional, a técnica de nebulização pneumática (PN) apresenta baixa eficiência de transporte do analito, o que afeta a sensibilidade (TAKASE *et al.*, 2002), podendo tornar a sua aplicação insuficiente para a determinação de elementos a nível traço. A introdução da amostra por técnicas de geração de vapor (VG) é capaz de, ao menos, minimizar este problema, pois a eficiência de transporte do vapor do analito gerado pode chegar a 100% (TAKASE *et al.*, 2002).

Todas as técnicas de VG possuem uma característica em comum: converter quimicamente o analito solvatado em uma espécie volátil que possa ser transferida para a fase gasosa. A diferença entre essas técnicas é dada pela maneira com que o vapor é formado. A geração química de vapor (CVG) utiliza agentes redutores (usualmente sais de boroidreto) para este propósito. Já na técnica de geração fotoquímica de vapor (PVG), o vapor do analito é formado a partir da interação deste com espécies radicalares oriundas de compostos orgânicos de baixa massa molar, gerados a partir da absorção de fótons emitidos por radiação ultravioleta (UV).

A PVG é considerada uma recente modificação da CVG, visto que o primeiro estudo foi descrito em 2003 (Guo *et al.*, 2003). Antes disso, a técnica de VG mais utilizada era a CVG, que apesar de apresentar diversas vantagens frente à introdução por PN, possui algumas limitações, como a instabilidade das soluções redutoras e o elevado tempo de preparo das amostras. Isso faz com que a PVG venha sendo cada vez mais aplicada no âmbito da química analítica, uma vez que limites de detecção (LOD) comparáveis à CVG são obtidos, além oferecer simplicidade e baixo custo operacional e permitir a expansão da técnica a analitos para os quais a CVG não pode ser tipicamente aplicada. Todavia, devido à complexidade das reações fotoquímicas, a análise de amostras complexas é algo recente e pouco explorado na literatura.

Exemplos de amostras complexas incluem petróleo e seus derivados, a glicerina, o biodiesel e a água do mar. Entretanto, para quantificar elementos nestas

amostras utilizando a PVG, na maioria das vezes, a calibração por adição de padrão é necessária devido a características inerentes à matriz, o que torna a análise mais demorada e laboriosa. Apesar de normalmente bons resultados (LOD na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou inferior, boa exatidão e precisão) serem atingidos com esta estratégia de calibração, torna-se importante não apenas quantificar, mas também avaliar a origem dos efeitos causados por estas amostras na geração de vapor do analito, com o intuito ampliar o conhecimento sobre a técnica, buscando suas limitações e os fatores que afetam as fotorreações.

Os relatos da aplicação da PVG para amostras de constituição complexa e/ou majoritariamente orgânica são escassos e não há descrição do impacto de características físico-químicas das amostras no desempenho da técnica de PVG. Neste sentido, este estudo visa avaliar a possibilidade de análise de biodiesel e glicerina por PVG acoplada à espectrometria de absorção atômica (AAS) a partir de investigações com espécies de Hg e As, examinando parâmetros físico-químicos referentes às amostras que possam afetar na eficiência de geração de vapor dos analitos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TÉCNICAS DE GERAÇÃO DE VAPOR (VG)

2.1.1 Geração Química de Vapor (CVG)

O sucesso de uma análise em espectrometria atômica depende de diversos fatores, que vão desde o preparo da amostra até a introdução desta (ou do analito, no caso de técnicas de VG) no equipamento. A eficácia do processo de introdução do analito no espectrômetro reflete diretamente na sensibilidade – que é de extrema importância para a análise de traços – e no sucesso do método executado. Por isso, é bastante comum encontrar estudos que visam avaliar novas técnicas de preparo e de introdução de amostras.

Quando a amostra se encontra no estado líquido, a introdução desta no instrumento por PN é a alternativa mais simples e barata. Por isso, esta técnica é largamente utilizada em técnicas de espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) e de plasma (STURGEON; GUO; MESTER, 2005). Quando uma amostra é introduzida por PN, um aerossol líquido é formado, porém apenas 10% (ou menos) é transformado em aerossol útil (TAKASE *et al.*, 2002), sendo o resto da amostra descartada, gerando uma grande quantidade de resíduos visto que altos volumes de amostras (quando comparada a outras técnicas de introdução de amostra, posteriormente aqui debatidas) são requeridos. Por isso, dificuldades fazem-se presentes quando se dispõe de pequenos volumes da solução a ser analisada (TAKASE *et al.*, 2002). Quando a amostra contém alto teor salino ou elevada viscosidade, a dificuldade é ainda maior (TAKASE *et al.*, 2002) por conta de dificuldades na aspiração, relacionadas ao entupimento do capilar ou alteração na taxa de aspiração.

Uma possível alternativa para contornar esses problemas apresentados pela PN é a transformação da espécie do analito em um composto volátil e a condução deste para o espectrômetro. Quando esta transformação é feita por meio de uma reação química, chama-se o processo de geração química de vapor (TAKASE *et al.*, 2002).

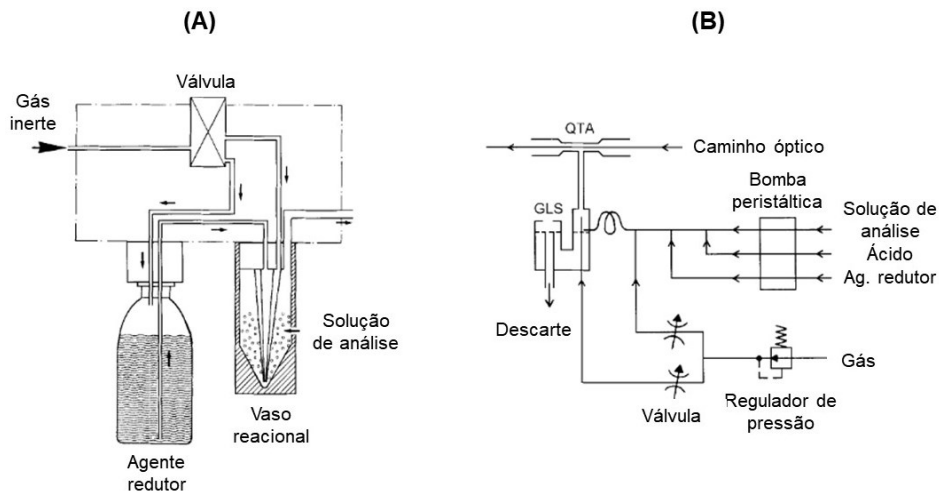
A técnica de CVG tem sido explorada por mais de três décadas para análises por espectrometria atômica. Sucintamente, a CVG é uma técnica de introdução na qual espécies voláteis do analito são geradas (usualmente hidretos) com o auxílio de precursores não voláteis, em meio ácido, permitindo a transferência do analito da fase

líquida para a de vapor (STURGEON; GUO; MESTER, 2005). Este vapor contendo o analito é conduzido até o instrumento de AAS e detectado. Os precursores utilizados podem ser espécies iônicas, metálicas ou organometálicas, mas usualmente emprega-se sais (especialmente NaBH_4 e KBH_4) ou complexos de boroidreto (STURGEON; GRINBERG, 2012; STURGEON; GUO; MESTER, 2005). A técnica de CVG pode ser resumida em três etapas: (i) a geração da espécie volátil a partir de reações químicas, (ii) o transporte da espécie volátil para a célula de atomização e (iii) a atomização (TAKASE *et al.*, 2002). É importante evidenciar que na CVG não há a introdução da amostra, mas sim do composto volátil do analito (STURGEON, 2007).

Além de contornar os inconvenientes obtidos pela introdução de amostra por PN, a técnica de CVG apresenta diversas vantagens, sendo as principais (i) eficiência de separação do analito da matriz, o que reduz a probabilidade de interferências e aumenta o poder de detecção, (ii) alta eficiência de transporte do analito para o sistema de detecção, levando a uma alta sensibilidade e, conseqüentemente, baixos valores de LOD, (iii) geralmente obtém-se alta seletividade (STURGEON; GUO; MESTER, 2005; TAKASE *et al.*, 2002). A técnica permite, ainda, conduzir análise de especiação química para casos particulares, como As (YAMAMOTO; YASUDA; YAMAMOTO, 1985), Hg (LIN; CHANG; JIANG, 2008), Sb (APTE; HOWARDT, 1986), Sb (YAMAMOTO; YASUDA; YAMAMOTO, 1985) e Se (CUTTER, 1985).

Os sistemas de CVG podem ser em batelada (Fig. 1 (A)) ou em fluxo (contínuo ou com injeção discreta) (Fig. 1 (B)). Para o sistema em batelada, a solução de análise é inserida em um frasco (chamado de vaso reacional), o ar contido no interior deste frasco é expelido por um gás inerte, o agente redutor, presente em um outro vaso, é adicionado ao vaso reacional e o analito gasoso é transferido, com o auxílio de gás inerte, para o atomizador (WELZ; SPERLING, 2008). Já no sistema de fluxo contínuo, a solução de análise, a do agente redutor e do ácido são carregadas continuamente dentro de mangueiras, com o auxílio de uma bomba peristáltica, e, em um determinado ponto, estas soluções são misturadas (zona de reação). A fase de vapor é separada do resto da solução reacional por meio de um separador gás-líquido (GLS) (WELZ; SPERLING, 2008). Por fim, o sistema de injeção discreta difere-se do fluxo contínuo apenas pelo fato de que ao invés da amostra ser continuamente bombeada, pequenos volumes são injetados a cada pequeno intervalo de tempo (WELZ; SPERLING, 2008).

Figura 1 – Exemplificação de sistemas em (A) batelada e (B) em fluxo, utilizados na técnica de HG-CVG-AAS.



Fonte: Adaptado de (A) Welz e Melcher (1981) e (B) Sturman (1985).

A utilização de uma solução de NaBH_4 acidificada para a geração de hidretos voláteis (HG) permitiu que a CVG passasse a ser utilizada não apenas para a determinação de Hg (GAN; SHI; SU, 2004), Cd (GAN; SHI; SU, 2004; SANZ-MEDEL *et al.*, 1995), As (FENG; FU, 1998; SANTOSA; MOKUDAI; TANAKA, 1997), Bi (FENG; FU, 1998; HALL; PELCHAT, 1997), Sb (FENG; FU, 1998; HALL; PELCHAT, 1997; SANTOSA; MOKUDAI; TANAKA, 1997), Se (FENG; FU, 1998; HALL; PELCHAT, 1997; SANTOSA; MOKUDAI; TANAKA, 1997) e Te (FENG; FU, 1998; HALL; PELCHAT, 1997), mas também para uma maior gama de elementos, como Ag (LUNA; STURGEON; CAMPOS, 2000), Au (LUNA; STURGEON; CAMPOS, 2000), Cu (LUNA; STURGEON; CAMPOS, 2000; STURGEON *et al.*, 1996), Ge (SANTOSA; MOKUDAI; TANAKA, 1997), In (BUSHEINA; HEADRIDGE, 1982; YAN *et al.*, 1984), TI (EBDON *et al.*, 1995; YAN *et al.*, 1984) e Zn (LUNA; STURGEON; CAMPOS, 2000; SUN; SUO; LU, 2002), obtendo-se LOD ao nível de $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo suficiente para a análise de amostras ambientais, clínicas ou tecnológicas.

A CVG pode ser acoplada às mais diversas técnicas de análise, como AAS (LUNA; STURGEON; CAMPOS, 2000), espectrometria de fluorescência atômica (AFS) (FENG; FU, 1998) e espectrometria de emissão ótica (CHEN; WU; BRINDLE, 1994) e de massa (HALL; PELCHAT, 1997) com plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS, respectivamente). Entretanto, principalmente pelo baixo custo operacional quando comparada com as demais técnicas, o uso da AAS é o mais

comum, podendo-se utilizar chama (HOLAK, 1969), tubo de quartzo aquecido externamente (CHU; BARRON; BAUMGARNER, 1972) ou forno de grafite (MCDANIEL *et al.*, 1976) como atomizadores – com exceção do Hg, que possui elevada pressão de vapor e pode ser atomizado pela técnica de geração de vapor frio (CV).

A técnica de CV é uma das mais utilizadas para a determinação de Hg total a partir de técnicas espectrométricas. O princípio desta técnica é reduzir a espécie de Hg na sua forma metálica, por meio de reações com agentes redutores, e transformá-la em vapor. Em seguida, este vapor é carregado até uma célula de atomização que se encontra a temperatura ambiente (WELZ; SPERLING, 2008). Além de ser uma técnica relativamente simples e pouco dispendiosa, pois dispensa o uso de atomizadores convencionais, valores de LOD na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ podem ser obtidos, garantindo boa sensibilidade. Entretanto, estratégias de pré-concentração foram adotadas por alguns autores visando a obtenção de uma sensibilidade ainda maior (DE WUILLOUD *et al.*, 2002; FERRUA *et al.*, 2007; FLORES *et al.*, 2009; GHAEDI *et al.*, 2006). Além disso, a capacidade de especificação química por meio de amalgamação e acoplamento a técnicas de separação também é relatada na literatura (FLORES *et al.*, 2009). Estas características comprovam como a técnica de CV é funcional e adequada para a determinação de Hg.

Assim como para a técnica de CV, ao longo dos anos estudos inovadores visando aprimorar os resultados obtidos pela CVG foram realizados, porém esta técnica apresenta algumas adversidades. A primeira delas, bastante comum, é a interferência proveniente da presença metais de transição, que diminuem a sensibilidade e repetibilidade da técnica, levando a erros de análise. Essas interferências usualmente ocorrem durante a etapa de geração das espécies voláteis do analito devido à presença destes metais que são capazes de decompor a solução de boridreto e/ou absorver e/ou decompor o hidreto gerado (LI *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2010). Pohl *et al.* (2014) realizaram um levantamento de diversos estudos sobre as interferências oriundas de metais de transição observadas na CVG. Essencialmente todos os elementos para os quais a CVG é aplicável são acometidos por alguma interferência pela presença de íons de elementos concomitantes, sendo Ag, Au, Cu, Co, Ni e Zn os interferentes mais comuns. Para contornar este problema, o uso de reagentes de mascaramento (como L-cisteína e tioureia) poderia ser

aplicado, porém a instabilidade da solução de boroidreto e a possibilidade de contaminação tornam essa opção inviável (LI *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2010).

Devido a sua instabilidade (hidrólise em meio ácido), o emprego da solução de boroidreto torna a técnica mais demorada, visto que há a exigência de preparo da solução no dia da análise (LI *et al.*, 2006). Adicionalmente, a necessidade da utilização e preparo de duas soluções (uma de boroidreto e outra de ácido) torna a técnica mais dispendiosa e suscetível a contaminações (WU *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2005). Além disso, há a dependência do estado de oxidação para alguns elementos, como As, Se e Sb, para que ocorra a geração do hidreto. Nestes casos, é necessário fazer a pré-redução do analito, o que também torna a técnica mais dispendiosa e laboriosa (LI *et al.*, 2006).

Muitas abordagens foram propostas para contornar estes inconvenientes, como a redução do pH do meio reacional e a adição de modificadores químicos ou agentes quelantes, porém elas aumentam o tempo de preparo da amostra e aumentam o risco de contaminação (LI *et al.*, 2006).

Diante destas dificuldades e da aplicação relativamente restrita a alguns elementos, houve um grande interesse em encontrar alternativas para a geração de vapor que dispensassem o uso de compostos de boroidreto. Uma técnica chamada de geração eletrolítica de hidretos foi produzida para gerar hidretos voláteis. Nesta técnica, o hidreto é formado na parte catódica de uma célula eletrolítica e a principal vantagem é a pequena quantidade de reagentes que são requeridos para executá-la (LABORDA; BOLEA; CASTILLO, 2000; LIN *et al.*, 1992). O processo de HG ocorre em três etapas, na qual a primeira consiste na redução e deposição do analito na superfície do cátodo, a segunda na reação gradual do metal depositado com hidrogênio nascente gerado no cátodo pela redução dos prótons e a última na dessorção do hidreto. Simultaneamente, há a oxidação da água em um espaço anódico, formando oxigênio (LABORDA; BOLEA; CASTILLO, 2000; LIN *et al.*, 1992).

Entretanto, o processo eletrolítico apresenta problemas similares aos citados anteriormente para a CVG, sendo o principal deles a baixa repetibilidade, resultante da deposição de íons de metais de transição (especialmente de Co, Cu e Ni), que são facilmente reduzidos, na superfície do eletrodo, resultando em interferências (LABORDA; BOLEA; CASTILLO, 2000; LI *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2005).

Uma variante das técnicas de VG que tem se mostrado muito promissora desde 2003 é a PVG, que se baseia no uso de lâmpadas que emitem radiação UV e de compostos orgânicos de baixa massa molar.

2.1.2 Geração Fotoquímica de Vapor (PVG)

Processos envolvendo reações fotoquímicas são utilizados na área ambiental há muitos anos, visando a remoção ou conversão de poluentes em espécies menos nocivas (YIN; LIU; JIANG, 2011). Com base neste fato e com estudos expostos na literatura, em que alguns autores utilizaram ácido acético e/ou TiO_2 para auxiliar na conversão de espécies, Guo *et al.* (2003) visaram identificar, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, as espécies de Se geradas a partir da submissão das soluções contendo o analito à radiação UV na presença de diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molar, utilizados para auxiliar nas reações fotoquímicas de Se, o que deu origem ao que se conhece hoje como *geração fotoquímica de vapor*.

De acordo com a lei de Grotthuss-Draper, conhecida como a primeira lei da fotoquímica, “a radiação deve ser absorvida por um composto para que uma reação fotoquímica ocorra”. Assim, o processo da PVG envolve a pré-mistura ou a mistura em fluxo da solução de análise com compostos orgânicos de baixa massa molar, que atuam como agentes redutores ou cedentes de radicais para o analito. De modo geral, com a ação da radiação UV os compostos orgânicos geram radicais que interagem com analito, reduzindo-o e/ou transformando-o em uma espécie volátil, que é separada do restante da amostra líquida por meio de um GLS. No GLS, a fase gasosa contendo o analito é transferida para o instrumento de medição, com o auxílio de um gás de arraste (Ar ou He) (STURGEON, 2017).

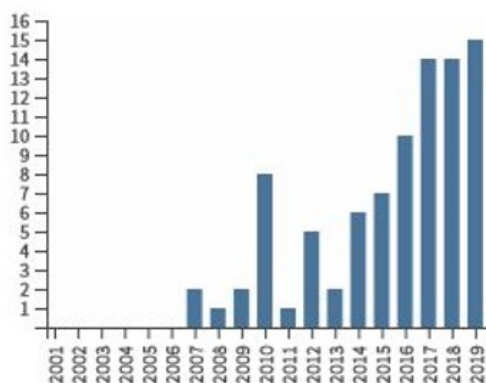
Em comparação com a CVG convencional, a PVG apresenta vantagens que incluem (i) o uso de reagentes simples, que geralmente são ácidos carboxílicos de baixa massa molar em vez de ácidos inorgânicos e reagentes instáveis, (ii) a menor suscetibilidade a interferências provenientes de íons de metais de transição (especialmente Cu^{2+} e Ni^{2+}), e (iii) uma menor geração de resíduos, uma vez que os precursores orgânicos são decompostos pela radiação UV e menores volumes de reagentes e amostra são requeridos. Além disso, pelo fato de a técnica utilizar apenas compostos orgânicos e radiação UV, não há a necessidade de pré-tratamento da

amostra (quando esta se encontra no estado líquido) ou preparo de demais reagentes (como os compostos de boroidreto na CVG), sendo suficiente a solubilização da amostra nestes compostos, tornando a etapa de preparo de amostra simples e rápida (YIN; LIU; JIANG, 2011).

Todas as vantagens aqui apresentadas oferecidas pela PVG, frente a demais técnicas de geração de vapor, e dada a sua simplicidade e baixo custo, tornam esta técnica atrativa. De acordo com os dados obtidos pela base de dados *Web of Science* (Fig. 2), o número de trabalhos publicados no ramo da PVG segue em ascensão com o passar dos anos, o que comprova o crescente interesse nesta promissora técnica de VG.

Com o surgimento da PVG, a capacidade de gerar vapor de elementos distintos daqueles já gerados pela CVG convencional (que utiliza compostos de boroidreto como agente redutor) tornou-se possível, aumentando ainda mais as possibilidades de análise. Exemplos disso são as determinações de espécies como Os^{4+} (GAO *et al.*, 2017), I^- (GRINBERG; STURGEON, 2009), Br^- (STURGEON, 2015) e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (ZHANG *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2010a).

Figura 2 - Número de publicações de trabalhos contendo o termo “photochemical vapor generation” no título entre os anos de 2003 e 2019.



Fonte: Web of Science (2020)

2.1.2.1 Precusores orgânicos e o uso de fotocatalisadores

Geralmente os precusores orgânicos utilizados na PVG são ácidos carboxílicos de baixa massa molar (fórmico, acético, malônico, propiônico ou oxálico), porém há estudos na literatura demonstrando o uso de álcoois e aldeídos (HAN *et al.*, 2007). Algumas vezes, ainda, os próprios constituintes da matriz são capazes de

reagir com o analito, dispensando o uso destes compostos orgânicos (LI *et al.*, 2006). Como cada analito interage de maneira distinta com diferentes precursores, é necessário avaliar sua natureza e concentração sempre que mudam as condições experimentais e a matriz.

Sturgeon e Grinberg (2012) uniram especulações sobre os mecanismos das reações fotoquímicas propostas por outros autores, algo que até hoje ainda é desconhecido, e tentaram obter maiores detalhes sobre estas reações. A primeira observação feita foi que a natureza do precursor orgânico influencia no produto de vapor gerado, conforme demonstrado na Tabela 1. Sturgeon e Grinberg (2012) destacaram algo interessante: na maioria dos casos, o uso de ácido fórmico gera o respectivo hidreto ou composto carbonílico do analito, enquanto o uso de ácido acético e propiônico tende a gerar espécies metiladas ou etiladas, respectivamente.

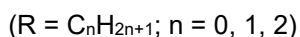
Tabela 1 – Produtos de reações fotoquímicas de diversos analitos utilizando diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molar. A composição dos vapores foi determinada por CV-AAS ou GC-MS.

Analito	Ác. Fórmico	Ác. Acético	Ác. Propiônico ¹
Hg ²⁺	Hg ⁰	Hg ⁰	Hg ⁰
CH ₃ HgCl	Hg ⁰	Hg ⁰	Hg ⁰
Se ⁴⁺	SeH ₂ /SeCO	Se(CH ₃) ₂	Se(C ₂ H ₅) ₂
Se ⁶⁺	Sem reação	Sem reação	Sem reação
As ³⁺ /As ⁵⁺	AsH ₃	As(CH ₃) ₃	As(C ₂ H ₅) ₃
I ⁻	HI	CH ₃ I	C ₂ H ₅ I
Br ⁻	HBr	CH ₃ Br	C ₂ H ₅ Br
Ni ²⁺	Ni(CO) ₄	Ni(CO) ₄	-
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe(CO) ₅	Fe(CO) ₅	-
Co ²⁺	Co(CO) ₄ H ₂	-	-

¹ O ácido propiônico tende a formar espumas no GLS, além de ter um odor desagradável (GAO *et al.*, 2015a). Por conta disso ele costuma ser pouco avaliado e utilizado na PVG.

Fonte: Adaptado de Sturgeon (2017).

Estes resultados indicam que o que foi proposto por Guo *et al.* (2003) sobre um possível mecanismo para as reações fotoquímicas dos ácidos carboxílicos parece correto. Sua suposição é que ao interagir com fótons UV, os ácidos formem um radical intermediário, havendo uma posterior clivagem homolítica, seguida da geração de RH e CO₂ (eq. (1)):



Sturgeon e Grinberg (2012) utilizaram uma lâmpada UV com 17 W de potência para realizar a fotólise de soluções aquosas contendo 30% (v/v) de ácido acético e fórmico. Com o auxílio da cromatografia gasosa (GC), eles observaram que após 20 minutos de exposição à radiação UV o ácido fórmico produziu CO e CO₂ como produtos, enquanto o ácido acético gerou CH₄ e CO₂, deixando evidente que há diferença entre as espécies produzidas pelos dois ácidos. Em 2017, Sturgeon (2017) complementou suas observações relatando que as espécies predominantemente produzidas ao submeter os ácidos fórmico, acético e propiônico à radiação UV são, respectivamente, •H e CO, •CH₃ e CO e •C₂H₅ e CO, o que condiz com o que está apresentado na Tabela 1. Entretanto, é importante ressaltar que todos os mecanismos são especulações baseadas em evidências experimentais.

Além dos precursores orgânicos, alguns autores utilizam fotocatalisadores visando à obtenção de melhora na sensibilidade e diminuição do LOD. Geralmente, partículas de nano-TiO₂ são utilizadas para este fim. A fotocatalise baseada em TiO₂ surgiu como uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Acredita-se que após absorver fótons UV, um elétron é promovido à banda de condução de maior energia, deixando uma espécie de “buraco” carregado positivamente na banda de valência. Compostos orgânicos, como o ácido fórmico, e espécies de Se e Hg podem interagir com a superfície de TiO₂, eliminando estes buracos e formando radicais redutores (LI *et al.*, 2006; NGUYEN; BEYDOUN; AMAL, 2005; STURGEON; GRINBERG, 2012).

Li *et al.* (2006) ressaltaram que é necessário ter cautela quanto à concentração do fotocatalisador, uma vez que elevadas concentrações podem resultar em borbulhamentos no GLS, componente do reator fotoquímico. Esses borbulhamentos podem afetar a difusão do vapor do analito para o instrumento de medição, resultando em erros de medida. Portanto, se for utilizado nano-TiO₂, a concentração desta deve ser otimizada.

Han *et al.* (2007) avaliaram, *via* AFS, o efeito do uso de álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos de baixa massa molar na redução de Hg²⁺ a partir de reações fotoquímicas. Um total de nove precursores orgânicos foram avaliados, sendo estes: metanol, etilenoglicol, 1,2-propanodiol, glicerol, formaldeído, acetaldeído, ácido

acético, ácido oxálico e ácido malônico. O emprego de nano-TiO₂ também foi investigado. Os resultados obtidos demonstraram que para os nove precursores observou-se a redução da espécie Hg²⁺, porém os autores não deixam explícito qual composto orgânico forneceu maior eficiência no processo de geração de vapor do analito. Com o uso de TiO₂ houve um fator de melhora de até 3,4 na sensibilidade (medido pela razão entre a sensibilidade obtida com e sem a aplicação da nano-TiO₂). Entretanto, os autores afirmaram que este aumento na sensibilidade não foi significativo e que, para simplificar o processo, o emprego de TiO₂ pode ser descartado em casos que a sensibilidade obtida sem o uso desta já seja suficiente para realizar a quantificação desejada. Os valores de LOD também foram melhores em um fator de até 4,0 com a utilização de TiO₂, com exceção do processo executado em meio de ácido acético, que resultou em valores de LOD menores na ausência do fotocatalisador.

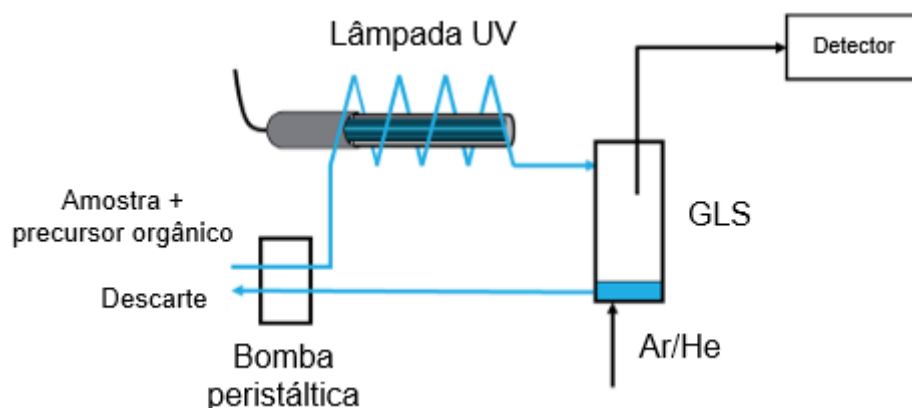
Por outro lado, conforme já mencionado, nem sempre é necessário utilizar um precursor orgânico para gerar vapor do analito. Li *et al.* (2006) quantificaram Hg por PVG-AFS em amostras de licor e vinho. Os autores observaram que apenas o etanol presente nas amostras (aprox. 10% (v/v)) era capaz de reduzir Hg²⁺ a Hg⁰. A lâmpada UV utilizada era de alta pressão e produzia 125 W de potência. Ao tentar analisar uma amostra de cerveja, que possui uma menor concentração de etanol, o método utilizado não se mostrou apropriado. A exatidão foi avaliada a partir de testes de adição e recuperação e os resultados obtidos foram comparados com os da técnica de CVG. Recuperações entre 97 e 126% foram obtidas e não houve diferença entre os resultados adquiridos pela PVG e CVG. O uso de nano-TiO₂ foi avaliado e observou-se que houve um aumento na intensidade de fluorescência quando este era adicionado ao meio reacional, ocasionando em um valor de LOD 3 vezes (70 pg mL⁻¹ vs. 20 pg mL⁻¹) menor e uma sensibilidade 2 vezes maior. Na técnica de CVG o LOD foi de 30 pg mL⁻¹, valor superior ao obtido pela PVG na presença de TiO₂.

Em análises por PVG, algo tão importante quanto avaliar a natureza e a concentração do precursor orgânico utilizado é o *layout* do reator fotoquímico. Vários estudos foram realizados visando encontrar maneiras de favorecer a interação entre o precursor orgânico e os fótons UV, visando maior eficiência das reações fotoquímicas. Exemplos disso incluem a utilização de reatores de filmes finos (TF) e o emprego de diferentes lâmpadas UV, conforme será demonstrado a seguir.

2.1.2.2 Reator fotoquímico

Guo *et al.* (2003) observaram que na presença de ácido fórmico, acético, propiônico e malônico, Se^{4+} é convertido, respectivamente, na sua forma de hidreto volátil, carbonil, metilado e etilado. Para esse estudo os autores construíram o reator fotoquímico, que consistia em uma caixa de alumínio contendo uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão, emitindo em 253,7 nm, com potência nominal de 15 W, envolta por uma tubulação de politetrafluoretileno (PTFE). Essa tubulação tinha a função de carrear a solução de análise (que pôde ser introduzida no sistema por fluxo contínuo ou injeção discreta), com o auxílio de uma bomba peristáltica, até o GLS. Este *layout* de fotorreator é utilizado até hoje (Fig. 3), porém alguns estudos realizaram modificações visando encontrar melhores resultados.

Figura 3 – Esquematização dos componentes básicos de um sistema fotoquímico, composto por uma bomba peristáltica, uma lâmpada UV (fotorreator) e um GLS.



Fonte: Adaptado de Sturgeon (2017).

Hou *et al.* (2012) utilizaram duas lâmpadas UV de LED (3 W de potência com emissão em 365 nm) para gerar vapor de Hg por PVG-AFS. Os autores destacaram que o uso destas lâmpadas de LED torna o sistema fotoquímico mais simples e compacto, além de consumir menos energia. Entretanto, embora recuperações superiores a 80% tenham sido obtidas para amostras de água e de músculo de peixe, a técnica apresentou metade da sensibilidade e valores de LOD três vezes maiores do que os obtidos quando se utilizou uma lâmpada UV convencional. Um ano depois, Sturgeon e Luong (2013) avaliaram a geração de vapor de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ por foto e termoquímica utilizando lâmpadas UV de LED. Os autores sugeriram que, de acordo com os resultados obtidos, trabalhos baseados em geração de vapor de Hg^0 utilizando

luz visível (ZHENG *et al.*, 2005) ou lâmpadas UV de LED (HOU *et al.*, 2012) foram influenciados por efeitos térmicos que ocorreram simultaneamente com a reação fotoquímica, ou seja, a geração de vapor não ocorreu devido à potencialidade da aplicação de luz visível ou lâmpadas de LED, mas sim por conta destes efeitos térmicos que passaram despercebidos durante a aplicação do método proposto.

Adicionalmente, uma vez que a região espectral da radiação UV é dividida entre UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm), alguns estudos visaram avaliar a eficiência de geração de vapor nestas diferentes “sub-regiões” de emissão UV (CHEN *et al.*, 2017; DE JESUS; GRINBERG; STURGEON, 2016). Os sinais dos analitos (Hg, Se, Fe, Ni e Co) foram mais intensos com o uso da lâmpada que emite fótons na região UV-B (em 253,7 nm), sendo essa a mais utilizada até hoje na técnica de PVG.

Estudos adicionais ainda são frequentemente realizados a fim de aumentar a eficiência das reações fotoquímicas. Exemplo disso é o estudo de Zheng *et al.* (2010a), que introduziram a técnica de TF-PVG. Resumidamente, os autores utilizaram um reator fotoquímico composto por uma espécie de lâmina/placa de quartzo introduzida em um cilindro vertical, também de quartzo, o qual era envolto por uma lâmpada UV com 20 W de potência em formato espiral. O GLS já estava embutido ao fotorreator. A amostra, então, era bombeada até este cilindro, formando uma fina película (filme fino) de líquido. Com o auxílio de um gás de arraste, as espécies voláteis eram carregadas até o instrumento de ICP OES.

Os autores afirmaram a técnica de TF-PVG apresenta diversas vantagens quando comparado com um fotorreator convencional, o que inclui (i) a separação rápida e eficiente dos produtos devido à ampla área de superfície de reação, fornecida pelo filme fino líquido, para promover a fotorreação, (ii) diminuição de interferências provenientes de elementos concomitantes e de decomposição UV dos produtos, graças à eficaz separação de fases e transporte do analito, (iii) maior eficiência de penetração de fótons UV devido à formação de um filme fino líquido, o que implica em menores tempos de irradiação, e (iv) nanomateriais, como TiO₂, podem ser revestidos na lâmina de quartzo na tentativa de aprimorar a eficiência de geração de vapor do analito. Zheng *et al.* (2010a) afirmaram que o método utilizado resultou em melhorias significativas na sensibilidade, precisão e valores de LOD para As, Sb, Bi, Se, Te, Hg,

Ni, Co, Fe e I, com eficiências de geração de vapor entre 20 (para I⁻) e 100% (para Hg²⁺).

Embora a PVG seja uma técnica de geração de vapor promissora que permite diversas modificações, desde a etapa de preparo de amostra (como a utilização de diferentes precursores orgânicos e a adição de fotocatalisadores) até o reator fotoquímico, a técnica é tipicamente acometida por interferências em fase condensada, mesmo quando concomitantes estão presentes em baixas concentrações.

2.1.2.3 Interferências em PVG

Íons de metais de transição, como Co²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺, comumente causam interferências em análises por HG quando NaBH₄ ou KBH₄ são utilizados como agentes redutores. Acredita-se que estes íons são capazes de decompor o composto derivado de boroidreto (HAN *et al.*, 2007). Objetivando avaliar se estes íons também causavam interferências na geração de vapor de Hg⁰ por PVG, Han *et al.* (2007) enriqueceram soluções aquosas contendo 5 µg L⁻¹ de Hg²⁺ com, respectivamente, 10, 50 e 100 mg L⁻¹ de Co²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺. Nove precursores orgânicos foram avaliados visando a redução de Hg²⁺, e a partir do uso de nenhum deles foram observadas interferências significativas dos íons concomitantes na geração de vapor de Hg⁰. De acordo com os autores, estas interferências são aliviadas (ou até mesmo eliminadas) na PVG devido à menor capacidade de redução dos precursores orgânicos quando comparados com as espécies de boroidreto e à maior tendência à redução do Hg²⁺ (E⁰_{red} = +0,85 V) quando comparado aos íons Co²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺.

Adicionalmente, Zheng *et al.* (2010b) avaliaram a possibilidade de interferência de Fe³⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ na geração de vapor de Te⁴⁺, As³⁺, Sb³⁺ e Bi³⁺. Para 10 µg L⁻¹ de Te, os possíveis interferentes foram avaliados na concentração de 50 mg L⁻¹. Para 50 µg L⁻¹ dos demais metais, a presença de 5 mg L⁻¹ dos possíveis interferentes foi avaliada. Em ambos os casos, não houve atenuação na eficácia da geração de vapor dos analitos, avaliada por PVG-AFS.

O trabalho de Zhou *et al.* (2019) objetivou determinar arsênio inorgânico total em amostras de água por PVG-AFS. Os autores observaram que a adição de 20 mg L⁻¹ de Cd²⁺ aumentava a geração de vapor de arsênio e conduziram todo o trabalho

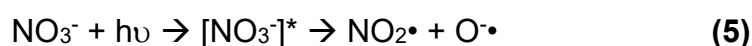
utilizando este metal. Complementarmente, eles avaliaram o efeito de possíveis interferentes iônicos na geração de vapor de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$. De forma geral, 20 mg L^{-1} dos íons Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e SO_4^{2-} e 10 mg L^{-1} dos íons Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} e Te^{4+} não apresentaram efeitos significativos na determinação de As^{3+} e As^{5+} . Por outro lado, os íons NO_3^- , Se^{4+} e Cu^{2+} , especialmente estes dois últimos, apresentaram efeitos negativos, afetando a geração de vapor da espécie volátil do analito. Supôs-se que a interferência oriunda de Se^{4+} deva acontecer devido a reações competitivas entre As e Se (NOVÁKOVÁ *et al.*, 2017), uma vez que as reações fotoquímicas de Se também são altamente favorecidas na existência de íons Cd^{2+} (XU *et al.*, 2018). Wang *et al.* (2016) também observaram uma forte supressão na geração de vapor de As^{3+} ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) causada pelos íons Cu^{2+} (30 mg L^{-1}), avaliada por PVG-AFS. Entretanto, as soluções de análise foram enriquecidas com Fe^{3+} (15 mg L^{-1}) em todos os estudos pelo fato deste auxiliar na geração de vapor do analito e, ao suspender a adição do íon Fe^{3+} às soluções, a interferência de Cu^{2+} foi eliminada.

Estas interferências que resultam na supressão da geração de vapor do analito podem ocorrer pelo fato de íons metálicos atuarem como agentes oxidantes, inibindo as reações de formação de espécies voláteis do analito devido ao consumo dos radicais redutores, provenientes do precursor orgânico (eqs. 2-4) (BUXTON; SELLERS, 1977; POSPIŠIL *et al.*, 2006), conforme segue (STURGEON, 2017):

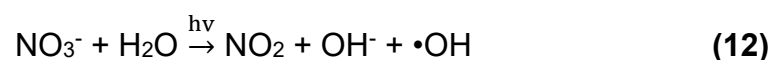
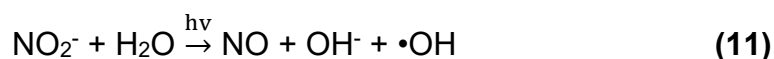
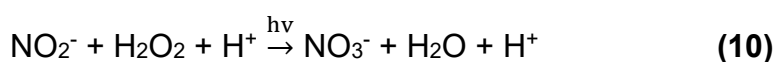
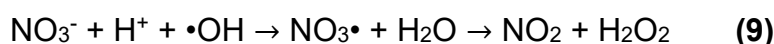
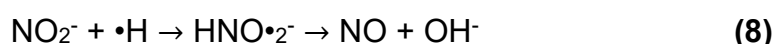
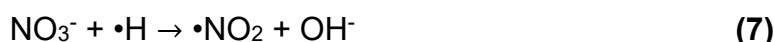
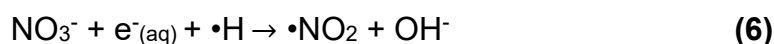


Diferentemente das interferências ocasionadas por íons metálicos, que são esporádicas e dependem de diversos fatores, as provocadas por oxigênio dissolvido, NO_3^- , NO_2^- e Cl^- são bastante conhecidas na PVG por causarem severas atenuações na eficiência das fotorreações. Isso ocorre devido à alta afinidade destes íons por elétrons e radicais $\bullet\text{H}$ e $\bullet\text{R}$ (STURGEON, 2017).

A interferência causada por NO_3^- geralmente está associada ao uso de HNO_3 para solubilizar amostras ou à aplicação deste para conservar os elementos traço presentes nas amostras. O ânion NO_2^- é produto da fotorreação de NO_3^- (eq. 5) (STURGEON, 2017; STURGEON; GRINBERG, 2012):

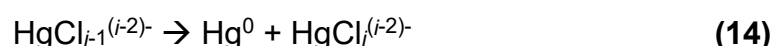
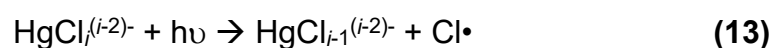


Assim, supõe-se que o íon NO_2^- e não o NO_3^- seja responsável pelas interferências no sistema de PVG. Entretanto, os dois ânions participam do equilíbrio redox que ocorre na PVG, consumindo os elétrons foto-gerados e os radicais $\bullet\text{H}$ (eqs. 6-8), deixando-os menos disponíveis para a redução do analito (STURGEON, 2017). Por outro lado, o nitrito pode se foto-regenerar a nitrato (eq. 10) através da reação deste com o peróxido gerado, derivado do radical $\bullet\text{OH}$ (eq. 9):

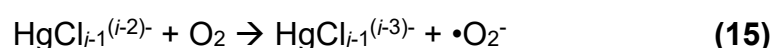


As fotorreações das eqs. (11) e (12) geram o radical $\bullet\text{OH}$ como produto, que são oxidantes e capazes de reagir rapidamente com os radicais $\bullet\text{H}$, servindo como fonte de interferência para a PVG de analitos hidrogenados, como o SeH_2 (LOPES *et al.*, 2017). Por conta do efeito do íon NO_3^- sobre as reações fotoquímicas, estratégias utilizando o uso de ácido fórmico ou de TMAH são aplicadas para a solubilização de amostras sólidas, quando necessário (STURGEON, 2017).

Sturgeon e Grinberg (2012) propuseram um possível mecanismo para a geração de Hg^0 a partir de Hg^{2+} , baseando-se em uma reação de transferência de carga ligante-metal. Como usualmente o íon está presente na forma de cloro complexos, a seguinte reação foi proposta:



A formação de Hg^0 na eq. (14) pode ser atenuada com a presença de oxigênio dissolvido, que pode interagir com a espécie $\text{HgCl}_{i-1}^{(i-2)-}$ deixando-a “menos disponível” para formar Hg^0 (eq. 15):



Este oxigênio pode reagir com diversos radicais presentes no ambiente fotoquímico (como $\cdot R$ e $\cdot H$) (eqs. 16-18), diminuindo a interação destes com o analito e, conseqüentemente, o rendimento da geração de vapor (STURGEON; GRINBERG, 2012):



López-Rouco *et al.* (2008) avaliaram, por PVG-AAS, os efeitos de metais de transição, ácido húmico e de diferentes sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos na geração de vapor de Hg^0 a partir de soluções contendo $5 \mu g L^{-1}$ de Hg^{2+} . Não foram observadas interferências provenientes dos metais de transição, entretanto apenas $1,0 mg L^{-1}$ de ácido húmico já foi suficiente para diminuir em 23% a eficiência da geração de vapor. A presença de $100 mg L^{-1}$ de KNO_3 e $10 mg L^{-1}$ de $CrCl_3$ também causaram atenuação de aproximadamente 20%, possivelmente devido a presença dos íons NO_3^- e Cl^- .

Mesmo com eventuais interferentes que afetam negativamente a geração de vapor do analito, uma grande gama de elementos, o que inclui metais de transição, metais nobres e não metais, pode ser determinada por PVG nas mais diversas amostras (Tabela 2). Por outro lado, um grande problema da PVG é que apenas matrizes simples, como amostras de água natural, permitem a aplicação da calibração por padrões externos (STURGEON, 2017). As reações fotoquímicas sofrem bruscos e imprevisíveis efeitos matriciais, sendo difíceis de evitar (STURGEON, 2017). Como exemplo, Zhou *et al.* (2019) determinaram a concentração total de As inorgânico em amostras de água de rio mas, apesar da aparente simplicidade da matriz, foi necessária a utilização da calibração por adição de padrão para a quantificação. Esta estratégia de calibração geralmente é utilizada para a quantificação por PVG, o que torna o trabalho um pouco mais oneroso, visto que para cada diferente amostra uma nova curva de calibração deverá ser executada.

Tabela 2 – Conjunto de trabalhos com aplicação analítica da técnica de PVG acoplada à espectrometria atômica.

Analito	Amostra	Estratégia de calibração	Técnica de detecção	Referência
As (espécies)	Água do mar	AP	ICP-MS	Gao <i>et al.</i> (2015a)

Analito	Amostra	Estratégia de calibração	Técnica de detecção	Referência
As³⁺ / As⁵⁺	Água de torneira, lago e rio	PE	AFS	Wang <i>et al.</i> , (2016)
Bi³⁺	Água, solo e sedimento	AP	ICP-MS	Yu <i>et al.</i> (2018)
Br	Água subterrânea, carvão e farinha de arroz	AP	ICP-MS	Sturgeon (2015)
Cl⁻	Folhas de pomar e farinha de arroz	AP	SF-ICP-MS	Hu <i>et al.</i> (2018)
Co²⁺	Tecido orgânico	AP	ICP OES	De Jesus, Grinberg e Sturgeon (2016)
Cu²⁺	Tecido orgânico	IDMS	ICP-MS	Gao <i>et al.</i> (2016)
Fe²⁺ / Fe³⁺	Água de rio, tecido orgânico	PE	ICP OES	Zheng <i>et al.</i> (2010a)
Hg²⁺	Gasolina; etanol; glicerina; água de produção de petróleo; vacina; cosméticos; [...]	AP; PE; AP; AP; AP, IDMS	GF AAS; CV-AAS; CV-AAS; ICP OES; ICP OES; ICP-MS	De Jesus <i>et al.</i> (2014); Silva <i>et al.</i> (2012); Lisboa <i>et al.</i> (2015); Francisco <i>et al.</i> (2016); Dos Santos <i>et al.</i> (2010); Gao <i>et al.</i> (2014)
I⁻	Sedimento e tecido orgânico	PE	ICP-MS	Grinberg e Sturgeon (2009)
Metais nobres	Água do mar	AP	ICP-MS	Oliveira e Borges (2018)
Mo⁶⁺	Água mineral e do mar	PE (mineral) e AP (mar)	ICP-MS	Hu <i>et al.</i> , (2019)
Ni²⁺	Bebidas alcoólicas; urina	PE e AP; PE	ICP-MS; AFS	De Quadros e Borges (2014); Hu <i>et al.</i> (2014)
Os⁴⁺	Água natural e de torneira	PE (natural) e AP (torneira)	ICP OES	Zhu <i>et al.</i> (2014)
Pb²⁺	Sedimentos e água de rio	IDMS	ICP-MS	Gao <i>et al.</i> (2015b)
Sb (espécies)	Água natural	IDMS	ICP-MS	Gao <i>et al.</i> (2015c)
Se⁴⁺	Suplemento alimentar	AP	QT-AAS	Rybinová <i>et al.</i> (2016)
Sn²⁺	Água de lago	AP	ICP OES	Duan, Gong e Yang (2014)
Te²⁺	Bebidas alcoólicas	AP	ICP-MS	De Quadros e Borges (2014)

Nota: as informações sobre a determinação dos analitos oriundos de diferentes referências estão separadas por um ponto e vírgula e seguem ordem sequencial.

AP = adição de padrão; PE = padrões externos; IDMS = diluição isotópica por espectrometria de massas; AFS = espectrometria de fluorescência atômica; CV-AAS = espectrometria de absorção atômica por vapor frio; GF AAS = espectrometria de absorção atômica por forno de grafite; ICP-MS = espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado; SF-ICP-MS = espectrometria de massas com setor eletromagnético e plasma indutivamente acoplado; ICP

OES = espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado; QT-AAS = espectrometria de absorção atômica com tubo de quartzo aquecido.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o Hg é um dos elementos para os quais a PVG é mais empregada. Isto pode ser justificável pela simplicidade das reações fotoquímicas envolvendo este elemento, uma vez que facilmente o vapor de Hg^0 é formado sem a necessidade de utilizar um atomizador.

2.1.2.4 Aplicação da PVG para a detecção de Hg

O Hg é um elemento químico que compõe apenas $5 \times 10^{-5}\%$ da crosta terrestre. Entretanto, tanto por processos naturais quanto antropogênicos, milhares de toneladas de Hg são geradas anualmente, sendo absorvido pelo ar e pela água – o que acaba afetando todas as formas de vida na Terra. Ao contrário do Hg líquido, os vapores de Hg são altamente tóxicos, tendo como destaque as espécies orgânicas deste elemento, pois estas apresentam forte tendência à bioacumulação e à baixa desassimilação (a espécie CH_3Hg^+ , especialmente, é muito estável na maioria dos organismos e apresenta alta solubilidade lipídica, o que permite sua passagem através da membrana celular). Adicionalmente, o CH_3Hg^+ forma compostos com ligantes biológicos que o faz apresentar tempo de meia-vida até 20 vezes maior (de 30 a 70 dias) do que as espécies inorgânicas de Hg. Além disso, esta espécie orgânica é capaz de atacar o sistema nervoso central (WELZ; SPERLING, 2008). Então, principalmente devido aos perigos causados à vida humana, a determinação e especificação de Hg é tão abrangente em química analítica.

A determinação de Hg por PVG não se limita apenas a o que está apresentado na Tabela 2. Além dos estudos de Li *et al.* (2006) e Han *et al.* (2007) mencionados anteriormente, há trabalhos publicados na literatura que visam determiná-lo nas mais diversas matrizes, como frutos do mar (GAO *et al.*, 2011; COVACI *et al.*, 2018; YIN *et al.*, 2007), cabelo humano (GAO *et al.*, 2011), geológica (SU *et al.*, 2008), vinagre branco (LIU, 2010), biodiesel (LISBOA; RIBEIRO; VIEIRA, 2018) e água (GAO *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2016).

Gao *et al.* (2014) determinaram ^{201}Hg em amostras de cosméticos por PVG-ICP-MS, cujo reator fotoquímico era composto por uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão com 15 W de potência nominal. A amostra foi solubilizada apenas com o uso de ácido fórmico, o que os autores destacam como ser um preparo de amostra muito

simples em comparação ao procedimento de digestão, além de evitar o risco de possíveis perdas do analito e contaminação. A concentração de Hg em cosméticos foi determinada pela calibração por diluição isotópica, a partir da razão $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$. A aplicação desta estratégia de calibração permitiu que as influências derivadas da matriz fossem eliminadas. Para verificar a exatidão do método foram realizados testes de adição e recuperação, as quais porcentagens entre 90 e 105% foram obtidas. O LOD do método foi de $0,6 \text{ pg mL}^{-1}$.

Liu (2010) propôs o uso da técnica de PVG-AFS para determinar Hg^{2+} em amostras de vinagre branco, que apresentou capacidade de reduzir Hg^{2+} a Hg^0 apenas com o ácido acético presente na própria amostra. Utilizando uma lâmpada UV de Hg com 20 W de potência, 3% (v/v) de ácido acético (oriundo da amostra) e 30 s de tempo de exposição à radiação UV, um LOD de $0,08 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foi obtido. Para avaliar a exatidão do método proposto, testes de adição e recuperação foram realizados. Recuperações entre 92 e 98% foram obtidas. Comparou-se, ainda, o método proposto com a técnica de PN-ICP-MS, fazendo a digestão das amostras em meio de H_2O_2 e HNO_3 . Não houve diferença significativa ($\alpha=0,05$) entre os dois métodos. Além disso, o autor ainda avaliou a possibilidade de interferência de 20 mg L^{-1} de Fe, 10 mg L^{-1} de Co e Cu e 1 mg L^{-1} de Ni, porém nenhuma interferência significativa foi observada.

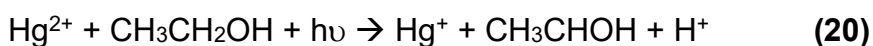
Su *et al.* (2008) determinaram Hg^{2+} em amostras geológicas (mais precisamente churume) por PVG-CV-AAS. Uma lâmpada UV de Hg de alta pressão, com potência de 125 W, foi utilizada, junto com um sistema de resfriamento para estabilizar a temperatura reacional. As condições otimizadas de precursor orgânico e tempo de exposição à radiação UV foram de, respectivamente, 10% (v/v) e 10 s. Com o método proposto atingiu-se o valor de LOD de $0,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e, para avaliar sua exatidão, utilizou-se materiais de referência certificados (CRM) de amostras geológicas (GSD-11 e GRD-32). Para um intervalo de confiança de 95%, não houve diferença significativa entre as concentrações obtidas experimentalmente e as certificadas, comprovando a exatidão do método. Os autores também avaliaram o efeito de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} na geração de vapor de Hg^0 a partir de soluções contendo $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Não houve interferência significava.

Vieira *et al.* (2007) determinaram Hg total e CH_3Hg^+ em amostras de frutos do mar por PVG-CV-AAS, utilizando uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão (15 W de

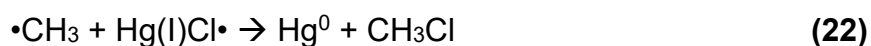
potência). Os autores observaram que a partir do uso de ácido fórmico como precursor orgânico a absorvância de Hg é praticamente idêntica para a espécie orgânica e inorgânica na faixa analisada (de 0,5 a 50% (v/v) de ácido). Na presença de ácido acético, o vapor de Hg²⁺ foi gerado apenas a partir de 50% (v/v) deste. Assim, o ácido fórmico apresentou maior capacidade de geração de vapor para as duas espécies, sendo a concentração de 10% (v/v) adotada como ótima para ambas. O tempo de exposição à radiação UV (avaliado entre 38 e 216 s) de 45 s foi o que forneceu maior eficiência na geração de vapor de Hg⁰. Embora as otimizações não tenham apresentado diferença de sinal entre as espécies inorgânica e orgânica, a curva de calibração para esta última apresentou metade da sensibilidade obtida para a Hg²⁺. Contudo, LOD na ordem de ng g⁻¹ foram obtidos.

Os autores também avaliaram se havia diferença na sensibilidade do analito conforme o material dos capilares que compõem o sistema fotoquímico era alterado. Foram avaliados capilares de PTFE e de quartzo e observou-se que não houve diferença na eficiência da reação fotoquímica com a modificação do material dos capilares. Por fim, Vieira *et al.* (2007) destacaram, ainda, que a eficiência de redução do analito utilizando reações fotoquímicas é aproximadamente 95% maior do que à obtida com o uso de SnCl₂ (agente redutor alternativo aos sais de borohidreto) em CVG-AAS.

Zhang (2006) e Sturgeon e Grinberg (2012) sugeriram que na presença dos ácidos fórmico ou acético (eq. 19) ou de álcoois (eq. 20, exemplificando o etanol), as fotorreações de Hg ocorrem como reações de transferência de carga ligante-metal:



Uma sequência de reações similar pode ocorrer para o cloreto de metilmercúrio (eqs. 21 e 22):



Todavia, conforme já mencionado, estes mecanismos são apenas especulativos. Embora haja muitos trabalhos quantitativos na área da PVG, os mecanismos ainda são abstratos, o que faz com que muitos fenômenos observados sejam difíceis de explicar.

Ao contrário do Hg, que contém um número vasto de estudos, existem elementos que são pouco explorados na técnica. Exemplo disso é o arsênio, elemento bastante popular pela sua dificuldade de determinação por AAS devido sua da região de absorção. Sua determinação é tão laboriosa que os poucos trabalhos que há na literatura envolvendo técnicas espectrométricas e PVG são aplicados a amostras de baixa complexidade, como água.

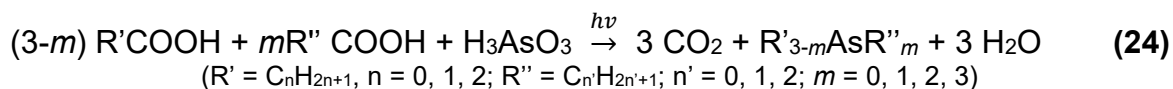
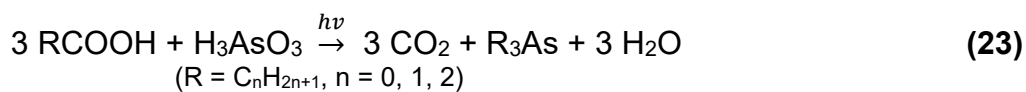
2.1.2.5 Aplicação da PVG para a detecção de As

O As é um elemento distribuído a nível traço em toda a crosta terrestre, estando presente em rochas, no mar, em águas minerais, na fauna e na flora (WELZ; SPERLING, 2008). Por isso, pode estar presente em grãos, frutas e vegetais e até mesmo nos tecidos orgânicos de seres humanos e animais (CHE, 2016; WELZ; SPERLING, 2008). Embora seja reconhecido como um elemento essencial, ainda não foi encontrada a função biológica deste nos organismos (WELZ; SPERLING, 2008).

A determinação de As por PVG é algo que surgiu quase junto com a técnica, em 2004. Guo *et al.* (2004) avaliaram a possibilidade de geração de vapor, por reações fotoquímicas, de elementos geradores de hidretos, metais de transição, metais nobres e não metais utilizando técnicas de ICP. Entretanto, pelo fato de a PVG ser uma técnica extremamente recente para a época, o estudo é bastante superficial em relação à o que se conhece atualmente e os próprios autores sugerem que investigações adicionais devem ser realizadas. Desde este estudo observou-se que o emprego do ácido acético para gerar a espécie volátil de As^{3+} era mais promissor do que o fórmico.

Assim, em 2005, Guo *et al.* (2005) aprofundaram o estudo para as reações fotoquímicas de As^{3+} utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e detecção por tempo de voo e GC-MS. Os autores notaram que quando diferentes ácidos orgânicos eram utilizados, diferentes produtos voláteis do analito eram obtidos, sendo os gerados pelo ácido fórmico os mais voláteis. Adicionalmente, eles sugeriram que a radiação UV induz a síntese de espécies voláteis de As, onde ácidos orgânicos de baixa massa molar servem como alquil-doadores, formando compostos organometálicos de As. Assim, o As inorgânico atuaria como um receptor radicalar, derivado do precursor orgânico, formando produtos estáveis de metilação

(eq. 23). Já na mistura de ácidos, mais de um tipo de radical deve ser formado (eq. 24).



Entretanto, McSheehy *et al.* (2005) investigaram estas hipóteses mais a fundo com o uso de técnicas cromatográficas a partir da avaliação dos produtos das fotorreações de uma solução aquosa contendo 5 mg L⁻¹ de As³⁺ e 20% (v/v) de ácido acético. Em adição à o que foi proposto por Guo *et al.* (2005), os autores descobriram que a fotoalquilação de As³⁺ em meio de ácido acético não formava apenas (CH₃)₃As, mas também diversas espécies de arsênio solúveis em água que rapidamente se degradam a As⁵⁺. Possivelmente esta observação é extensível aos demais ácidos carboxílicos. Gao *et al.* (2015a), que avaliaram as reações fotoquímicas de As inorgânico (As³⁺ e As⁵⁺) e orgânico (Na₂CH₃AsO₃.6H₂O e (CH₃)₂As(O)OH.6H₂O) por TF-PVG-ICP-MS, também especulam que a espécie As³⁺ e as organometálicas são rapidamente oxidadas a As⁵⁺ e reduzidas a suas respectivas formas voláteis. Nakazato e Tao (2006) observaram, com o uso da técnica de cromatografia líquida acoplada ao sistema de HG-ICP-MS e de um tubo reacional contendo uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão, o qual o eluente era submetido, que em um tempo muito curto (aprox. 3,5 s) até mesmo compostos orgânicos estáveis de As (MMA, DMA, AsB, TMA, AsC, PhAsO₃H₂ e DA) eram convertidos em As⁵⁺, sem o uso de qualquer agente oxidante, quando expostos à radiação UV.

Zheng *et al.* (2010b) determinaram As inorgânico por PVG-AFS em água de rio. O emprego de ácido acético forneceu sinais de As até 10 vezes mais intensos do que para o fórmico ou propiônico, sendo a concentração de 30% (v/v) de ácido acético a condição que forneceu maior sensibilidade, e o tempo de exposição de 2 s foi suficiente para gerar o máximo de vapor (possivelmente por conta da elevada potência da lâmpada UV – 125 W). A utilização de TiO₂ também foi avaliada, entretanto nenhum efeito na geração de vapor de As³⁺ e As⁵⁺ foi observado. Os autores reafirmaram que, diferentemente da técnica de CVG ou eletro-CVG, a PVG não costuma apresentar problemas de interferências oriundas de íons de metais de transição. Em seu estudo, a presença de 5 mg L⁻¹ de Fe³⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ não suprimiu a geração de vapor de 50

$\mu\text{g L}^{-1}$ de As^{3+} . Somando isso ao baixo custo, baixa geração de resíduos e alta estabilidade dos reagentes, os autores afirmam que a PVG é uma ótima alternativa à CVG.

Gao *et al.* (2015a) determinaram As em amostras de água do mar, por TF-PVG-ICP-MS, utilizando uma lâmpada UV com 19 W de potência. Os autores observaram uma supressão no sinal de As de até 35% quando a matriz se fazia presente. Em padrões aquosos a mistura de 15 e 5% (v/v) de ácido acético e fórmico, respectivamente, foi a condição ideal para gerar o máximo de vapor do analito. Entretanto, em meio a matriz, estas concentrações precisaram ser mais elevadas: 20% (v/v) de cada ácido. Apesar de utilizarem a técnica de ICP-MS para a determinação de As, a calibração por IDMS para contornar os efeitos ocasionados pela amostra não é possível pelo fato do As não conter isótopos. Assim, a calibração por adição de padrão foi necessária e, para compensar estes efeitos, os autores utilizaram Se^{4+} (^{82}Se) como padrão interno. A seleção do Se ocorreu devido à sua alta eficiência nas reações fotoquímicas e seu comportamento semelhante ao As, no que diz respeito ao impacto de quaisquer mudanças nas condições do plasma, presença de matriz ou variações em outras condições experimentais. Comparando o método proposto com a introdução da amostra por PN, a técnica de PVG apresentou uma sensibilidade até 15 vezes maior (LOD de 3 pg g^{-1}).

O estudo de Gao *et al.* (2015a) foi o único encontrado que objetiva determinar As em amostra complexa por PVG. Entretanto, não há relatos na literatura de trabalhos que visam avaliar o efeito das características referentes à amostra na eficiência de geração de vapor de espécies de As por reações fotoquímicas.

2.1.2.6 Análise de amostras orgânicas por PVG

Pelo fato da complexidade envolvida nas reações fotoquímicas – tanto que, conforme já mencionado, os mecanismos envolvidos são pouco conhecidos – as amostras usualmente analisadas *via* PVG são de baixa complexidade e com propriedades físico-químicas semelhantes às da água. Recentemente alguns autores exploraram um pouco mais a técnica avaliando a possibilidade de análise de amostras viscosas, como bioetanol (DA SILVA *et al.*, 2012), gasolina (De JESUS *et al.*, 2014), nafta e petróleo (JESUS *et al.*, 2013) e amostras lixiviadas de lodo oleoso (SALVADOR; SOARES; BORGES, 2016). Entretanto, com exceção deste último

citado, todos os trabalhos visaram a determinação de Hg. Possivelmente isto acontece por conta da facilidade de determinação e geração de vapor de Hg frente a outros analitos, pois determinar um elemento com baixa eficiência de geração de vapor em amostras complexas por uma técnica cujos mecanismos são pouco conhecidos representa um desafio adicional. Por isso, a análise de amostras complexas, particularmente em matrizes orgânicas, ainda é pouco explorada na PVG.

Da Silva *et al.* (2012) avaliaram a possibilidade de determinação de Hg total (Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$) em biocombustível, mais especificamente etanol, por PVG-CV-AAS. O fotorreator era composto por uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão (15 W) envolta por um tubo de quartzo, por onde passavam as soluções. Para avaliar possíveis efeitos de matriz os autores também realizaram o estudo, para as três espécies, em meio de etanol bidestilado. Na ausência de precursor orgânico, os autores obtiveram sinais mensuráveis, indicando que radicais oriundos do álcool estariam auxiliando na geração de vapor de Hg^0 . Condições da PVG foram otimizadas, sendo estas a concentração de 2,5 ou 5% (v/v) de ácido fórmico e acético, respectivamente, e 3,7 min de tempo de exposição à radiação UV. Apesar da viscosidade da amostra não ter sido levada em conta para avaliar possíveis efeitos de matriz (os autores não realizaram o estudo também em meio aquoso), a calibração foi realizada por semelhança de matriz, utilizando álcool bidestilado. Não houve diferença de sensibilidade para as diferentes espécies de Hg, evidenciando que a geração de vapor foi de mesma eficiência. LOD inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos. Na ausência de CRMs, a exatidão da técnica foi avaliada por testes de adição e recuperação. Recuperações entre 97 e 103% foram obtidas para as três espécies, indicando a viabilidade do método para a aplicação proposta.

Jesus *et al.* (2013) avaliaram o emprego da PVG para a determinação de Hg em amostras de nafta e condensado de petróleo por AAS. Utilizando um fotorreator composto por uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão (18 W), envolta por um tubo em formato espiral de quartzo, os autores prepararam microemulsões compostas por 50% (v/v) de amostra, 1-propanol e água. As soluções de calibração foram preparadas tanto com padrão inorgânico quanto orgânico de Hg. Segundo os autores, os parâmetros de mérito para as duas espécies não diferiram significativamente entre si e a PVG apresentou uma eficiência de geração de vapor 70% maior que a CVG (método comparativo). Em função da ausência de CRMs de amostras de nafta,

realizou-se testes de adição e recuperação utilizando tanto padrão inorgânico quanto orgânico de Hg. Para os dois casos, recuperações entre 92 e 113% foram obtidas. Embora a utilização de microemulsões tenha se mostrado promissora, estas, ao serem preparadas, apresentaram o inconveniente de requerer repouso por 24 h.

De Jesus *et al.* (2014) determinaram Hg^{2+} e CH_3Hg^+ em amostras de gasolina por PVG-GF AAS. O uso de um tubo de quartzo enrolado em uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão (15 W) não foi suficiente para gerar Hg^0 em meio de gasolina. Segundo os autores, é bastante difícil realizar a geração fotoquímica de vapor de Hg nesta amostra pelo fato de ela absorver fortemente radiação UV em 253,7 nm, impedindo a completa interação dos fótons com o analito. Um fotorreator de filme fino (lâmpada UV de Hg de baixa pressão com 20 W de potência) também foi testado, porém apenas um fotorreator industrializado mostrou-se adequado. O sistema deste fotorreator era composto por uma lâmpada UV (19 W) a qual em seu interior continha um tubo de quartzo sintético, por onde as soluções de análise eram carregadas. Além do fotorreator, três sistemas de detecção distintos foram avaliados: um sistema de Hg com injeção em fluxo (modelo FIMS 400), um espectrômetro de absorção atômica (AAlyst 100) utilizando um tubo de quartzo como atomizador (QTA) e um forno de grafite acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (4100 ZL), sendo este último o selecionado para posteriores estudos. Todas estas avaliações foram necessárias por conta do efeito de absorção da amostra.

No sistema FIMS, a ideia era pré-concentrar o vapor de Hg gerado pelas reações fotoquímicas a partir da amalgamação. Entretanto, na presença de gasolina (50% (v/v)), o ouro, utilizado para formar o amálgama com o Hg, era rapidamente contaminado pelos vapores de gasolina e co-transportados com o mercúrio. Além disso, estes vapores residuais de gasolina geravam perturbação na linha base e o sistema FIMS não permitiu que nenhuma correção de fundo fosse realizada. Devido à alta concentração de Hg necessária para a detecção com o sistema de QTA e ao baixo nível de Hg em amostras de gasolina, tornou-se necessário o emprego de uma técnica capaz de atingir menores valores de LOD. Por isso, a técnica de GF AAS foi selecionada. Para garantir que não houvesse perda do analito, fez-se a coleta *in situ* do vapor de Hg liberado utilizando Pd como modificador químico.

Por conta da volatilidade do analito, um programa de temperatura bastante brando foi utilizado: duas etapas de secagem (110 e 130 °C) e atomização (1300 °C).

Em relação aos parâmetros referentes à PVG, 24 s de tempo de exposição à radiação UV foi suficiente para gerar o máximo de vapor de Hg⁰ e apenas o 2-propanol, utilizado para avolumar as soluções, pôde ser utilizado como precursor orgânico, tornando desnecessária a utilização de um ácido carboxílico.

Para o preparo das soluções de calibração utilizou-se 50% (v/v) de gasolina, solução padrão do analito e 2-propanol. Não houve diferença significativa entre as sensibilidades das curvas de calibração para a espécie orgânica e inorgânica, indicando, mais uma vez, que a geração de vapor para estas espécies é de mesma intensidade. Em relação aos parâmetros de mérito, obteve-se 0,1 µg L⁻¹ de LOD e a exatidão foi avaliada por testes de adição e recuperação, obtendo-se recuperações entre 90 e 99%. Em meio a tantas investigações em busca da condição mais ideal de análise, os autores ressaltam que devido à absorção da amostra é necessário, ao menos, utilizar um fotorreator com filme fino para promover uma irradiação mais uniforme da amostra, visando minimizar os efeitos ocasionados pela matriz.

Mesmo Campos, Santos e Grinberg (2002), que visaram determinar Cu, Fe, Pb e Ni em amostras de gasolina por GF AAS (técnica bem mais consolidada do que a de PVG-AAS), obtiveram problemas na etapa de calibração por conta da complexidade da matriz, sendo necessária a calibração por adição de padrão. Suas soluções eram preparadas a partir da mistura de gasolina, n-propanol e água. Aranda *et al.* (2012) obtiveram o mesmo inconveniente a partir da determinação de Cd e Hg em biodiesel por GF AAS, sendo necessário, também, o emprego da calibração por adição de padrão.

Embora a eficiência da geração de vapor do analito usualmente seja impactada pela natureza e características físico-químicas inerentes à matriz em determinações por PVG, a maioria dos autores não visa encontrar a origem destes efeitos, impossibilitando uma compreensão mais ampla dos mecanismos envolvidos no ambiente fotoquímico.

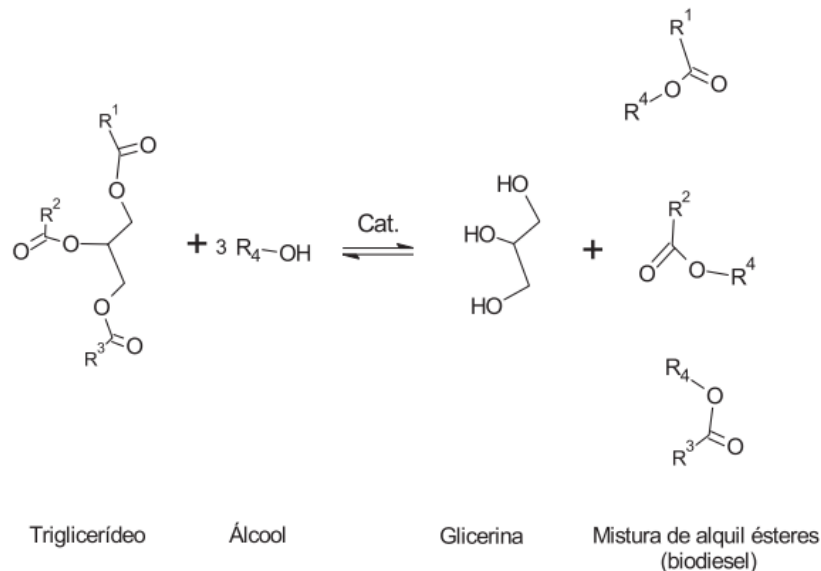
2.2 BIODIESEL E GLICERINA

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 1995, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, o biodiesel é um “*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por*

compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil."

Essa biomassa renovável pode ser de origem animal (sebo ou óleo de peixe) ou vegetal (oleaginosas, como soja, girassol e amendoim, ou óleos residuais, como esgoto ou óleo de fritura), que contém moléculas de triglicerídeos (ANP, 2020a; ARAUJO, 2005). O biodiesel, então, é obtido a partir de uma reação de transesterificação onde estes triglicerídeos reagem com álcoois de cadeia curta (usualmente etanol ou metanol), na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, gerando como produto minoritário a glicerina (triol) e majoritário uma mistura de mono alquil ésteres – o biodiesel (Fig. 4) (ANP, 2020b; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; TYSON, 2006). Quando oriundo de fontes vegetais, a composição de ácidos graxos do biodiesel varia conforme modifica-se a natureza deste vegetal (Tabela 3).

Figura 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel e glicerina.



Fonte: Lôbo, Ferreira e Cruz (2009)

Tabela 3 – Composição (%m/m) de ácidos graxos em biodiesel de sebo e soja.

	Mirístico (C14:0)	Palmítico (C16:0)	Palmitoleico (C16:1)	Esteárico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolenico (C18:3)	Eicosanoico (C20:0)
Sebo	5,4%	32,8%	4,3%	4,1%	35,1%	15,7%	1,6%	0,5%
Soja	0,1%	11,4%	N.D.	3,2%	21,8%	54,9%	8,3%	0,2%

CX:Y = C representa carbonos, X representa o número de carbonos na cadeia e Y representa o número de insaturações.

N.D. = não determinado.

Fonte: Adaptado de Alcântara *et al.* (2000)

Independente da origem da biomassa, as moléculas de biodiesel apresentam acentuado caráter orgânico. As análises de amostras com esta característica usualmente apresentam problemas de calibração até mesmo em métodos convencionais de espectrometria atômica. Isto torna primordial a identificação da origem destes problemas para tentar saná-los e, assim, aprimorar as análises.

3 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o impacto de características físico-químicas de amostras de matriz orgânica em processos fotoquímicos a partir de investigações com As e Hg por PVG-AAS.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar parâmetros referentes à PVG, como tempo de exposição à radiação UV, natureza e concentração de precursor orgânico e fator de diluição, para amostras de biodiesel e glicerina;
- verificar a melhor estratégia de calibração para a determinação de As, Hg²⁺ e CH₃Hg⁺ em biodiesel e glicerina;
- determinar os parâmetros de mérito inerentes ao método;
- examinar possíveis efeitos causados e referentes às matrizes que podem alterar a eficácia do processo fotoquímico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

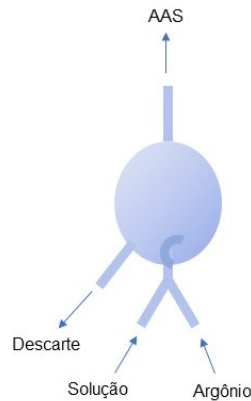
Todas as medições associadas à detecção e determinação de As e Hg foram conduzidas utilizando um espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas modelo AAnalyst 100 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA), equipado com atomização em chama. Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada de descarga sem eletrodos emitindo em 253,7 nm (corrente operacional de 180 mA) para o Hg e uma lâmpada de catodo oco emitindo em 193,7 nm para o As. A absorvância foi medida pela integração do pico (sinal transiente), valor fornecido automaticamente pelo espectrômetro de absorção atômica.

O reator fotoquímico foi construído no laboratório. Para a irradiação, utilizou-se uma lâmpada de Hg de baixa pressão (potência nominal de 4,0 W) com comprimento de onda de emissão principal em 253,7 nm, confinada em uma caixa escura e recoberta internamente com material refletivo. As soluções, introduzidas em um cone de PTFE (1,25 cm de diâmetro), eram bombeadas por meio de tubulações (Tygon E-Lab (E-3603)), envoltas na lâmpada UV, utilizando uma bomba peristáltica IPC (IPC, Ismatec, Wertheim, Alemanha). Depois do processo de irradiação, a solução era conduzida para um GLS de vidro (Fig. 5), no qual uma pequena vazão de argônio (99,996%, White Martins, São Paulo) fluía para carrear o analito a uma cela de vidro (no caso do Hg) ou quartzo (no caso do As) em formato de "T", (6,26x4,00x0,45 cm), posicionada sobre o cabeçote do queimador, a partir da qual, para o As, se propagou uma chama ar/acetileno. Para o Hg a utilização da chama não é necessária, uma vez que o produto da reação fotoquímica é Hg elementar. A solução remanescente no GLS era constantemente carregada até um recipiente de descarte. O sistema utilizado está representado na Fig. 6.

Para determinar a densidade das soluções de análise, foi necessário utilizar um picnômetro de vidro de 6,50 mL. Para a medição de viscosidade, usou-se viscosímetro automático (ViscoSystem AVS 350, Schott, Mainz, Alemanha), programado para realizar triplicatas, capaz de medir o tempo de escoamento das soluções através de um sensor. As medidas foram realizadas a 25 °C e as soluções foram introduzidas em um viscosímetro de Ostwald nº 150 (0,77 mm de diâmetro; $K=0,03350 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$).

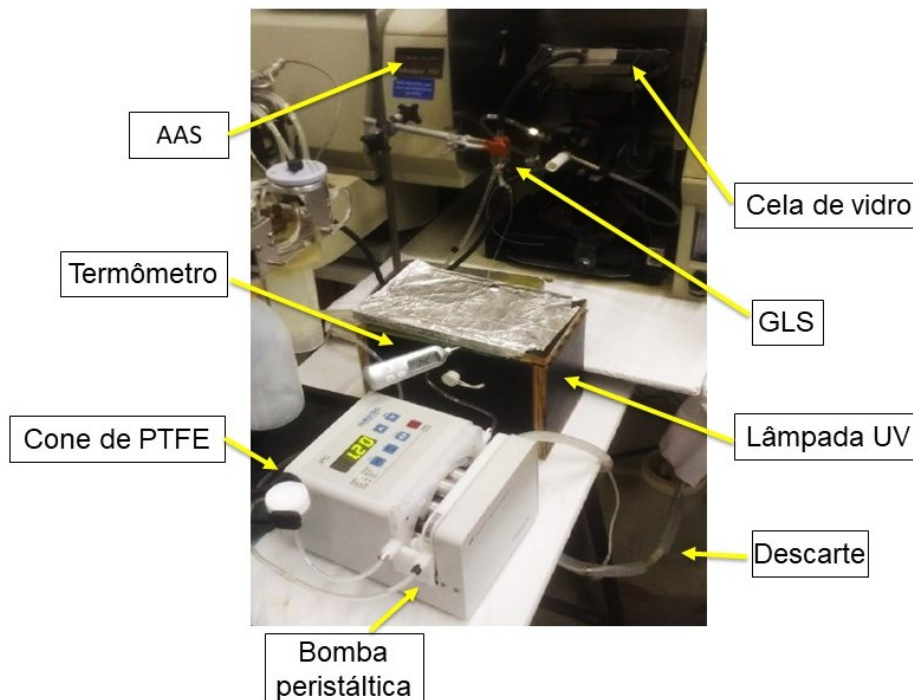
Para a obtenção dos espectros eletrônicos de absorção molecular na região do UV utilizou-se um espectrofotômetro Varian Cary® 50 Bio (Agilent, Califórnia, EUA) e cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico.

Figura 5 – Ilustração do GLS de vidro utilizado neste estudo.



Fonte: A autora (2020).

Figura 6 – Sistema fotoquímico utilizado no estudo de avaliação da possibilidade de quantificação de Hg e As em amostras de biodiesel e glicerina por PVG-AAS. No sentido anti-horário: espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas, termômetro para controle de temperatura da lâmpada UV, cone de PTFE utilizado para a introdução das soluções de análise e de limpeza, bomba peristáltica, recipiente de descarte do resíduo que não gerou vapor, reator fotoquímico onde se encontra a lâmpada UV, GLS e cela de vidro (ou de quartzo, no caso do As).



Fonte: Soares (2017).

4.2 MATERIAIS, REAGENTES E AMOSTRAS

Durante todo o estudo utilizou-se água deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), de resistividade de 18,2 M Ω cm, e reagentes de grau de pureza analítica.

As amostras de biodiesel (provenientes de biomassa de soja e de sebo) e de glicerina foram cedidas por uma empresa de petróleo, gás e biocombustíveis. Utilizou-se um biodiesel comercial “branco”, denominado Blank B100 (Conostan – Oil Analysis Standards, Baie D’Urfé, Canadá), para a calibração por semelhança de matriz para o biodiesel, uma vez que este apresenta a viscosidade de uma amostra real de biodiesel e é purificado (tornando-o isento de metais). Para a glicerina, para a realização desta mesma estratégia de calibração, utilizou-se uma glicerina P.A. comercial (Nuclear, São Paulo, Brasil).

Como precursores orgânicos, utilizou-se ácido fórmico 85% P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e ácido acético glacial P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). No estudo com Hg avolumou-se as soluções com n-propanol 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Para o As isso não foi possível, uma vez que o álcool absorve a radiação emitida pela HCL de As, implicando em interferência espectral, sendo necessário o uso de água para este propósito.

Para enriquecer as soluções com o analito, utilizou-se padrões aquosos de Hg²⁺ (1000 mg L⁻¹; SpecSol, São Paulo, Brasil), CH₃Hg⁺ (solução estoque preparada: 751 mg L⁻¹ de CH₃Hg⁺ em 15% (v/v) de CH₃OH e 0,2 mol L⁻¹ de HNO₃ bidestilado, partindo de CH₃HgCl (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA)) e de As (solução estoque preparada: 10 mg L⁻¹ em 0,2 mol L⁻¹ (v/v) de HNO₃ bidestilado; Honeywell-Fluka, Seelze, Alemanha).

Para garantir que não houvesse efeitos de memória e, conseqüentemente, erros de medição, era necessário limpar todo o sistema que compunha o reator fotoquímico após cada ciclo de medição. Assim, para os estudos envolvendo biodiesel ou glicerina, por conta das viscosidades destas amostras, foi necessário limpar o sistema com uma solução diluída de Extran[®] (Merck), de concentração final de 2% (v/v), visando remover o resíduo oleoso retido nas mangueiras do sistema. Desta forma, inseria-se 1,00 mL desta através do cone de injeção da amostra. Posteriormente, e para as soluções de análise aquosas, adicionava-se 3,00 mL de uma solução 0,4 mol L⁻¹ de HNO₃, a fim de remover possíveis metais retidos nas

mangueiras do sistema, e enxaguava-se abundantemente com água (aproximadamente 6,00 mL) para remover o ácido, pois, conforme já mencionado, o NO_3^- é um interferente para a PVG. Por fim, a superfície do cone era enxugada com um papel toalha.

Vale ressaltar que as mangueiras que compunham o sistema eram trocadas a cada dois meses, aproximadamente.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pelo fato das espécies de Hg e As serem potencialmente tóxicas e por conter altas concentrações de ácidos orgânicos nas soluções de análise, todos os estudos realizados neste trabalho foram executados com jalecos de manga longa e luvas nitrílicas para evitar o contato com a pele. O preparo de todas as soluções foi realizado dentro de uma capela de exaustão, visando o mínimo de inalação. Além disso, evitou-se olhar diretamente para a lâmpada UV quando ligada, uma vez que a radiação emitida por esta é prejudicial para os olhos.

Com exceção dos padrões dos analitos, que são armazenados em temperaturas mais baixas para evitar perdas por volatilização, todos os reagentes utilizados foram mantidos à temperatura ambiente e ao abrigo de luz. Os resíduos gerados por este estudo foram adequadamente separados e etiquetados para posterior descarte apropriado. A sala em que o estudo foi conduzido teve que ser mantida em aproximadamente 21 °C tanto por causa equipamento quanto por conta do reator fotoquímico, visando evitar superaquecimento dos mesmos.

Durante todo o trabalho, as avaliações e determinações foram feitas, no mínimo, em triplicata (a partir da reinjeção das alíquotas de solução). No estudo de avaliação de Hg, utilizou-se tubos tipo *falcon* de polipropileno para o preparo das soluções. No de As, por requerer um menor volume de solução, fez-se o uso de microtubos, também de polipropileno, do tipo *ependorf*. Todas as soluções, previamente homogeneizadas, foram inseridas no reator fotoquímico com o auxílio de micropipetas (injeção discreta).

Por se tratar de amostras viscosas e pelo fato de ter-se optado em pipetá-las ao invés de pesá-las, a ponteira da micropipeta era ambientada com a amostra a ser pipetada antes desta ser transferida para o frasco de preparo das soluções. Para isso, imergia-se a ponteira no recipiente da amostra e liberava-se o êmbolo da micropipeta

lentamente. Quando o embolo atingia o nível máximo, deixava-se ainda a ponteira por aproximadamente 1 ou 2 segundos dentro da amostra, para garantir a completa pipetagem do líquido para o interior da ponteira. Depois retornava-se a amostra para seu frasco de origem e fazia-se o mesmo processo para finalmente transferi-la para o tubo em que a solução de análise seria preparada.

Quando se trabalhou com o biodiesel, percebeu-se que uma mistura muito heterogênea era formada, mesmo na presença de n-propanol, e, quase que instantaneamente após agitação, a fase orgânica separava-se da aquosa. Desta forma, tornou-se necessário fazer sucessivas sucções com a micropipeta dentro do próprio recipiente em que se encontrava a solução de análise, visando homogeneizar e imediatamente pipetar a mistura a ser introduzida no reator fotoquímico enquanto as fases não se separavam. Para contornar este inconveniente, avaliou-se a inserção do surfactante Trinton X-100 (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) a estas soluções, entretanto estudos preliminares não se mostraram promissores.

A fim de levar em conta as características físico-químicas das amostras, soluções contendo o biodiesel “branco” ou a glicerina P.A. foram utilizadas como branco. Adicionalmente, os valores de LOD e limite de quantificação (LOQ) foram determinados a partir da multiplicação de 3 e 10 vezes, respectivamente, do resultado da razão entre o desvio padrão das 10 medições de absorvância do branco (solução sem adição de analito) e a inclinação da curva de calibração.

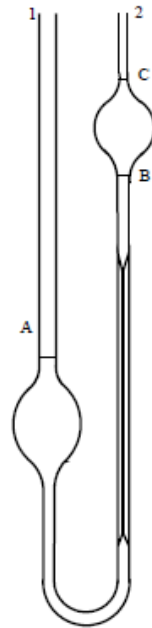
No estudo de determinação da densidade e viscosidade de soluções contendo biodiesel, preparou-se, para os dois estudos, soluções contendo entre 0 e 20% (v/v) de biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico e avolumou-se com n-propanol. A determinação destas propriedades físico-químicas foi executada a 26 °C.

Para medir a densidade das soluções, pesou-se o picnômetro vazio e, em seguida, preencheu-se o mesmo com um padrão (neste caso a água, cuja densidade é encontrada na literatura) e pesou-se novamente. Através da diferença entre a massa do picnômetro vazio e completo com água, é possível saber a massa referente apenas à água e, conseqüentemente, o volume do picnômetro, o qual uma vez conhecido foi utilizado para pesar as soluções de interesse para determinar a densidade destas.

Na determinação da viscosidade das soluções, mediu-se a viscosidade da água e do n-propanol puros e de soluções contendo de 0 a 20% (v/v) de biodiesel de soja, sebo ou “branco”, 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol. Preencheu-se o

viscosímetro com a solução de interesse até a marca A, a partir do orifício indicado como 1 (Fig. 7), e inseriu-se uma espécie de “pera” automática, pertencente ao viscosímetro, no orifício identificado como 2, a fim de mover a solução da marca A até um pouco acima da marca C. Uma vez que a solução atingiu um nível superior a esta marca, ela era automaticamente “solta” e, ao atingir a marca C, um temporizador era acionado. Por ação da gravidade, ao atingir a marca B, este era pausado. O tempo registrado no cronômetro é o tempo de escoamento da solução, parâmetro crucial para o cálculo da viscosidade. Deve-se tomar o cuidado de manter o viscosímetro sempre na posição vertical, sem incliná-lo, uma vez que se isto não ocorrer poderá haver erros significativos de medição (VISWANATH *et al.*,2007). No caso deste estudo, o instrumento automático continha um suporte apropriado para evitar que isto viesse a acontecer.

Figura 7 - Ilustração de um viscosímetro de Ostwald, similar ao utilizado no estudo.



Fonte: Viswanath *et al.* (2007).

Para a obtenção dos espectros de UV utilizou-se amostras de biodiesel de soja, sebo e “branco”. Preparou-se soluções contendo 50% (v/v) de biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico e avolumou-se com n-propanol. Para evitar desvios da Lei de Beer estas soluções foram diluídas 150 vezes com n-propanol, para que o valor de absorvância se mantivesse inferior a 1, introduzidas em uma cubeta de quartzo e inseridas em um carrossel localizado no interior do espectrofotômetro.

4.3.1 Mercúrio

O procedimento de preparo das soluções de análise envolvendo as otimizações aquosas e com biodiesel (com exceção da concentração da amostra), bem como a calibração por adição de padrão em meio a biodiesel, para o Hg^{2+} , estão relatados no trabalho de Soares (2017).

4.3.1.1 Hg^{2+}

Embora Soares (2017) já tenha realizado todos os estudos com biodiesel utilizando 50% (v/v) de amostra, visou-se avaliar o efeito da concentração das amostras de biodiesel e glicerina na geração de vapor de Hg^0 . Assim, para estes estudos, preparou-se soluções contendo $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrão de Hg^{2+} , 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e concentrações entre 0 e 50% (v/v) de biodiesel ou glicerina.

Respeitando as mesmas concentrações de padrão, precursor orgânico e amostra, bem como o volume de injeção no reator fotoquímico ($500 \mu\text{L}$), de Soares (2017), o estudo de tempo de exposição à radiação UV para a glicerina consistiu no preparo de uma solução contendo $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , 40% (v/v) de ácido fórmico, 50% (v/v) de glicerina e n-propanol. Este tempo foi medido acionando-se um cronômetro a partir do momento em que o início da solução entrava no reator fotoquímico e pausando-o no instante em que a primeira fração desta saía deste. O tempo de exposição era modificado alterando o número de rotações por minuto da bomba peristáltica. O mesmo procedimento foi realizado para o CH_3Hg^+ e As. Do mesmo modo, para a etapa de otimização da concentração do precursor orgânico na presença de glicerina, preparou-se soluções contendo de 0 a 50% (v/v) de ácido fórmico, 10% (v/v) de glicerina, $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} e n-propanol.

A curva de calibração por padrões externos foi construída variando-se a concentração de Hg^{2+} entre 0 e $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Às soluções de calibração adicionou-se 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg^{2+} e n-propanol. Na curva de calibração por adição de padrão e simulação matriz utilizou-se glicerina bruta e P.A., respectivamente. Nestas duas a faixa de trabalho foi de 0 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Além do analito, adicionou-se 40% (v/v) de ácido fórmico, 10% (v/v) de glicerina e n-propanol a estas soluções.

4.3.1.2 CH_3Hg^+

A avaliação inicial dos estudos envolvendo o CH_3Hg^+ foi a de volume de solução a ser inserido no sistema fotoquímico. Para isso preparou-se uma solução contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol. Com base nas respostas adquiridas pelo instrumento de AAS, o volume de 250 μL foi escolhido. Para a etapa de otimização do tempo de exposição à radiação UV de soluções aquosas uma solução idêntica foi utilizada. Na presença de biodiesel ou glicerina, adicionou-se, também, 50% (v/v) destes às soluções.

A otimização da diluição das amostras de biodiesel e de glicerina foi avaliada variando-se suas concentrações entre 0 a 50% (v/v) em soluções contendo 40% (v/v) de ácido fórmico, $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e n-propanol. Para a avaliação da concentração de precursor orgânico (ácido fórmico), preparou-se soluções com concentrações entre 0 e 60% (v/v) deste, $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ e n-propanol. Quando o biodiesel ou a glicerina estavam presentes adicionou-se 10% e 30% (v/v) destes, respectivamente, a estas soluções.

A faixa de concentração de CH_3Hg^+ utilizada para executar a calibração por padrões externos foi de 300 a $700 \mu\text{g L}^{-1}$ (além do branco). As soluções de calibração foram preparadas utilizando 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de CH_3Hg^+ e n-propanol. Nas calibrações com biodiesel, utilizou-se 10% (v/v) de biodiesel “branco” ou de soja ou de sebo. Neste caso, fez-se o uso de 20% (v/v) de ácido fórmico e avolumou-se as soluções de calibração com n-propanol. A faixa de concentração de CH_3Hg^+ nestas calibrações foi de 100 a $600 \mu\text{g L}^{-1}$. Nas calibrações com glicerina, utilizou-se 30% (v/v) de glicerina P.A. ou bruta. A concentração de precursor orgânico (ácido fórmico) empregada foi de 40% (v/v) e as soluções foram avolumadas com n-propanol. A faixa de concentração de CH_3Hg^+ utilizada foi a mesma que aquela utilizada nas calibrações com soluções de biodiesel.

4.3.2 Arsênio

Assim como para o CH_3Hg^+ , a primeira investigação envolvendo o As consistiu na determinação do volume de solução a ser introduzido no sistema fotoquímico. Para este propósito, preparou-se uma solução contendo $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, 20% (v/v) de

ácido acético, 5% (v/v) de ácido fórmico e água. Com base nas respostas obtidas a partir do sinal transiente de As, o volume de 100 μL foi selecionado.

Para o estudo de tempo de exposição à radiação UV, preparou-se uma solução contendo 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 20% (v/v) de ácido acético, 5% (v/v) de ácido fórmico e água. Quando o biodiesel ou a glicerina estavam presentes, adicionou-se 50% (v/v) destes à solução.

No estudo de otimização da natureza e concentração do precursor orgânico, avaliou-se o efeito dos ácidos fórmico e acético isoladamente e misturados. Para a avaliação em soluções aquosas, preparou-se um total de 16 soluções, todas enriquecidas com 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As e aferidas com água, que foram separadas em três grupos distintos: (i) contendo de 0 a 40% (v/v) de ácido fórmico, (ii) contendo de 5 a 40% (v/v) de ácido acético, (iii) contendo de 0 a 20% (v/v) de ácido fórmico e 30% (v/v) de ácido acético. Na presença de biodiesel ou glicerina, o preparo das soluções foi realizado utilizando 50% (v/v) de amostra, 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As (com exceção do estudo de concentração do ácido fórmico para a glicerina, o qual utilizou-se 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As), precursor orgânico e água. Novamente, três grupos distintos de soluções foram preparados. Na avaliação do efeito do ácido fórmico, variou-se a concentração deste entre 0 e 45% (v/v). Na de ácido acético, a variação foi entre 5 e 45% (v/v). Por fim, na de mistura dos precursores, utilizou-se 30% (v/v) de ácido acético e variou-se a concentração de ácido fórmico entre 0 e 20% (v/v).

Na avaliação da concentração de biodiesel preparou-se soluções variando sua concentração entre 0 e 60% (v/v) e adicionou-se 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 5% (v/v) de ácido fórmico, 30% (v/v) de ácido acético e água. Para a glicerina a mesma faixa de variação de concentração foi avaliada, porém, além da amostra, as soluções continham 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de ácido acético e água.

A faixa de concentração de As na calibração por padrões externos foi de 200 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. As soluções de calibração continham 5% (v/v) de ácido fórmico, 30% (v/v) de ácido acético, As e água. Já nas estratégias de calibração utilizando biodiesel, as soluções de calibração continham entre 500 e 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de biodiesel “branco” ou de soja ou de sebo, 30% (v/v) de ácido acético, 5% (v/v) de ácido fórmico e água. Para as calibrações com glicerina, as soluções continham entre 500

e $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de glicerina P.A. ou na forma bruta, 30% (v/v) de ácido acético e água.

As condições ótimas dos parâmetros referentes à técnica de PVG obtidas, para os três analitos, estão representadas na pág. 64, Fig. 13 (seção de Resultados e Discussão).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar os estudos referentes a processos fotoquímicos, avaliou-se, para CH_3Hg^+ e As, os micros volumes de solução a serem introduzidos no sistema fotoquímico para garantir que um sinal transiente bem definido fosse obtido. Adicionalmente, objetivava-se utilizar o mínimo de volume para diminuir ainda mais a geração de resíduos e evitar desperdício de solução. Para o Hg^{2+} o volume de 500 μL , selecionado por Soares (2017), foi mantido.

Em soluções contendo CH_3Hg^+ percebeu-se que se 500 μL fossem inseridos no sistema fotoquímico, como no caso do Hg^{2+} , o sinal transiente não retornava à linha base mesmo no tempo de integração máximo permitido pelo equipamento (60 s, sendo 2 s de *Baseline Offset Correction*). Desta maneira, avaliou-se a introdução de 250 μL e um espectro bem definido foi obtido. Desta forma, este foi o volume adotado para todas as soluções contendo CH_3Hg^+ deste trabalho.

Para o As inicialmente inseriu-se 500 μL de solução no sistema e se observou que o sinal transiente também era muito largo. Desta forma, avaliou-se os volumes de 300, 200, 150, 100 e 50 μL de solução, sendo o volume de 100 μL o escolhido para a execução dos estudos.

Ainda referente às avaliações de parâmetros para iniciar o estudo para o As, houve a tentativa de avolumar as soluções de biodiesel com n-propanol, etanol e acetona, visando obter uma solução monofásica entre a amostra e os demais constituintes da solução, mas estes três solventes absorvem radiação na região de emissão da lâmpada de HCL de As, resultando em interferência espectral.

5.1 OTIMIZAÇÕES DE PARÂMETROS REFERENTES À PVG

Antes de avaliar se amostras orgânicas afetam a eficiência das reações fotoquímicas, tornou-se necessário otimizar parâmetros referentes à PVG visando encontrar uma condição compromisso entre as circunstâncias mais ideais de trabalho: intensidade de sinal do analito (com impacto na sensibilidade), precisão entre as replicatas, baixo consumo de reagentes e de amostra e alta frequência analítica (quando aplicável). Esses parâmetros são (i) tempo de exposição à radiação UV, (ii) concentração da amostra e (iii) natureza e concentração de precursor orgânico.

Estas quatro variáveis precisaram ser avaliadas tanto para as soluções aquosas quanto para aquelas contendo amostra, pois muitas vezes as condições

ótimas dos dois casos podem ser distintas devido a características referentes às amostras que podem influenciar a eficiência da reação fotoquímica, conforme observado em diversos estudos, como o de Gao *et al.* (2015b). Além disso, de acordo com o que já foi mencionado, algumas amostras, como as de natureza alcoólica, podem conter espécies que formam radicais capazes de atuarem como precursores orgânicos, dispensando o uso de compostos orgânicos de baixa massa molar (LI *et al.*, 2006). Todas as otimizações envolvendo a espécie de Hg^{2+} em meio aquoso ou de biodiesel (com exceção da concentração deste) são resultados obtidos por Soares (2017).

5.1.1 Tempo de exposição à radiação UV

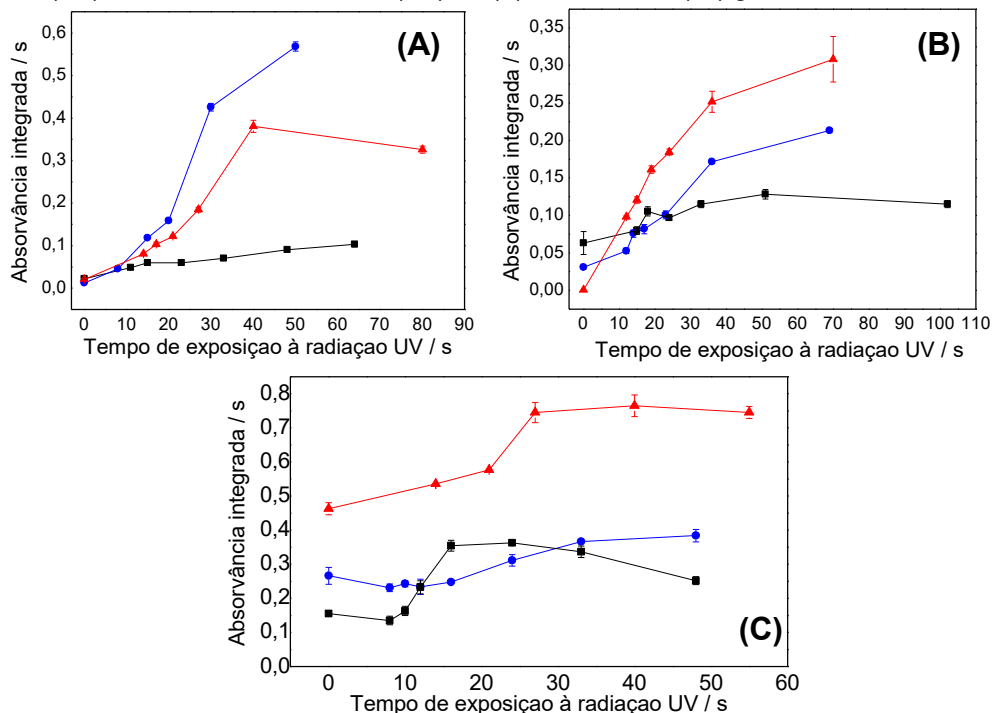
Inicialmente avaliou-se o tempo de exposição à radiação UV. Este parâmetro deve ser investigado devido sua influência na população de espécies radicalares oriundas do precursor orgânico e, conseqüentemente, na população de analito em fase gasosa. Se este tempo for excessivo pode haver a degradação destes radicais, fazendo com que a interação com o analito seja atenuada. A Fig. 8 apresenta o efeito do tempo de exposição sobre o valor de absorvância integrada de Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e As em soluções aquosas, de biodiesel e de glicerina.

Tempos de exposição de aproximadamente 60 ± 10 s pareceram suficientes para gerar o máximo de eficiência da reação fotoquímica de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ , tanto nas soluções aquosas quanto naquelas contendo amostra. Já para o As, tempos menores que 30 s se mostraram suficientes para isto acontecer.

Mais detalhadamente, para o Hg^{2+} adotou-se como ótimo o tempo de 48 s para as soluções aquosas e aquelas contendo biodiesel, uma vez que em meio a este último, na faixa estudada, o sinal de Hg pouco se alterou com o passar do tempo. Além da intensidade do sinal, levou-se em conta a frequência analítica. Como a diferença dos valores de absorvância integrada entre os tempos de 48 e 64 s é pequena, o tempo mais curto foi escolhido, além deste fornecer maior precisão. Em meio à glicerina, o tempo escolhido foi de 40 s, pois em tempos maiores que este havia tendência à diminuição de sinal, sugerindo uma possível degradação dos radicais orgânicos. Observou-se ainda que a diferença de sinal de Hg obtida entre as soluções aquosas, contendo biodiesel e contendo glicerina tornou-se mais perceptível com tempos de exposição superiores a 20 s. O mesmo comportamento é observado

para o CH_3Hg^+ , mas a partir de 30 s. Fica evidente que em meio aquoso as reações fotoquímicas para a formação das espécies voláteis de Hg e As são favorecidas com o aumento do tempo de exposição, enquanto que na presença de glicerina e, especialmente, de biodiesel, os analitos parecem apresentar uma resistência ao aumento do sinal ao longo do tempo. Isto sugere que, possivelmente, características físicas e/ou químicas das amostras prejudicam a eficiência das fotorreações. Acredita-se que por meio de reações fotoquímicas a glicerina seja capaz de formar radicais redutores, auxiliando na geração de vapor do analito. Isto justificaria o aumento de sensibilidade do analito em meio a soluções contendo glicerina quando comparado a soluções contendo biodiesel.

Figura 8 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV sobre o valor de absorvância integrada de **(A)** Hg. Soluções contendo $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , (●) 20% (v/v) de ácido fórmico* e (■) 50% (v/v) de biodiesel* ou (▲) 40% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de glicerina, aferidas com n-propanol; **(B)** Hg. Soluções contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , (●) 40% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de (■) biodiesel ou (▲) glicerina, aferidas com n-propanol; **(C)** As. Soluções contendo $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, (●) 20% (v/v) de ácido acético, 5% (v/v) de ácido fórmico e 50% (v/v) de (■) biodiesel ou (▲) glicerina, aferidas com água.



* Resultados obtidos por Soares (2017).

Para o CH_3Hg^+ , o tempo de 70 s foi selecionado para soluções aquosas e contendo glicerina, uma vez que este forneceu valores de absorvância integrada de Hg substancialmente maiores que os demais, embora seja um tempo razoavelmente longo. Para as soluções contendo biodiesel, o tempo de 50 s foi escolhido.

No caso do As, para soluções contendo biodiesel o tempo de 16 s foi escolhido, visto que a diferença de sinal obtida entre este e o de 24 s é praticamente nula. Mais uma vez, visou-se a frequência analítica. O mesmo aconteceu para a solução contendo glicerina, sendo 24 s o tempo escolhido para proceder as investigações. Para soluções aquosas, o tempo de 12 s foi selecionado.

A partir deste ponto, todos os estudos foram realizados nas condições de tempo de exposição otimizadas para cada analito em cada tipo de solução (aquosa e em meio de biodiesel ou de glicerina).

5.1.2 Concentração da amostra

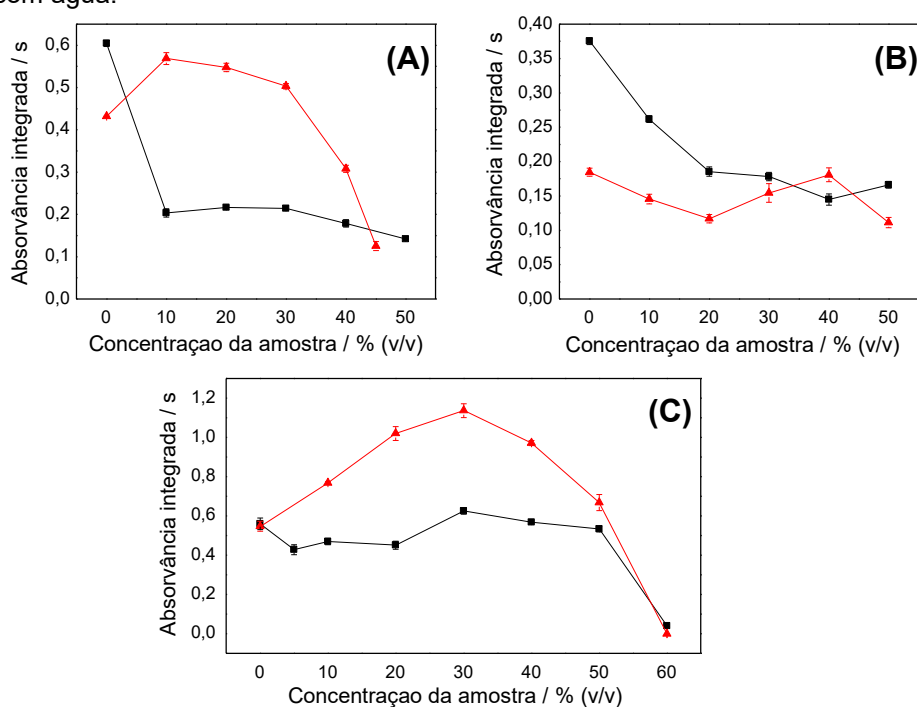
A concentração da amostra é outro fator importante a ser avaliado, uma vez que seus constituintes também podem interagir com a radiação UV, fazendo com que nem todos os fótons interajam exclusivamente com o precursor orgânico. Adicionalmente, o biodiesel e a glicerina, por serem amostras viscosas, podem dificultar a difusão do analito, uma vez que há uma forte interação entre os átomos que as compõem. A Fig. 9 apresenta o efeito da concentração da amostra sobre os valores de absorvância integrada de Hg (oriundo de Hg^{2+} e CH_3Hg^+) e As.

Para as soluções contendo biodiesel (curvas pretas), nota-se que para as duas espécies de Hg o sinal caiu drasticamente a partir de 0% (v/v). Já para o As esta queda foi menos acentuada e entre as concentrações de 0 e 50% (v/v) o sinal foi praticamente constante. Por outro lado, nos três casos, em concentrações entre 10 e 50% (v/v) de biodiesel a variação de sinal é relativamente pequena (diferença máxima de 0,2 s de absorvância integrada), indicando que a concentração escolhida não influenciaria consideravelmente na sensibilidade do analito. Para conduzir posteriores estudos foi utilizada a concentração de 50% (v/v) de biodiesel para o Hg^{2+} (SOARES, 2017), enquanto para o CH_3Hg^+ e As as concentrações de 10 e 30% (v/v) foram selecionadas, respectivamente.

Para as soluções contendo glicerina (curvas vermelhas), um perfil que lembra uma parábola foi obtido para Hg^{2+} e As, com valores de absorvância integrada bastante superiores aos observados em meio de biodiesel. Para o CH_3Hg^+ um platô parece ter sido obtido. Assim, visando um menor consumo da amostra, escolheu-se as concentrações de 10, 30 e 30% (v/v) de glicerina para Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e As, respectivamente, para a realização de estudos posteriores.

É importante ressaltar que a diferença de sensibilidade dos analitos na ausência de amostra de biodiesel ou de glicerina (ponto 0% (v/v)) deve-se à diferença do tempo de exposição à radiação UV utilizado nestes pontos, uma vez que os diferentes tempos otimizados na etapa anterior (Fig. 8) foram utilizados.

Figura 9 - Efeito da diluição da amostra sobre o valor de absorvância integrada de **(A)** Hg. Soluções contendo $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e (■) biodiesel ou (▲) glicerina; **(B)** Hg. Soluções contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e (■) biodiesel ou (▲) glicerina; **(C)** As. Soluções contendo 30% (v/v) de ácido acético, (■) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, 5% (v/v) de ácido fórmico e biodiesel, (▲) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de ácido acético e glicerina, ambas aferidas com água.



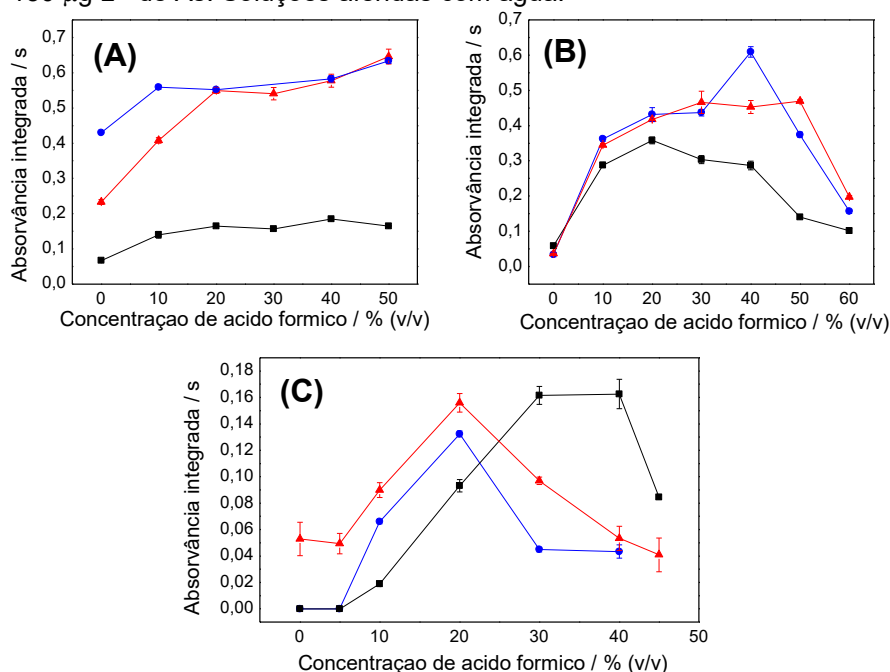
5.1.3 Natureza e concentração do precursor orgânico

A otimização envolvendo os precursores orgânicos é uma etapa crucial na PVG. Conforme demonstrado na revisão de Sturgeon e Grinberg (2012), cada elemento interage de maneira distinta com diferentes precursores, gerando diferentes produtos e eficiência de geração de vapor do analito. Isto implica na necessidade de avaliar a natureza do precursor para o elemento de interesse. Além disso, deve-se garantir que haja uma quantidade específica de radicais para interagir da forma mais eficiente possível com o analito, sendo também necessária a avaliação da concentração do precursor. Zheng *et al.* (2010) sugeriram que uma concentração excessiva destes precursores pode resultar em reações competitivas que, a partir de

recombinações, formam novos compostos orgânicos, diminuindo a população de radicais e, conseqüentemente, a eficiência da geração de vapor do analito.

Segundo o estudo de Zhang *et al.* (2016) e a revisão realizada por Sturgeon e Grinberg (2012), independentemente da natureza do ácido orgânico, as reações fotoquímicas de CH_3Hg^+ e Hg^{2+} geram Hg^0 e são muito mais eficientes quando se utiliza o ácido fórmico como precursor orgânico. Por conta disto, avaliou-se apenas o emprego deste ácido para o Hg^{2+} em meio de glicerina (Fig. 10 (A), curva vermelha). Para o CH_3Hg^+ avaliou-se tanto o uso do ácido acético quanto fórmico, entretanto, conforme o esperado, os valores de absorvância integrada de Hg para as soluções contendo ácido acético foram próximos a zero, indicando que as reações fotoquímicas entre este ácido e a espécie orgânica de Hg realmente não são efetivas. Por outro lado, assim como para o Hg^{2+} , as fotorreações em meio de ácido fórmico se mostraram bastante eficazes (Fig. 10 (B)).

Figura 10 - Efeito da concentração de ácido fórmico sobre o valor de absorvância integrada de **(A)** Hg. Soluções contendo $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} , ácido fórmico, (●) n-propanol* e (■) 50% (v/v) de biodiesel* ou (▲) 10% (v/v) de glicerina; **(B)** Hg. Soluções contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de CH_3Hg^+ , ácido fórmico, (●) n-propanol e (■) 10% (v/v) de biodiesel ou (▲) 30% (v/v) de glicerina; **(C)** As. Soluções contendo ácido fórmico, (●) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, ou (■) 50% (v/v) de biodiesel e $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As ou (▲) 50% (v/v) de glicerina e $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de As. Soluções aferidas com água.¹



* Resultados obtidos por Soares (2017).

¹ Para o As, otimizou-se a natureza e concentração dos precursores orgânicos antes da concentração da amostra. Isto não afeta a identificação das condições ótimas.

Zheng *et al.* (2010b) determinaram As^{3+} e As^{5+} por PVG-AFS e observaram que uma grande diferença de sensibilidade do analito foi obtida quando se utilizou o ácido acético como precursor orgânico em vez de fórmico ou propiônico. Por conta disso, neste estudo resolveu-se avaliar o efeito tanto de ácido fórmico quanto acético separados (Fig. 10 (C) para o ácido fórmico e Fig. 11 para o acético) e juntos (Fig. 12).

Mais uma vez, a partir da Fig. 10, observa-se que a resposta dos analitos em meio de soluções aquosas e contendo glicerina apresentam tendências similares, diferentemente daquelas contendo biodiesel. Para o Hg^{2+} , Soares (2017) determinou como ótima a concentração de 40% (v/v) de ácido fórmico tanto para soluções aquosas quanto para aquelas contendo biodiesel. Para esta mesma espécie em meio de glicerina também se escolheu a concentração de 40% (v/v) de ácido fórmico, uma vez que a diferença de sinal de Hg obtida entre esta concentração e a de 50% (v/v) foi relativamente pequena (menos que 10% do valor de absorvância integrada).

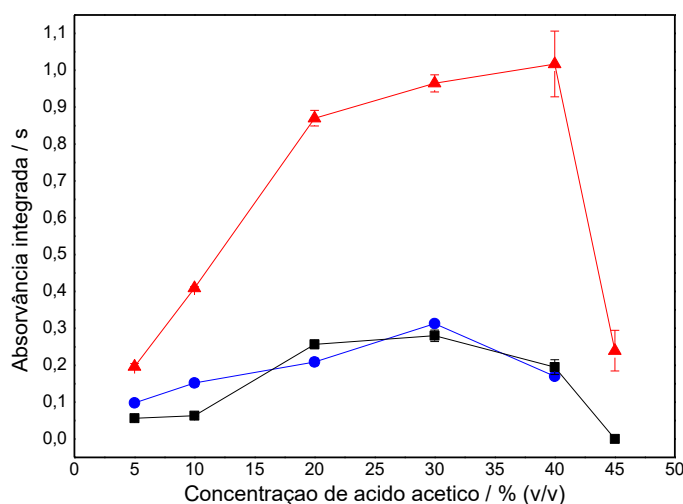
Diferentemente do que foi observado para o Hg^{2+} e para o As, as intensidades dos sinais da curva que ilustra o comportamento do Hg derivado de CH_3Hg^+ em meio de biodiesel não foram tão distintas às adquiridas com as soluções aquosas e de glicerina (Fig. 10 (B)). Isto pode estar relacionado com os mecanismos das reações fotoquímicas, mas, também, com a lipossolubilidade do CH_3Hg^+ . Especula-se que pelo fato de o biodiesel conter um elevado caráter orgânico, o Hg oriundo de CH_3Hg^+ apresente uma intensidade de interação com o biodiesel próxima (ou, ao menos, mais próxima que o Hg^{2+}) à adquirida com amostras menos apolares (glicerina e soluções aquosas).

Para o CH_3Hg^+ em meio aquoso, a concentração de 40% (v/v) de ácido fórmico mostrou-se a ideal na faixa estudada, uma vez que neste ponto obteve-se um máximo e a partir desta concentração o sinal apresentou queda expressiva. Este estudo foi repetido e confirmou-se o perfil da curva. O mesmo caso da solução aquosa aconteceu para a glicerina a partir de 50% (v/v), porém houve um platô entre 30 e 50% (v/v). Como com 30% (v/v) de ácido a precisão foi inferior à obtida com 40% (v/v), escolheu-se esta última para posteriores estudos. Em meio de biodiesel, o sinal decresceu em concentrações superiores a 20% (v/v) e, por isso, essa concentração foi escolhida.

Notou-se que, independentemente da concentração de ácido fórmico, os valores de absorvância integrada de As foram baixos (não superou 0,2 s) tanto em

soluções aquosas quanto naquelas contendo as amostras orgânicas, indicando que este ácido, sozinho, não foi eficiente como precursor orgânico para a formação da espécie volátil de As. Isto condiz com os resultados obtidos por Zheng *et al.* (2010b), citados anteriormente. Além deste estudo, Zheng *et al.* (2010a) constataram que o uso do ácido acético é mais favorável para elementos formadores de hidreto do que o ácido fórmico. Avaliou-se, desta forma, o efeito do ácido acético (Fig. 11). A partir da Fig. 11 é possível verificar que em meio de glicerina os sinais de As foram substancialmente mais intensos do que aqueles obtidos com a utilização do ácido fórmico como precursor orgânico, porém estes sinais ainda foram baixos (máx. 0,3 s de absorvância integrada) quando o analito estava presente em meio aquoso ou de biodiesel.

Figura 11 - Efeito da concentração de ácido acético sobre o valor de absorvância integrada de As para solução contendo (●) 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, ácido acético e água e 50% (v/v) de (■) biodiesel ou (▲) glicerina.

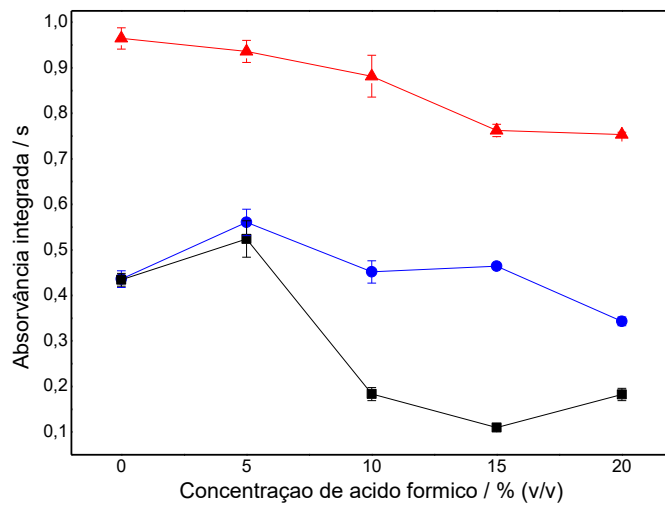


Em busca de resultados ainda mais promissores, selecionou-se o ponto ótimo de ácido acético (30% (v/v)) para os três casos e preparou-se soluções com diferentes concentrações de ácido fórmico (Fig. 12). Com a combinação de, respectivamente, 30 e 5% (v/v) de ácido acético e fórmico, os sinais de As em meio aquoso e de biodiesel chegaram a dobrar (quando comparados aos obtidos na ausência de ácido fórmico, Fig. 11). Para a solução de glicerina a adição de 5% (v/v) de ácido fórmico não causou efeito positivo.

Vista a melhora na eficiência da geração de vapor da espécie volátil de As ao misturar os dois ácidos em soluções aquosas e de biodiesel, a condição utilizada, nesses casos, de natureza e concentração dos precursores orgânicos, para o As, foi

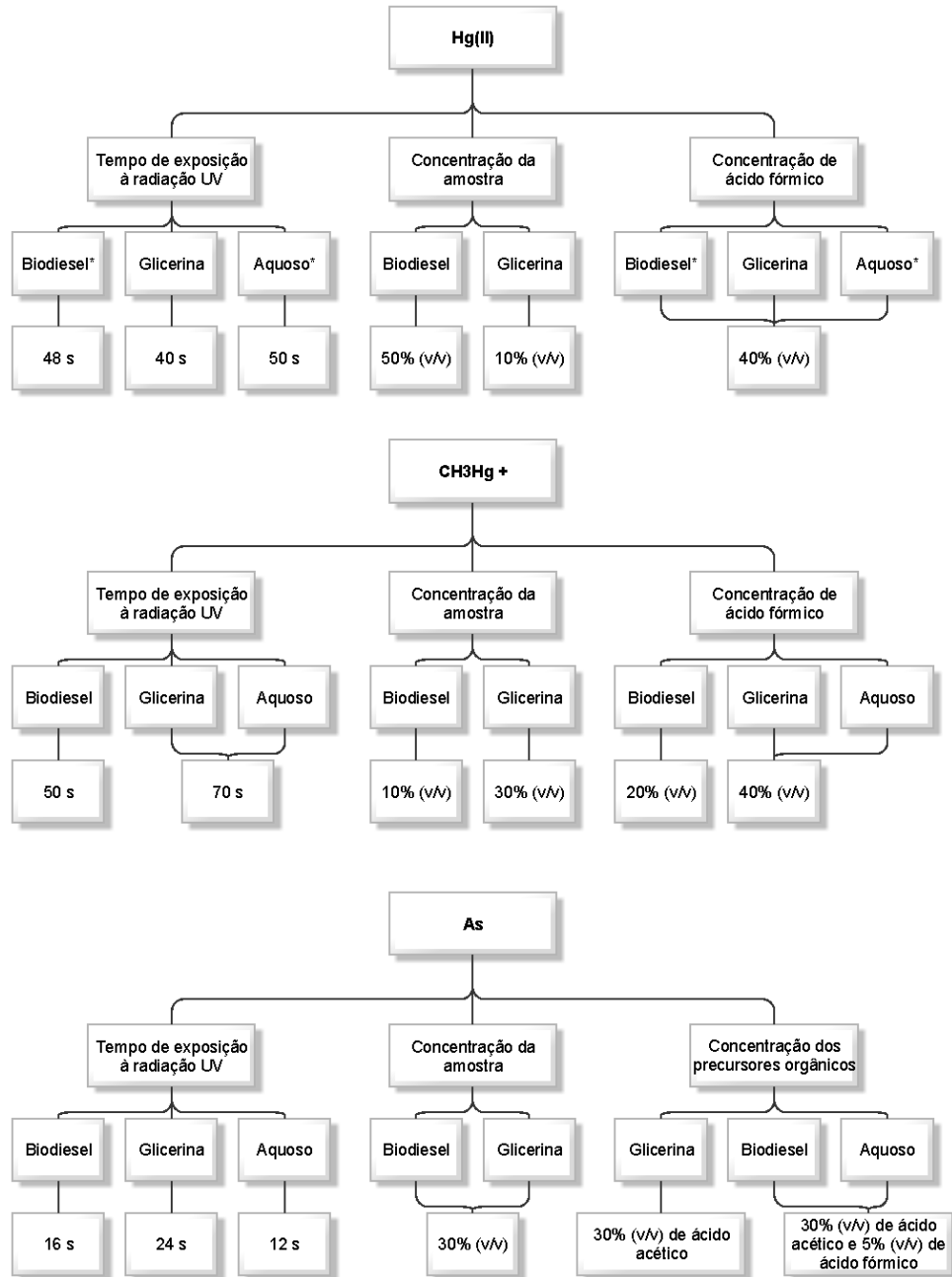
a mistura de ácido acético e fórmico, nas concentrações de 30 e 5% (v/v), respectivamente. Para soluções contendo glicerina optou-se por utilizar apenas 30% (v/v) de ácido acético devido ao leve decréscimo de sinal e à menor precisão entre as replicatas na presença de 5% (v/v) de ácido fórmico.

Figura 12 - Efeito da concentração de ácido fórmico sobre o valor de absorvância integrada de As para solução contendo (●) 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, 30% (v/v) de ácido acético, ácido fórmico e água e 50% (v/v) de (■) biodiesel ou (▲) glicerina.



A Fig. 13 traz, de forma resumida, as condições das variáveis da PVG adotadas como ótimas. A partir do uso destas condições, pode-se avaliar diferentes estratégias de calibração para os analitos.

Figura 13 – Resumo de condições referentes à PVG (tempo de exposição à radiação UV, concentração da amostra e concentração de precursor orgânico) adotadas no estudo para as espécies de Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e As em meio aquoso, de biodiesel e de glicerina.



* Resultados obtidos por Soares (2017).

5.2 ESTRATÉGIAS DE CALIBRAÇÃO

Uma vez otimizados os parâmetros da técnica de PVG, executou-se diferentes estratégias de calibração (por padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão) visando avaliar o efeito da presença de matrizes orgânicas na sensibilidade dos analitos, conforme demonstrado a seguir.

5.2.1 Hg²⁺

As curvas de calibração obtidas para Hg²⁺ estão representadas na Fig. 14 e os parâmetros de mérito referentes a cada curva estão descritos na Tabela 4. Tanto visualmente quanto a partir dos resultados contidos na tabela, é possível perceber como a presença da matriz orgânica, seja ela biodiesel ou glicerina, resulta na redução da sensibilidade do analito, uma vez que a curva de calibração por padrões externos é notoriamente mais inclinada.

Figura 14 - Curvas de calibração de Hg²⁺ obtidas por PVG-AAS. Soluções contendo (■) 40% (v/v) de ácido fórmico, Hg²⁺ e n-propanol; e (▲) 50% (v/v) de biodiesel “branco”; ou (◄) 50% (v/v) de biodiesel de sebo; ou (►) 50% (v/v) de biodiesel de soja; ou 10% (v/v) de (◆) amostra de glicerina ou (♦) glicerina P.A.

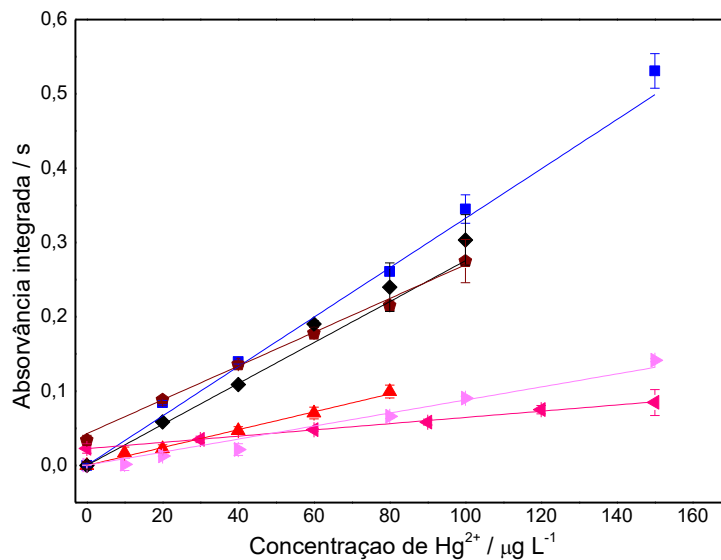


Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de calibração por padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão para Hg²⁺.

Identificação	Intercepto/s	Sensibilidade/s L µg ⁻¹	R ²	LOD/µg L ⁻¹	LOQ/µg L ⁻¹
Padrões externos	0,000	0,0033	0,9966	2	8
Adição de padrão (biodiesel sebo)	0,023	4,2x10 ⁻⁴	0,9916	4	14
Adição de padrão (biodiesel soja)	3,0x10 ⁻⁴	8,8x10 ⁻⁴	0,9802	2	7
Simulação de matriz (biodiesel “branco”)	0,000	0,0012	0,9972	1,5	5
Adição padrão (glicerina)	0,043	0,0023	0,9912	5	16

Simulação de matriz (glicerina P.A.)	0,000	0,0028	0,9982	5	18
R ² = coeficiente de determinação					

Nas curvas de calibração realizadas a partir de soluções contendo biodiesel, a sensibilidade do analito foi consideravelmente menor (até aprox. 6 vezes) às sensibilidades obtidas a partir das calibrações executadas com soluções contendo glicerina. Isto pode ocorrer pelo fato da glicerina ser capaz de formar radicais que auxiliam na geração de vapor de Hg⁰ (HAN *et al.*, 2007). Além disso, há a possibilidade (que será discutida nas próximas seções) disto ocorrer pelo fato de o biodiesel absorver radiação no comprimento de onda de emissão de fótons da lâmpada UV do fotorreator (253,7 nm), fazendo com que haja uma competição por estes fótons entre a amostra e o precursor orgânico, o que resulta em uma consequente atenuação na geração de vapor do analito.

A sensibilidade do Hg na curva de calibração por simulação de matriz executada a partir de soluções contendo o biodiesel “branco” foi maior (até aprox. 3 vezes) do que nas curvas de calibração por adição de padrão de biodiesel. Isto se deve, possivelmente, ao fato de o biodiesel “branco” absorver menos fótons UV, em 253,7 nm, do que a amostra real, conforme será apresentado mais adiante, e/ou pelo fato de haver concomitantes na amostra que afetam a eficiência das reações fotoquímicas.

Já a elevada sensibilidade de Hg obtida na calibração por padrões externos pode ser justificada pelo fato de não haver competição pelos fótons UV devido à ausência de amostra, estando estes completamente “disponíveis” para interagir com os precursores orgânicos. Além disso, a baixa viscosidade das soluções de calibração (quando comparada à viscosidade de soluções contendo biodiesel ou glicerina) podem favorecer a difusão do analito, resultando em uma maior sensibilidade. Estas duas hipóteses serão mais detalhadas adiante.

Em relação às curvas de calibração por adição de padrão para as amostras de biodiesel, esperava-se que a sensibilidade do analito em ambas fosse levemente distinta, uma vez que a composição química de um biodiesel derivado de biomassa de soja (que majoritariamente contém ácido linoleico) é diferente de um derivado de sebo (cuja maior parte é ácido oleico) (ALCANTARA *et al.*, 2000). As amostras de biodiesel analisadas neste trabalho são diferentes das analisadas por Soares (2017)

e, ainda assim, os resultados são concordantes: a curva de calibração obtida para soluções contendo o biodiesel proveniente de soja resultou em sensibilidade superior de Hg à de sebo.

A notória diferença de inclinação entre a curva de calibração por padrões externos e as por adição de padrão, tanto para as soluções contendo biodiesel quanto glicerina, impede que a calibração com soluções aquosas seja aplicada para a quantificação de Hg, a partir de Hg^{2+} , em amostras de natureza orgânica por PVG-AAS. O mesmo ocorre para as curvas de calibração por simulação de matriz, indicando que é necessário construir uma curva de calibração por adição de padrão para cada amostra, o que diminui a frequência analítica.

Independentemente da sensibilidade do analito em cada curva de calibração, em todas elas obteve-se coeficientes de determinação (R^2) satisfatórios (superiores a 0,98), indicando que o ajuste é capaz de explicar mais de 98% dos dados que geraram o modelo. Além disso, baixos valores de LOD e LOQ foram obtidos no estudo, comprovando a possibilidade de detecção e quantificação de Hg mesmo em baixas concentrações – na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Lisboa *et al.* (2015) visaram quantificar Hg, a partir de Hg^{2+} , em glicerina pura e residual, derivada do processo de produção do biodiesel, por PVG-AAS. O reator fotoquímico empregado pelos autores continha uma lâmpada UV de Hg de baixa pressão com potência nominal de 15 W, potência bastante superior à da lâmpada utilizada neste estudo, o que influencia no fluxo de fótons disponíveis. Tempos de exposição entre 2,9 e 8,7 minutos foram avaliados, sendo o de 3,7 minutos o escolhido para proceder as análises. Seus estudos concluíram que não houve diferença de sensibilidade significativa do analito a partir da curva de calibração por adição de padrão e por padrões externos. Na ausência de CRM adequado para avaliar a exatidão do método, os autores realizaram teste de adição e recuperação, obtendo resultados satisfatórios (84-108%).

Em outro estudo utilizando o mesmo reator fotoquímico, Lisboa *et al.* (2018) quantificaram Hg em biodiesel por PVG-AAS. O tempo de exposição à radiação UV das soluções analisadas também foi avaliado entre 2,9 e 8,7 minutos, sendo o de 3,7 escolhido como ótimo. Houve diferença de 20% entre a sensibilidade de Hg obtida a partir da curva de calibração por padrões externos e a por adição de padrão (adição de Hg^{2+} a soluções contendo biodiesel), entretanto os autores não observaram

diferença significativa entre as sensibilidades de Hg utilizando diferentes espécies deste (Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$) a partir da calibração por padrões externos, o que contrasta com os resultados obtidos por Vieira *et al.* (2007), que, a partir da técnica de PVG-AAS, as curvas de calibração por padrões externos apresentaram menor sensibilidade de Hg (aprox. 1,5 vezes) para a espécie CH_3Hg^+ do que para a de Hg^{2+} . Novamente, Lisboa *et al.* (2018) obtiveram boas recuperações (101-112%) para as três espécies.

Embora resultados satisfatórios tenham sido obtidos em ambos os estudos de Lisboa *et al.*, os autores utilizaram tempos de exposição à radiação UV elevados (3,7 minutos), que não condizem com a capacidade da bomba peristáltica utilizada neste estudo. Adicionalmente, pela Fig. 8 é possível notar que em tempos de exposição superiores a 60 segundos (tanto para a espécie Hg^{2+} quanto CH_3Hg^+ , seja no biodiesel ou na glicerina), o sinal tende a manter-se constante e não é possível afirmar se haveria aumento de sinal com exposição continuada. Entretanto, pelo fato do tempo otimizado por Lisboa *et al.* (2015) ser elevado, é possível que tenha havido degradação fotoquímica da amostra e, conseqüentemente, diminuição da viscosidade. Por isso, as soluções aquosas e aquelas contendo amostra apresentariam sensibilidades de Hg semelhantes. Porém, a ausência de avaliação de parâmetros físico-químicos pelos autores torna esta discussão meramente especulativa. Deve-se enfatizar, ainda, que o reator fotoquímico empregado apresenta diferenças significativas em relação ao usado neste trabalho. Em contrapartida, assim como os resultados obtidos neste trabalho, Lisboa *et al.* (2018) encontraram diferença significativa na sensibilidade de Hg (maior que 20%) entre as curvas de calibração por padrões externos e as por adição de padrão em biodiesel, o que reafirma que o biodiesel interfere nas reações fotoquímicas, independente do fotorreator utilizado.

5.2.2 CH_3Hg^+

Os mesmos estudos realizados para o Hg^{2+} foram feitos para o CH_3Hg^+ . A partir dos parâmetros de mérito (Tabela 5) das curvas de calibração (Fig. 15), é possível observar como o método é menos sensível para o CH_3Hg^+ do que para o Hg^{2+} em todas as situações avaliadas, conforme constatado por Vieira *et al.* (2007). Especula-se que motivo desta observação possa ser devido a uma possível diferença na eficiência de geração de vapor de Hg^0 , pois embora estudos aplicando a PVG para a

análise de especiação de Hg comprovarem que esta diferença seja inexistente (COVACI *et al.*, 2018; MO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2016), nenhum destes estudos, nem mesmo o de Lisboa *et al.* (2018), avaliaram esta eficiência em amostras orgânicas.

Por outro lado, a diferença de sensibilidade entre as estratégias de calibração em que as características inerentes à amostra são levadas em consideração (simulação de matriz ou adição de padrão) e a calibração por padrões externos foi significativamente maior para o Hg^{2+} (cerca de 100 vezes) do que para o CH_3Hg^+ (cerca de 5 vezes). A partir desta observação, torna-se aplicável aqui também a hipótese proposta anteriormente sobre a lipossolubilidade do CH_3Hg^+ e intensidade de interação deste com as soluções de análise (item 5.1.3).

Novamente o Hg apresentou maior sensibilidade na curva de calibração por padrões externos, porém, curiosamente, na curva de calibração por simulação de matriz de biodiesel este exibiu sensibilidade semelhante à obtida na por padrões externos, sugerindo, mais uma vez, que há diferença nas reações fotoquímicas conforme muda-se a espécie do analito e que nada pode ser afirmado com certeza, apenas especulado, pois qualquer mudança no ambiente fotoquímico gera diferença nos resultados obtidos.

Assim como observado para o Hg^{2+} , a sensibilidade do analito na curva de calibração por adição de padrão de glicerina foi superior às obtidas com as amostras de biodiesel. Adicionalmente, na presença de glicerina, o Hg apresentou sensibilidade semelhante nas curvas de calibração por adição de padrão e simulação de matriz, o que indica que é possível analisar qualquer amostra de glicerina a partir desta última. Entretanto, o mesmo não pode ser afirmado para o biodiesel. Isto indica que as amostras de biodiesel apresentam alguma característica, inexistente no biodiesel “branco”, que afetam negativamente as reações fotoquímicas de Hg. Como consequência, os valores de LOD quando as amostras reais de biodiesel se fizeram presentes são até 5 vezes maiores do que aos demais atingidos. Assim como para o Hg^{2+} , valores satisfatórios de R^2 foram obtidos (superiores a 0,99).

Figura 15 - Curvas de calibração de CH_3Hg^+ obtidas por PVG-AAS. Soluções contendo CH_3Hg^+ , (■) 40% (v/v) de ácido fórmico; 20% (v/v) de ácido fórmico e 10% (v/v) de biodiesel (▲) “branco” ou (◄) de sebo ou (►) de soja; 40% (v/v) de ácido fórmico e 30% (v/v) de glicerina (◆) real (amostra) ou (♦) P.A. Soluções aferidas com n-propanol.

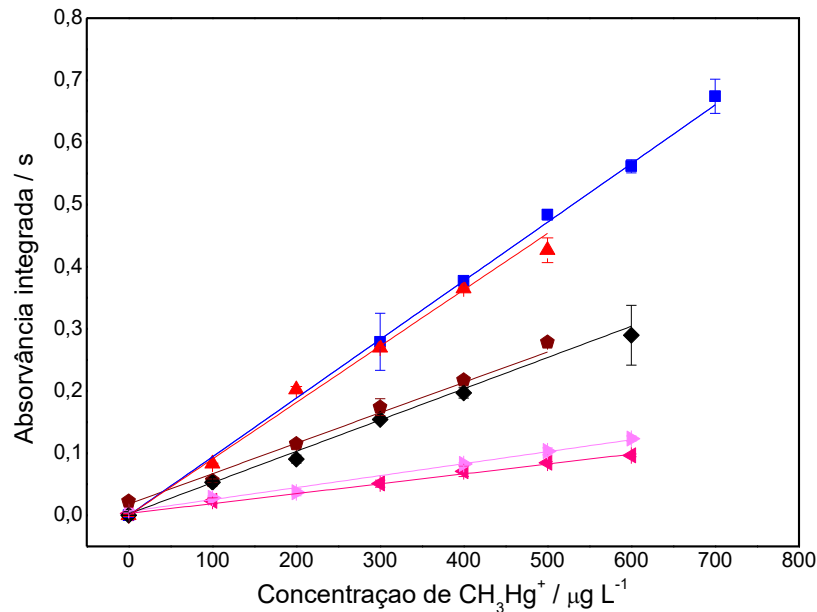


Tabela 5 – Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão para CH_3Hg^+ em meio aquoso, de biodiesel e de glicerina.

Identificação	Intercepto/ s	Sensibilidade/ s L μg^{-1}	R ²	LOD/ $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ/ $\mu\text{g L}^{-1}$
Padrões externos	0,000	$9,4 \times 10^{-4}$	1	18	59
Adição de padrão (biodiesel sebo)	0,0030	$1,6 \times 10^{-4}$	0,9980	84	279
Adição de padrão (biodiesel soja)	0,0061	$1,9 \times 10^{-4}$	0,9990	71	235
Simulação de matriz (biodiesel “branco”)	0,000	$9,1 \times 10^{-4}$	0,9994	15	49
Adição de padrão (glicerina)	0,018	$4,9 \times 10^{-4}$	0,9914	32	108
Simulação de matriz (glicerina P.A.)	0,000	$5,1 \times 10^{-4}$	1	31	104

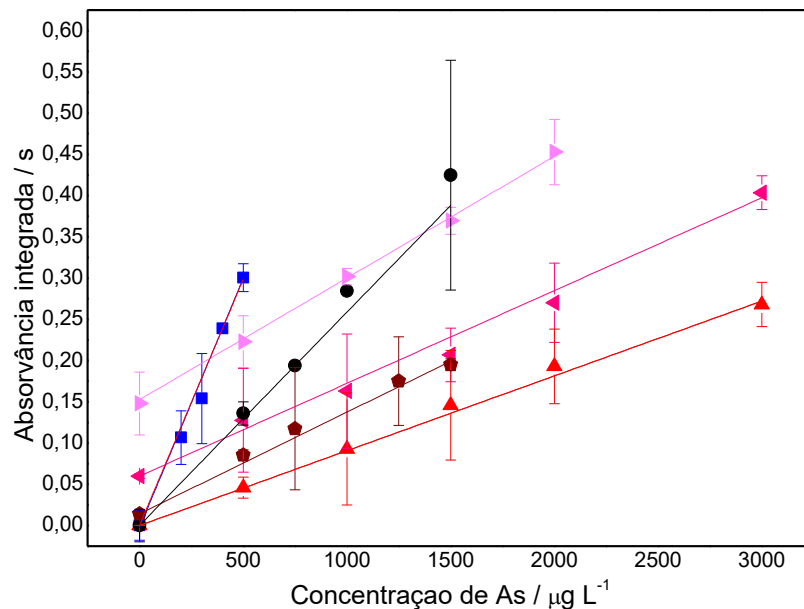
R² = coeficiente de determinação

5.2.3 Arsênio

Devido ao fato de suas linhas de absorção mais sensíveis estarem abaixo de 200 nm, a utilização da chama ar/acetileno para a atomização do As (assim como para o Sb, Se e Te) é um trabalho árduo, pois a própria chama e até mesmo o oxigênio presente na atmosfera são capazes de absorver a radiação proveniente da HCL neste

comprimento de onda (NAKAHARA, 1983; STEPHENS; KEELING; PAPLAWSKY, 2011). Isto gera fundo e elevada razão sinal/ruído, o que compromete a precisão e demanda um número maior de replicatas. O impacto estende-se, também, aos valores de LOD e LOQ (Tabela 6), além das curvas de calibração apresentarem desvios padrões elevados (Fig. 16). Dentre todas as estratégias de calibração, aquelas envolvendo glicerina foram as mais difíceis de serem realizadas devido as oscilações dos resultados.

Figura 16 - Curvas de calibração de As obtidas por PVG-AAS. Soluções contendo As, (■) 5% (v/v) de ácido fórmico e 30% (v/v) de ácido acético; e 30% (v/v) de (▲) biodiesel “branco”, ou (◀) de sebo, ou (▶) de soja; ou 30% (v/v) de ácido acético e 30% (v/v) de glicerina (◆) real (amostra) ou (♦) P.A. As soluções foram aferidas com água.



Para este elemento, permanece o fato da sensibilidade do analito ser maior na curva de calibração por padrões externos do que nas demais, indicando que realmente há algo relacionado entre as características inerentes às amostras e eficiência da reação fotoquímica – o problema se estende a outros elementos além do Hg. Por outro lado, é controverso e intrigante o fato de a curva de calibração por padrões externos ser tão mais sensível do que a de adição de padrão obtida a partir de soluções contendo glicerina, visto que em nenhum momento esse aumento de sinal foi observado nos estudos de otimização. Repetiu-se a construção da curva de calibração por padrões externos e o mesmo resultado foi obtido.

Na curva de calibração por simulação de matriz para a glicerina, o As apresentou uma sensibilidade elevada, ficando no intermédio entre a curva de calibração por padrões externos e por adição de padrão (glicerina). Novamente, nas curvas de calibração por adição de padrão com soluções contendo biodiesel a sensibilidade do analito foi praticamente a mesma nas duas amostras (Tabela 6), mas, curiosamente, o As nesta estratégia de calibração apresentou maior sensibilidade do que na calibração por simulação de matriz (biodiesel “branco”). De qualquer forma, a diferença de sensibilidade entre estas duas estratégias de calibração é elevada, o que faz com que, na metodologia utilizada, a calibração por adição de padrão para diferentes amostras de biodiesel seja a estratégia mais adequada para a quantificação de As. Esta última afirmação também é válida para a glicerina.

Tabela 6 - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de padrões externos, simulação de matriz e adição de padrão para As em meio aquoso, de biodiesel e de glicerina.

Identificação	Intercepto/ s	Sensibilidade/ s L μg^{-1}	R ²	LOD/ mg L ⁻¹	LOQ/ mg L ⁻¹
Padrões externos	0,000	6,0E-4	1	0,06	0,2
Adição de padrão (biodiesel sebo)	0,060	1,1E-4	0,9972	0,3	1,1
Adição de padrão (biodiesel soja)	0,15	1,5E-4	0,9960	0,2	0,8
Simulação de matriz (biodiesel “branco”)	0,000	9,1E-5	1	0,4	1,4
Adição de padrão (glicerina)	0,014	1,2E-4	0,9952	0,5	1,6
Simulação de matriz (glicerina P.A.)	0,000	2,6E-4	1	0,2	0,8

R² = coeficiente de determinação

5.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE BODIESEL

A fim de verificar o motivo pelo qual os analitos em meio a soluções de calibração contendo biodiesel apresentaram sensibilidades inferiores àquelas contendo glicerina ou água, determinou-se a viscosidade de soluções contendo biodiesel, pois de acordo com os resultados obtidos pressupõe-se que esta propriedade afete a completa difusão das espécies voláteis do analito para a fase de

vapor, resultando em menor eficácia geral do processo, podendo haver reabsorção das espécies geradas, o que prejudica a detecção.

Conforme descrito no item 4.3, a medição da viscosidade das soluções contendo biodiesel foi realizada com o auxílio de um viscosímetro capilar do tipo Ostwald, que se baseia na medição do tempo de escoamento da solução de um ponto A até um ponto B. Os viscosímetros desta natureza contêm uma constante fornecida pelo fabricante, chamada de constante do viscosímetro (K). A partir desta constante e do tempo de escoamento da solução, é possível determinar a viscosidade cinemática da mesma, porém é substancialmente mais comum encontrar na literatura valores de viscosidade dinâmica (ou absoluta). Assim, para facilitar possíveis comparações, visou-se determinar a viscosidade dinâmica das soluções contendo biodiesel. Conforme pode ser visto na Eq. (25), esta propriedade depende não apenas do tempo de escoamento e da constante do viscosímetro, mas também da densidade da solução, acarretando a necessidade da avaliação desta.

$$\eta = \rho K t 10^{-3} \quad (25)$$

η = viscosidade dinâmica (ou absoluta) / Pa s

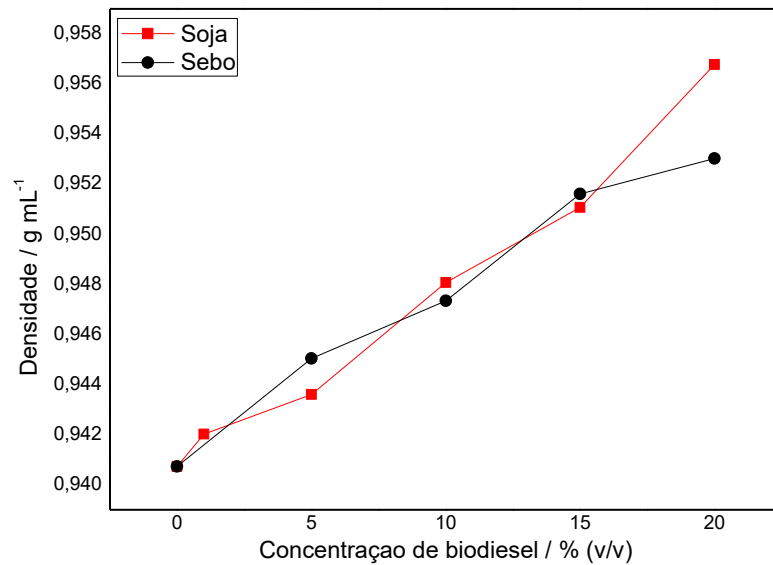
ρ = densidade / g mL⁻¹

K = constante do viscosímetro /mm² s⁻² ou cSt s⁻¹

t = tempo de escoamento / s

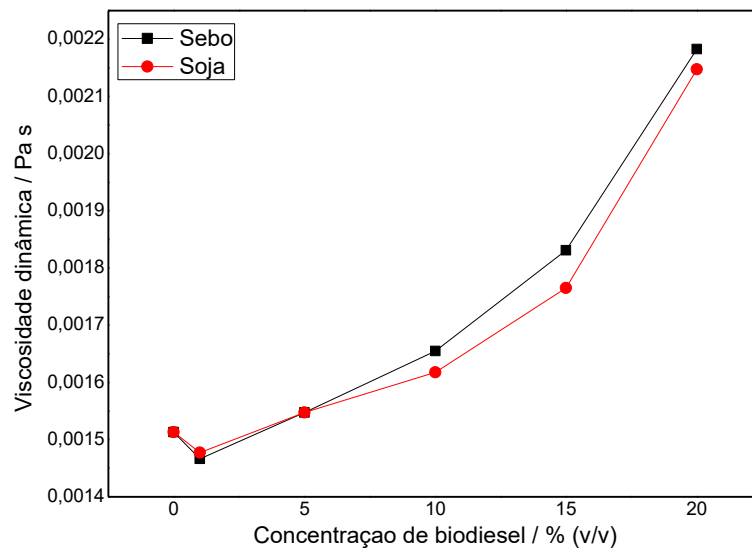
Objetivou-se determinar a densidade de soluções contendo diferentes concentrações de biodiesel, pois as viscosidades destas mesmas soluções seriam determinadas, visando avaliar o efeito da concentração do biodiesel na viscosidade. Como esperado, conforme aumentou-se a concentração de biodiesel observou-se aumento na densidade (Fig. 17) e viscosidade (Fig. 18).

Figura 17 – Variação da densidade, a 26 °C, de soluções contendo biodiesel de (■) soja ou (●), 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol a medida que aumenta-se a concentração de biodiesel.



Conhecendo-se os demais parâmetros e a densidade de cada solução, tornou-se possível determinar a viscosidade dinâmica. Observou-se que a tendência de aumento da viscosidade para o biodiesel de sebo era praticamente idêntica à de soja. Por outro lado, obteve-se uma maior sensibilidade, para os três analitos, na curva de calibração por adição de padrão para o biodiesel de soja do que para o de sebo, o que sustenta a hipótese de que o aumento da viscosidade de uma solução afeta a difusão do analito, prejudicando sua detecção.

Figura 18 – Variação da viscosidade dinâmica, a 26°C e 1 atm, conforme aumenta-se a concentração de biodiesel de (■) sebo ou (●) soja. Soluções contendo biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol.



Para as soluções contendo 20% (v/v) de biodiesel (menos da metade da concentração utilizada no estudo a partir de Hg^{2+} , na qual a diferença de sensibilidade do analito entre a curva de calibração por padrões externos e adição de padrão foi mais crítica), a viscosidade dinâmica foi de aproximadamente 0,0022 Pa s. Para fins de comparação, a água pura, o ácido fórmico e o n-propanol apresentam uma viscosidade dinâmica de, respectivamente, 0,00089, 0,0016 e 0,0019 Pa s (LIDE, 2003), valores inferiores ao que foi obtido para a solução contendo a maior concentração de biodiesel avaliada.

A elevada viscosidade poderia ser decorrente da presença do n-propanol (que apresenta uma viscosidade relativamente alta) na solução, porém, conforme aumenta-se a concentração de biodiesel, diminui-se a do álcool – uma vez que ele foi utilizado apenas para avolumar a solução – e mesmo assim a viscosidade tende a aumentar, indicando que é o biodiesel quem está causando o efeito crescente. Além disso, no ponto de 0% (v/v) de biodiesel, a solução contém apenas ácido fórmico e n-propanol. Nota-se que a viscosidade obtida (aproximadamente 0,0015 Pa s) é praticamente a viscosidade do ácido puro. Assim, conclui-se que não há influência do álcool na tendência de aumento da viscosidade.

Adicionalmente, a partir do estudo de otimização da concentração da amostra para o biodiesel (Fig. 9, curvas pretas), observou-se que houve uma queda considerável no valor de absorvância integrada de Hg mesmo na presença de apenas 10% (v/v) de biodiesel na solução. O sinal tende a cair cada vez mais, indicando que altas concentrações de biodiesel prejudicam a difusão do analito. Para o As o mesmo foi observado, visto que houve pequenos aumentos no sinal analítico entre 5 e 50% (v/v), mas, de modo geral, valores de absorvância integrada quase constantes foram obtidos entre estas concentrações. A partir de 50% (v/v), o sinal de As caiu drasticamente.

Por outro lado, a viscosidade não deve ser o único fator que afeta as reações fotoquímicas. Isto porque a viscosidade dinâmica de uma solução contendo 100% de biodiesel, a 25 °C, é, aproximadamente, 0,0062 Pa s. Já de uma solução 100% glicerina, também a 25 °C, é 0,934 Pa s (LIDE, 2003; VISWANATH *et al.*, 2007), valor 150 vezes maior. Assim, se apenas a viscosidade fosse a razão de diferença de sensibilidade do analito, as curvas de calibração obtidas a partir de soluções contendo glicerina deveriam ter uma inclinação substancialmente inferior às de biodiesel, o que

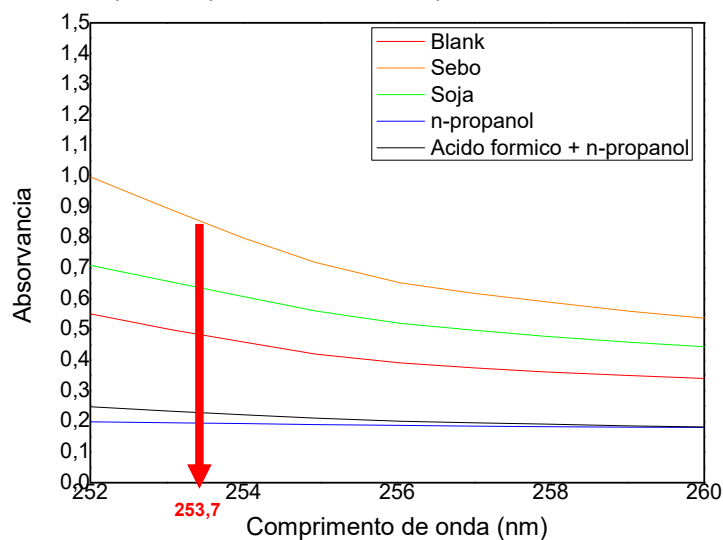
não acontece. Desta maneira, presume-se que a viscosidade seja uma propriedade que influencia na diferença de sensibilidade do analito nas estratégias de calibração em que a viscosidade da amostra é levada em consideração (adição de padrão e simulação de matriz), porém não explica a diferença de sensibilidade observada entre as curvas de calibração construídas com soluções de biodiesel e de glicerina.

5.4 ESPECTROSCOPIA UV

De acordo com Sturgeon e Grinberg (2012), a eficiência das reações fotoquímicas pode ser afetada pela absorção de radiação incidente por espécies presentes na amostra, e não apenas pelos precursores orgânicos como deveria ser.

Assim, ainda visando encontrar a razão da baixa sensibilidade dos analitos nas curvas de calibração contendo biodiesel, preparou-se três diferentes soluções, cada uma contendo 40% (v/v) de ácido fórmico, 10% (v/v) de n-propanol e 50% (v/v) de biodiesel de sebo, soja ou “branco”. As amostras foram diluídas 150 vezes em meio de n-propanol e analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região UV, entre 252 e 260 nm (Fig. 19). Além disso, o espectro de n-propanol puro e de uma solução contendo a mistura de 60% (v/v) de n-propanol com 40% (v/v) de ácido fórmico também foi avaliado.

Figura 19 – Espectroscopia UV de soluções de biodiesel, n-propanol e da mistura de n-propanol com ácido fórmico. A seta vermelha indica a região de 253,7 nm, comprimento de onda em que os fótons são emitidos pela lâmpada UV que compõem o reator fotoquímico.



A partir da Figura 19, é possível verificar que em 253,7 nm (linha de emissão principal da lâmpada UV do reator fotoquímico), a absorção do n-propanol (curva azul) é insignificante quando comparada com a absorção das demais soluções avaliadas.

Na mistura composta por 40% (v/v) de ácido fórmico e 60% (v/v) de n-propanol (0% v/v de biodiesel; curva preta), tornou-se necessária a diluição em 150 vezes da solução em n-propanol, visto que o ácido fórmico absorve fortemente na região de interesse, o que é de se esperar, pois é necessário que as moléculas de ácido fórmico interajam com a radiação UV para formar os radicais orgânicos.

A solução contendo biodiesel “branco” (curva vermelha), na região de interesse, apresentou o dobro da capacidade de absorção de radiação quando comparada com as duas soluções citadas anteriormente. O mesmo acontece com o biodiesel de soja e de sebo. Conforme já mencionado, isso faz com que haja uma competição entre o biodiesel e o precursor orgânico pela absorção dos fótons UV. Assim, há uma menor formação de radicais orgânicos para interagir com a analito, fazendo com que uma menor quantidade de vapor deste seja gerada e, conseqüentemente, uma menor sensibilidade é atingida. O fato de o biodiesel de sebo absorver aproximadamente 0,3 unidades de absorvância a mais que o de soja pode ser o motivo de as curvas de calibração construídas com o biodiesel de sebo serem sempre um pouco menos sensíveis do que de soja.

Com exceção do As, que é um caso particular por conta da sua região de absorção, a lógica segue: nas curvas de calibração por padrões externos, que não contêm biodiesel para formar reações paralelas com os fótons UV, o analito apresenta maior sensibilidade. Nas curvas de calibração por simulação de matriz a sensibilidade do analito é inferior à por padrões externos, porém maior do que na por adição de padrão de soja ou de sebo. Isso porque embora a competição pelos fótons UV já se faça presente no biodiesel “branco”, ela é menos pronunciada do que na presença de amostras de biodiesel, uma vez que, conforme já mencionado, estas apresentam elevada absorção de fótons na região de 253,7 nm.

De acordo com Pavia *et al.* (2010), álcoois saturados (função orgânica da glicerina) possuem forte região de absorção compreendida entre 175 e 200 nm, enquanto ésteres (função orgânica do biodiesel) possuem bandas de absorção de alta intensidade em regiões em torno de 250 nm, o que condiz com o que foi observado neste estudo.

Conforme já citado, De Jesus *et al.* (2014) objetivaram quantificar espécies de Hg em amostras de gasolina e também observaram forte absorção da amostra em 253,7 nm, conforme visto para o biodiesel neste estudo. A utilização de tubos de teflon envoltos em uma lâmpada de 15 W mostrou-se insuficiente para a obtenção de resultados promissores, uma vez que baixos valores de absorvância eram obtidos. De acordo com os autores, apenas fotorreatores de filme fino ou que são capazes de radiar a amostra uniformemente (visando uma penetração máxima dos fótons UV) para contornar este efeito de matriz. Desta forma, futuras investigações utilizando a técnica de TF-PVG são interessantes para avaliar se os inconvenientes ocasionados pelo biodiesel são eliminados ou, pelo menos, minimizados.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Ainda há algumas questões adicionais para serem avaliadas visando fundamentar ainda mais as observações realizadas. Investigações referentes aos efeitos causados pelo pH, possíveis concomitantes metálicos e aniônicos (como Cl^- e NO_3^-) e a aplicação de nano- TiO_2 são esperadas. Em relação aos efeitos causados por concomitantes metálicos, visa-se determinar não apenas se estes causam atenuação na geração de vapor de Hg e As, mas também avaliar se a adição de algum destes pode aumentar a eficácia da reação fotoquímica, minimizando os efeitos ocasionados pelas amostras. Adicionalmente, se possível, testes por TF-PVG-AAS serão realizados.

Adicionalmente, estudos envolvendo a glicerina para a espécie de As serão mais aprofundados, visto que a diferença de sensibilidade obtida entre a curva de calibração por padrões externos e de adição de padrão (glicerina) foi algo inesperado por conta dos resultados preliminares obtidos nas otimizações.

7 CONCLUSÃO

A análise de amostras oleosas por PVG-AAS, mesmo sob as condições inerentes à técnica otimizadas, apresentou algumas adversidades. A partir da execução de diferentes estratégias de calibração, observou-se que a eficiência da geração de vapor de espécies voláteis dos analitos foi influenciada pelo meio em que estes se encontram. Em meio a soluções contendo biodiesel e glicerina, a sensibilidade dos três analitos foi inferior (até 8 vezes) à obtida em meio aquoso, o que impossibilita a execução da calibração por padrões externos para determinações.

Constatou-se que soluções contendo as amostras apresentam elevada viscosidade frente às soluções aquosas. Acredita-se que isto deva afetar na difusão do analito durante o processo fotoquímico, o que justifica a diferença de sensibilidade entre as curvas de calibração por padrões externos e adição de padrão.

Por meio da espectroscopia de absorção molecular no UV observou-se competição pelos fótons UV entre o biodiesel e o precursor orgânico (ácido fórmico), o que faz com que a geração de radicais no reator fotoquímico seja prejudicada. Assim, há uma menor geração de vapor do analito e, por isso, as curvas de calibração contendo amostras de biodiesel apresentaram-se menos sensíveis que aquelas contendo glicerina.

Embora a PVG seja uma técnica de introdução de amostras promissora que apresenta diversas vantagens sobre a CVG, com base nos resultados obtidos neste estudo acredita-se que estas observações sejam extensíveis a quaisquer analitos presentes em amostras orgânicas, sendo necessária, na maioria das vezes, a calibração por adição de padrão caso deseje-se fazer um estudo quantitativo por PVG.

REFERÊNCIAS

ALCANTARA, R. *et al.* Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass & Bioenergy**, v. 18, p. 515–527, 2000.

ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 01 jun. 2020a.

ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/simp-biodiesel>. Acesso em: 01 jun. 2020b.

APTE, S. C.; HOWARDT, A. G. Determination of Dissolved Inorganic Antimony(V) and Antimony(III) Species in Natural Waters by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 1, 1986.

ARANDA, P. R. *et al.* Method development for Cd and Hg determination in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry with emulsion sample introduction. **Talanta**, v. 101, p. 353–356, 2012.

ARAUJO, R. M. de. **Regulação do Biodiesel - Especificação e Controle de Qualidade**. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelbio_rosangela.pdf. Acesso em: 01 jun. 2020.

BUSHEINA, I. S.; HEADRIDGE, J. B. DETERMINATION OF INDIUM BY HYDRIDE GENERATION AND ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY. **Talanta**, v. 29, p. 519–520, 1982.

BUXTON, G. V; SELLERS, R. M. CHEMISTRY OF METAL IONS IN AQUEOUS The discovery of the hydrated electron as a major product of the radiolysis of water and the development of pulse radiolysis have together resulted in the accumulation , in the last ten years , of a considerable amount. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 22, n. 3, p. 195–274, 1977.

CAMPOS, R. C. DE; SANTOS, H. R. DOS; GRINBERG, P. Determination of copper , iron , lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three- component solutions. **Spectrochimica Acta - Part B**, v. 57, p. 15–28, 2002.

CASA CIVIL. **Lei Nº 11.097**. Brasília, 13 jan. 2005. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acesso em: 01 jun. 2020.

CHEN, G. *et al.* Mercury speciation by differential photochemical vapor generation at UV-B vs . UV-C wavelength. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 137, p. 1–7, 2017.

CHEN, H.; WU, J.; BRINDLE, I. D. SIMULTANEOUS REDUCTION OF ARSENIC AND LEAD TO HYDRIDES BY SODIUM TETRAHYDROBORATE(III) FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY: AN

INVESTIGATION INTO THE REACTION MEDIUM. **Talanta**, v. 42, n. 3, p. 353–360, 1994.

CHU, R. C.; BARRON, G. P.; BAUMGARNER, P. A. W. Arsenic Determination at Sub-Microgram Levels by Arsine Evolution and Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric Technique. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 8, 1972.

COVACI, E. *et al.* Eco-scale non-chromatographic method for mercury speciation in fish using formic acid extraction and UV–Vis photochemical vapor generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 141, n. May, p. 155–162, 2018.

CUTTER, G. A. Determination of Selenium Speciation in Biogenic Particles and Sediments. **Analytical Chemistry**, v. 57, 1985.

DA SILVA, C. S. *et al.* Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 4, p. 689–694, 2012.

DE JESUS, A. *et al.* Determination of mercury in gasoline by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 100–105, 2014.

DE JESUS, H. C.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP OES using photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 8, p. 1590–1604, 2016.

DE WUILLOUD, J. C. A. *et al.* Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 365–374, 2002.

DUAN, H.; GONG, Z.; YANG, S. Online Photochemical Vapour Generation of Inorganic Tin for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2014.

EBDON, L. *et al.* Improved Thallium Hydride Generation Using Continuous Flow Methodologies. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, 1995.

FENG, X. J.; FU, B. Determination of arsenic, antimony, selenium, tellurium and bismuth in nickel metal by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 371, p. 109–113, 1998.

FERRUA, N. *et al.* On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor-atomic absorption spectrometry. **Journal of hazardous materials**, v. 141, n. 3, p. 693–699, 2007.

FLORES, E. L. M. *et al.* Mercury Speciation in Urban Landfill Leachate by Cold Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry using Ion Exchange and Amalgamation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1659-1666, 2009.

FRANCISCO, B. B. A. *et al.* Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2016.

GAN, W. E.; SHI, W. W.; SU, Q. DE. Simultaneous determination of trace mercury and cadmium in tobacco samples by cold vapor generation-atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 911–916, 2004.

GAO, Y. *et al.* On-line preconcentration and in situ photochemical vapor generation in coiled reactor for speciation analysis of mercury and methylmercury by atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 1, p. 126–132, 2011.

GAO, Y. *et al.* Direct determination of mercury in cosmetic samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after dissolution with formic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 812, p. 6–11, 2014.

GAO, Y. *et al.* Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 901, p. 34–40, 2015a.

GAO, Y. *et al.* Metal ion-assisted photochemical vapor generation for the determination of lead in environmental samples by multicollector-icpms. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 4495–4502, 2015b.

GAO, Y. *et al.* Direct determination of trace antimony in natural waters by photochemical vapor generation ICPMS : method optimization and comparison of quantitation strategies. **Analytical Chemistry**, 2015c.

GAO, Y. *et al.* On-line UV photochemical generation of volatile copper species and its analytical application. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 344–349, 2016.

GAO, Y. *et al.* Sensitive determination of osmium in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry after photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 281–286, 2017.

GHAEDI, M. *et al.* Highly selective and sensitive preconcentration of mercury ion and determination by cold vapor atomic absorption spectroscopy. **Analytical Letters**, v. 39, n. 6, p. 1171-1185, 2006.

GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. Ultra-trace determination of iodine in sediments and biological material using UV photochemical generation-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B**, v. 64, n. 3, p. 235–241,

2009.

GUO, X. *et al.* Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 24, 2003.

GUO, X. *et al.* Vapor Generation by UV Irradiation for Sample Introduction with Atomic Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 8, p. 2401–2405, 2004.

GUO, X. *et al.* Photochemical alkylation of inorganic arsenic Part 1. Identification of volatile arsenic species. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2005.

HALL, G. E. M.; PELCHAT, J.-C. Analysis of Geological Materials for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Part 1. Mutual Hydride Interferences. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 97–102, 1997.

HAN, C. *et al.* Photo-induced cold vapor generation with low molecular weight alcohol, aldehyde, or carboxylic acid for atomic fluorescence spectrometric determination of mercury. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 825–830, 2007.

HOLAK, W. Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, 1969.

HOU, X. *et al.* UV light-emitting-diode photochemical mercury vapor generation for atomic fluorescence spectrometry. **Analyst**, 2012.

HU, J. *et al.* Copper Ion Assisted Photochemical Vapor Generation of Chlorine for Its Sensitive Determination by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 4112–4118, 2018.

HU, J. *et al.* Cobalt and Copper Ions Synergistically Enhanced Photochemical Vapor Generation of Molybdenum: Mechanism Study and Analysis of Water Samples. **Analytical Chemistry**, 2019.

HU, Y. *et al.* Recyclable Decoration of Amine-Functionalized Magnetic Nanoparticles with Ni²⁺ for Determination of Histidine by Photochemical Vapor Generation Atomic Spectrometry. **Analytical Chemistry**, 2014.

JESUS, A. DE *et al.* Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 227–232, 2013.

LABORDA, F.; BOLEA, E.; CASTILLO, J. R. Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, p. 103–107, 2000.

LI, Y. *et al.* Sample matrix-assisted photo-induced chemical vapor generation: A

reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 82–85, 2006.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84th. ed. [s.l.] CRC Press, 2003.

LIN, L.-Y.; CHANG, L.-F.; JIANG, S.-J. Speciation Analysis of Mercury in Cereals by Liquid Chromatography Chemical Vapor Generation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, p. 6868–6872, 2008.

LIN, Y. *et al.* Flow Injection-Electrochemical Hydride Generation Technique for Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, 1992.

LISBOA, M. T. *et al.* Comparison between vapor generation methods coupled to atomic absorption spectrometry for determination of Hg in glycerin samples. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1635–1640, 2015.

LISBOA, M. T.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Evaluation of Mercury Concentration in Biodiesel Samples by Photochemical Vapor Generation. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 609–624, 2018.

LIU, Q. Direct determination of mercury in white vinegar by matrix assisted photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry detection. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, n. 7, p. 587–590, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOPES, G. S. *et al.* Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2017.

LÓPEZ-ROUCO, A. *et al.* UV reduction with ultrasound-assisted gas-liquid separation for the determination of mercury in biotissues by atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, p. 1026–1029, 2008.

LUNA, A. S.; STURGEON, R. E.; CAMPOS, R. C. DE. Chemical Vapor Generation : Atomic Absorption by Ag, Au, Cu, and Zn Following Reduction of Aquo Ions with Sodium Tetrahydroborate (III). **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 15, p. 3523–3531, 2000.

MCDANIEL, M. *et al.* Concentration and Determination of Selenium from Environmental Samples. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 14, 1976.

MCSHEEHY, S. *et al.* Photochemical alkylation of inorganic arsenic Part 2. Identification of aqueous phase organoarsenic species using multidimensional liquid

chromatography and electrospray mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 8, p. 709–716, 2005.

MO, J. *et al.* Flow Injection Photochemical Vapor Generation Coupled with Miniaturized Solution-Cathode Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry for Determination and Speciation Analysis of Mercury. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 19, p. 10353–10360, 2017.

NAKAHARA, T. APPLICATIONS OF HYDRIDE GENERATION TECHNIQUES IN ATOMIC ABSORPTION, ATOMIC FLUORESCENCE AND PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY. **Progress in Analytical Atomic Spectroscopy**. 1st. ed. [s.l.], 1983. p. 484.

NAKAZATO, T.; TAO, H. A High-Efficiency Photooxidation Reactor for Speciation of Organic Arsenicals by Liquid Chromatography - Hydride Generation - ICPMS. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 5, p. 1665–1672, 2006.

NGUYEN, H.; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, p. 113–120, 2005.

NOVÁKOVÁ, E. *et al.* Comparison of interference in chemical, electrochemical and UV-photochemical generation methods of volatile Se species. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2017.

OLIVEIRA, R. M. DE; BORGES, D. L. G. UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2018.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4th. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

POHL, P. *et al.* Trends in Analytical Chemistry Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 144–155, 2014.

POSPÍŠIL, M. *et al.* Radiation removal of lead from aqueous solutions — effects of various sorbents and nitrous oxide. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, p. 403–407, 2006.

QUADROS, D. P. C. DE; BORGES, D. L. G. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, 2014.

RYBÍNOVÁ, M. *et al.* UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium in dietary

supplements. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 584–593, 2016.

SALVADOR, G.; SOARES, B. S.; BORGES, D. L. G. Nickel determination in oily sludge leachates using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation: a feasibility study. **Microchemical Journal**, 2016.

SANTOS, E. J. DOS *et al.* Determination of thimerosal in human and veterinarian vaccines by photochemical vapor generation coupled to ICP OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2010.

SANTOSA, S. J.; MOKUDAI, H.; TANAKA, S. Automated Continuous-flow Hydride Generation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection for the Determination of Trace Amounts of Selenium (iv), and Total Antimony , Arsenic and Germanium in Sea-water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 409–415, 1997.

SANZ-MEDEL, A. *et al.* Generation of Cadmium Atoms at Room Temperature Using Vesicles and Its Application to Cadmium Determination by Cold Vapor Atomic Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 13, p. 2216–2223, 1995.

SOARES, B. S. **AVALIAÇÃO DE SISTEMA BASEADO EM GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

STEPHENS, B. B.; KEELING, R. F.; PAPLAWSKY, W. J. Shipboard measurements of atmospheric oxygen using a vacuum-ultraviolet absorption technique. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 55, n. 4, p. 857–878, 2011.

STURGEON, R. Vapor generation for atomic spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, p. 733–734, 2007.

STURGEON, R. E. *et al.* Determination of Copper in Environmental Matrices Following Vapor Generation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 1883–1887, 1996.

STURGEON, R. E. Detection of Bromine by ICP- oa -ToF-MS Following Photochemical Vapor Generation. **Analytical Chemistry**, 2015.

STURGEON, R. E. Photochemical vapor generation: A radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 12, p. 2319–2340, 2017.

STURGEON, R. E.; GRINBERG, P. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, 2012.

STURGEON, R. E.; GUO, X.; MESTER, Z. Chemical vapor generation : are further

advances yet possible? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, p. 881–883, 2005.

STURGEON, R. E.; LUONG, V. Photo- and thermo-chemical vapor generation of mercury. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, p. 1610–1619, 2013.

STURMAN, B. T. Development of a Continuous-Flow Hydride and Mercury Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Spectrophotometry *. **Applied Spectroscopy**, v. 39, n. 1, 1985.

SU, Y. *et al.* Determination of trace mercury in geological samples by direct slurry sampling cold vapor generation atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, p. 191–195, 2008.

SUN, H.; SUO, R.; LU, Y. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. **Analytica Chimica Acta**, v. 457, p. 305–310, 2002.

TAKASE, I. *et al.* A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1132–1144, 2002.

TYSON, K. S.. **Biodiesel Handling and Use Guidelines**. Middletown, 2006. Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/fy06osti/40555.pdf>. Acesso em: 05 jun. 2020.

VIEIRA, M. A. *et al.* Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 837–847, 2007.

VISWANATH, D. S. *et al.* **Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data**. 1st. ed. [s.l.] Springer Netherlands, 2007.

WANG, Y. *et al.* Ferric ion induced enhancement of ultraviolet vapour generation coupled with atomic fluorescence spectrometry for the determination of ultratrace inorganic arsenic in surface water. **Analyst**, p. 1530–1536, 2016.

Web of Science. Disponível em: http://apps-webofknowledge.ez46.periodicos.capes.gov.br/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=7AYc46Op9N9mU2sZk9m&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary&colName=WOS. Acesso em: 03 jun. 2020.

WELZ, B.; MELCHER, M. Mutual interactions of elements in the hydride technique in atomic absorption spectrometry: Part 1. Influence of selenium on arsenic determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 131, p. 17-25, 1981.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd. ed. Weinheim: Wiley-VHC, 2008.

WU, P. *et al.* Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic**

Spectrometry, p. 1217–1246, 2010.

XU, F. *et al.* In Situ Formation of Nano-CdSe as a Photocatalyst: Cadmium Ion-Enhanced Photochemical Vapour Generation Directly from Se(VI). **Chemical Communications**, 2018.

YAMAMOTO, M.; YASUDA, M.; YAMAMOTO, Y. Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Flow Injection Analysis. n. 9, p. 1382–1385, 1985.

YAN, D. *et al.* DETERMINATION OF INDIUM AND THALLIUM BY HYDRIDE GENERATION AND ATOMIC-ABSORPTION. **Talanta**, v. 31, n. 2, p. 133–134, 1984.

YIN, Y. *et al.* Vapour generation at a UV/TiO₂ photocatalysis reaction device for determination and speciation of mercury by AFS and HPLC-AFS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 3, p. 330–334, 2007.

YIN, Y.; LIU, J.; JIANG, G. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 10, 2011.

ZHANG, Hong. Photochemical redox reactions of mercury. In: **Recent Developments in Mercury Science**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 37-79.

ZHANG, R. *et al.* Application of flow injection-green chemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry to ultrasensitive mercury speciation analysis of water and biological samples. **Microchemical Journal**, v. 127, p. 62–67, 2016.

ZHANG, S. *et al.* Determination of Hg, Fe, Ni, and Co by Miniaturized Optical Emission Spectrometry Integrated with Flow Injection Photochemical Vapor Generation and Point Discharge. **Analytical Chemistry**, 2015.

ZHENG, C. *et al.* Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, p. 746–750, 2005.

ZHENG, C. *et al.* Versatile Thin-Film Reactor for Photochemical Vapor Generation. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 3086–3093, 2010a.

ZHENG, C. *et al.* UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 1, p. 32–37, 2010b.

ZHOU, J. *et al.* Determination of total inorganic arsenic in water samples by cadmium ion assisted photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 359–365, 2019.

ZHU, Z. *et al.* High-efficiency photooxidation vapor generation of osmium for determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, p. 506–511, 2014.