



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JANE KELLY SOUSA DE BRITO

**GERAÇÃO TERMOQUÍMICA DE VAPOR INDUZIDA POR AQUECIMENTO COM
RADIAÇÃO INFRAVERMELHA PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO POR
CVAAS**

FORTALEZA

2021

JANE KELLY SOUSA DE BRITO

GERAÇÃO TERMOQUÍMICA DE VAPOR INDUZIDA POR AQUECIMENTO COM
RADIAÇÃO INFRAVERMELHA PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO POR
CVAAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Gisele Simone Lopes

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B876g Brito, Jane Kelly Sousa de.
Geração termoquímica de vapor induzida por aquecimento com radiação infravermelha para a determinação de mercúrio por CVAAS / Jane Kelly Sousa de Brito. – 2021.
70 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profa. Dra. Gisele Simone Lopes.
1. Mercúrio. 2. Derramamento de óleo. 3. Geração termoquímica de vapor. 4. Radiação infravermelha. I.
Título.

CDD 540

JANE KELLY SOUSA DE BRITO

GERAÇÃO TERMOQUÍMICA DE VAPOR INDUZIDA POR AQUECIMENTO COM
RADIAÇÃO INFRAVERMELHA PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO POR
CVAAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em 28/05/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Gisele Simone Lopes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Prof. Dr. Edivan Carvalho Vieira
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Gisele Simone Lopes, por ter me acolhido em seu laboratório mesmo sem me conhecer. Sou grata por sua atenção, incentivo, apoio, confiança e disposição em ajudar.

À Profa. Dra. Livia Paulia e Profa. Dra. Wladiana Matos pelo apoio e disponibilidade em contribuir com o trabalho.

Ao Prof. Dr. André Henrique Barbosa de oliveira e ao seu grupo de pesquisa pela coleta das amostras.

Aos professores participantes da banca de Defesa Ana Paula Silveira Paim e Edivan Carvalho Vieira pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Dr. Ralph Sturgeon da *National Research Council of Canada* (NRC-Ottawa) por fornecer alguns instrumentos importantes para o projeto de pesquisa.

Aos membros do Laboratório de Estudos em Química Aplicada (LEQA): Adenilton, Eduardo, Fabia, Luan, Nandressa, Nilvan, Paulo, Pedro, Renato, Tamyris e Victor. Um agradecimento especial ao Victor pelo apoio, pelas conversas e disponibilidade no desenvolvimento desse trabalho.

Ao laboratório de Análise de Traços (LAT) e ao Laboratório de Análise de Água (LANAGUA) em especial ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento por disponibilizar parte da infraestrutura para a realização do trabalho.

Aos meus pais Nonato e Adriana e aos meus irmãos Jean Carlos e Maria da Paz, pelo apoio, ensinamentos e por entender minha ausência durante todos esses anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à Universidade Federal do Ceará pela oportunidade.

A Deus, por tudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”

Albert Einstein

RESUMO

O derramamento de óleo na costa brasileira em 2019, alcançou mais de 980 praias e aproximadamente 3000 km de extensão do litoral brasileiro, causando impactos negativos ao meio ambiente. O óleo cru pode apresentar uma série de constituintes tóxicos, incluindo metais tóxicos como o Hg. Estudos sobre as características químicas do óleo são importantes para elucidar questões, como a composição e toxicidade. O objetivo desse trabalho foi desenvolver um método de geração termoquímica de vapor para determinar o teor de mercúrio total em amostras de sedimentos contaminadas pelo óleo cru. O desenvolvimento do método teve início com a avaliação das condições experimentais, incluindo separador gás-líquido (GLS), concentração de precursor orgânico, fluxo de amostra, temperatura do reator e vazão de gás carreador. A maior eficiência na geração de espécies voláteis foi alcançada com o uso de ácido fórmico a 20% v v⁻¹, fluxo de amostra de 4,5 mL min⁻¹, temperatura do reator de 140 °C e fluxo de gás carreador de 20 mL min⁻¹. A curva de calibração para o método apresentou coeficiente de correlação maior que 0,99. A exatidão foi confirmada utilizando material de referência certificado (PACS-2), com taxa de recuperação de 93,81%. A precisão apresentou desvio-padrão relativo em cerca de 5%. Considerando as melhores condições das variáveis, foi obtido um limite de detecção de 0,44 µg kg⁻¹. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação do teor total de Hg em amostras de sedimento marinho das regiões atingidas pelo derramamento de óleo. As amostras analisadas apresentaram concentrações de mercúrio na faixa de 0,17 a 0,29 mg kg⁻¹. Portanto, foi possível desenvolver um método analítico simples, rápido, de baixo custo e com uma abordagem ambientalmente correta quando comparado à outros métodos de geração de vapor convencionais.

Palavras-chave: mercúrio; derramamento de óleo; geração termoquímica de vapor; radiação infravermelha.

ABSTRACT

The oil spill in the Brazilian coast in 2019, has reached more than 980 beaches and approximately 3000 km in length of the Brazilian coast, causing negative impacts on the environment. Crude oil can have harmful constituents, including toxic metals how Hg. Studies on the chemical characteristics of the oil are important to elucidate issues such as composition and toxicity. The objective of this work was to develop a thermochemical vapor generation method to determine the total mercury content in sediment samples contaminated by crude oil. The development of the method started with the evaluation of the experimental conditions, including gas-liquid separator (GLS), concentration of formic acid, sample flow, reactor temperature and carrier gas flow. The greatest efficiency in the generation of volatile species was achieved with the use of 20% formic acid v v⁻¹, sample flow of 4.5 mL min⁻¹, reactor temperature of 140 °C and carrier gas flow of 20 mL min⁻¹. The calibration curve for the proposed method a correlation coefficient greater than 0.99. The accuracy was confirmed using certified reference material (PACS-2), with a recovery rate of 93.81%. The precision had a relative standard deviation of around 5%. Considering the best conditions of the variables, a detection limit of 0.44 µg kg⁻¹ was obtained. The developed method was applied to determine the total Hg content in samples of marine sediment from the regions affected by the oil spill. The analyzed samples showed mercury concentrations in the range of 0.17 to 0.29 mg kg⁻¹. Therefore, it was possible to develop a simple, fast, low-cost analytical method with an environmentally friendly approach when compared to other conventional vapor generation methods.

Keywords: mercury; oil spill; thermochemical vapor generation; infrared radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– a) Manchas de óleo na Praia da Sabiaguaba em Fortaleza – Ce, em diferentes áreas. b) rochas; c) areia.....	19
Figura 2	– Publicações relativas ao derramamento de óleo na costa brasileira (2019-2021).....	21
Figura 3	– Espectro da radiação eletromagnética.....	31
Figura 4	– Lâmpada halógena.....	32
Figura 5	– Reator Termoquímico: lâmpada halógena de 500 W e 235 V.....	36
Figura 6	– Separadores Gás-Líquido: a) separador de filme fino (I); (b) separador com frita porosa (II); (c) separador labmade de 15 mL (III); (d) separador labmade de 50 mL (IV).....	38
Figura 7	– a) Sistema instrumental de TVG-CVAAS; b) representação esquemática do sistema TVG acoplado ao AAS.....	40
Figura 8	– Pontos de coleta de sedimentos.....	41
Figura 9	– a) Procedimento de preparo de amostra; b) sistema de refluxo.....	42
Figura 10	– Estudo da variação de temperatura do reator em função do tempo.....	45
Figura 11	– Efeito da vazão de gás de arraste na resposta para solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (II). Condições experimentais: GLS, III; concentração de ácido fórmico, $2\% \text{ v v}^{-1}$; temperatura do reator, $140 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de amostra, $4,5 \text{ mL min}^{-1}$	46
Figura 12	– Efeito da vazão de gás de arraste na resposta para Hg (II) em água e em sedimentos. Condições experimentais: GLS, III; concentração de ácido fórmico, $2\% \text{ v v}^{-1}$; temperatura do reator, $140 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de amostra, $4,5 \text{ mL min}^{-1}$	47
Figura 13	– Avaliação dos modelos de GLS na resposta na resposta para Hg (II) em água e em sedimentos. Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min^{-1} ; $[\text{HCOOH}]$, $2\% \text{ v v}^{-1}$; temperatura do reator, $140 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de amostra, $4,5 \text{ mL min}^{-1}$	48
Figura 14	– Efeito da temperatura do reator na resposta para solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (II). Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min^{-1} ; GLS, III; $[\text{HCOOH}]$, $2\% \text{ v v}^{-1}$; fluxo de amostra, $4,5 \text{ mL min}^{-1}$	51

Figura 15 – Efeito da Concentração de ácido fórmico na resposta para Hg (II) em água e em de sedimento. Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min ⁻¹ ; GLS, I; temperatura do reator, 140 °C; fluxo de amostra, 4,5 mL min ⁻¹	53
Figura 16 – Efeito do fluxo de amostra na resposta para solução de 20 µg L ⁻¹ de Hg (II). Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min ⁻¹ ; GLS, III; [HCOOH], 2% v v ⁻¹ ; temperatura do reator, 140 °C.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros operacionais do AAS para determinação de Hg usando TVG....	39
Tabela 2 – Temperatura na amostra correspondente à variação da temperatura no reator.....	50
Tabela 3 – Melhores condições do sistema TVG-CVAAS.....	56
Tabela 4 – Determinação dos valores de concentração de HgT em CRM, (n=3).....	56
Tabela 5 – Figuras analíticas de mérito para determinação de HgT.....	57
Tabela 6 – Limites de detecção para determinação de Hg utilizando diferentes técnicas.....	58
Tabela 7 – Concentração média de HgT em amostras de sedimentos de praias atingidas pelo derramamento de óleo.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFS	Espectrometria de fluorescência atômica (do inglês “atomic fluorescence spectrometry”)
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CRM	Material de referência certificado (do inglês “certified reference materials”)
CV	Vapor frio (do inglês “Cold Vapor”)
CV-AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (do inglês “cold vapor atomic absorption spectrometry”)
CV-AFS	Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (do inglês “cold vapor atomic fluorescence spectrometry”)
CVG	Geração química de vapor (do inglês “chemical vapor generation”)
CVG-ICP-MS	Do inglês “chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS)”
CVG AFS	Geração química de vapor acoplada a espectrometria de fluorescência atômica (do inglês “chemical vapor generation coupled Atomic Fluorescence Spectrometry”)
DNA	Ácido desoxirribonucleico (do inglês “deoxyribonucleic acid”)
LOD	Limite de detecção (do inglês limit of detection)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês limit of quantification)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (do inglês “gas chromatography coupled with mass spectrometry”)
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês “furnace atomic absorption spectrometry”)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês “flame atomic absorption spectrometry”)
FAO	Organização das Nações Unidas para a alimentação e a agricultura (do inglês “food and agriculture organization of the United Nations”)
FILA	Do inglês “focused infrared lighthwave ashing”
GLS	Separador gás-líquido (do inglês “gas liquid-separator”)
HCL	Lâmpada de cátodo oco (do inglês “hollow-cathode lamp”)
HG	Geração de hidretos (do inglês “hydride generation”)

HG AAS	Geração de hidretos acoplada a espectrometria de absorção atômica (do inglês “hydride generation coupled atomic absorption spectrometry”)
HgT	Mercúrio total
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (do inglês “inductively coupled plasma mass spectrometry”)
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês “inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”)
IR	Radiação infravermelha (do inglês “infrared radiation”)
LMWCA	Ácido carboxílico de baixo peso molecular (do inglês “low molecular weight carboxylic acid”)
LOD	Limite de detecção (do inglês "limit of detection")
LOQ	Limite de quantificação (do inglês "limit of quantification")
NRC	National Research Council Canada
PFA	Perfluoroalcóxi
PVG	Geração fotoquímica de vapor (do inglês “photochemical vapor generation”)
PVG-AFS	Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de fluorescência atômica (do inglês “photochemical vapor generation coupled atomic fluorescence spectrometry ”)
PVG-CVAAS	Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (do inglês “photochemical vapor generation cold vapor atomic absorption spectrometry”)
PVG-GFAAS	Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica com forno grafite (do inglês "photochemical vapor generation furnace atomic absorption spectrometry")
PVG-ICP-MS	Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (do inglês "photochemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry ")
PHAs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês “polycyclic aromatic hydrocarbons”)
RNA	Ácido ribonucleico (do inglês “ribonucleic acid”)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês “relative standard deviation”)

TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio (do inglês “tetramethylammonium hydroxide”)
TVG	Geração termoquímica de vapor (do inglês “thermochemical vapor generation”)
TVG-CVAAS	Geração termoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (do inglês “thermochemical vapor generation cold vapor atomic absorption spectrometry”)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Derramamento de óleo	18
3.2	Mercúrio: ocorrência de toxicidade	21
3.3	Mercúrio em sedimentos	23
3.4	Sistemas de Introdução de amostra	25
3.4.1	<i>Geração química de vapor</i>	26
3.4.2	<i>Sistemas alternativos de Geração de Vapor</i>	28
3.4.3	<i>Geração Termoquímica de Vapor</i>	29
3.5	Radiação Infravermelha	31
3.5.1	<i>Aplicações Analíticas da Radiação Infravermelha</i>	32
3.6	Preparo da Amostra para análise de Mercúrio	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Instrumentação	36
4.1.1	<i>Reator Termoquímico</i>	36
4.1.2	<i>Separadores Gás-Líquido (GLS)</i>	36
4.1.3	<i>Sistema instrumental da Geração Termoquímica de Vapor (TVG)</i>	39
4.2	Reagentes, amostras e soluções	41
4.3	Preparo da amostra para análise por TVG-CVAAS	42
4.4	4.4 Procedimento experimental	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Reator Termoquímico	45
5.2	Avaliação do fluxo de gás de arraste	46
5.3	Avaliação dos tipos de separadores gás-líquido	48
5.4	Efeito da temperatura do reator	50
5.5	Influência da concentração de ácido fórmico	52
5.6	Avaliação do fluxo de amostra	54
5.7	Figuras analíticas de mérito	56

5.8	Aplicação do método de geração de vapor frio de Hg em amostra de Sedimento.....	58
6	CONCLUSÃO.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

No segundo semestre de 2019 ocorreu um grande derramamento de óleo na costa brasileira. Este acidente alcançou aproximadamente 3000 km de extensão ao longo do nordeste e parte do litoral sudeste do Brasil (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Apesar da grande repercussão, muitos fatos ainda não foram elucidados, incluindo a quantidade de petróleo liberada, sua fonte, como ocorreu esse derramamento de óleo e principalmente quais os reais impactos que ele pode causar ao meio ambiente (LOURENÇO *et al.*, 2020).

Derramamentos de óleo podem provocar diversos impactos, incluindo os visíveis (o próprio petróleo) e principalmente os impactos derivados de compostos presentes no petróleo, que são capazes de atingir uma maior extensão e alcançar áreas não atingidas por manchas de óleo (Abessa, 2018). Diversos compostos tóxicos podem estar presentes no petróleo, como metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). O mercúrio é um dos constituintes mais tóxicos do óleo cru e sua concentração pode variar de acordo com a região de origem do petróleo (PEREIRA, 2020).

O mercúrio é um elemento químico não essencial aos seres vivos e ao meio ambiente. Pode ser encontrado em diversas formas, incluindo mercúrio elementar (Hg^0), mercúrio inorgânico (Hg^{2+} , Hg_2^{2+}) e mercúrio orgânico (CH_3Hg^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$). Todas as espécies de mercúrio são tóxicas, bioacumuláveis e não degradáveis na natureza (SAJED *et al.*, 2019). O nível de toxicidade associada a compostos orgânicos de mercúrio é significativamente maior que a toxicidade associada às outras espécies desse elemento (PEREIRA, 2020).

A espécie de mercúrio predominante nos solos e sedimento é o Hg^{2+} . Entretanto pode sofrer reações e formar outras espécies de Hg, incluindo formas orgânicas (metilmercúrio) (PEREIRA, 2020). Nessa perspectiva, torna-se de extrema importância desenvolver ou aprimorar técnicas com ótima sensibilidade para detecção de elementos em níveis traço e ultratraço, visto que as espécies deste elemento são tóxicas mesmo em baixas concentrações. A Geração Química de Vapor (CVG) acoplada a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é frequentemente utilizada para essa finalidade já que possui ótima sensibilidade, especificidade, separação eficiente da matriz e alta eficiência de introdução de amostra (>95%), enquanto técnicas espectrométricas que utilizam nebulização pneumática possuem menos que 5% de eficiência e, portanto, limites de quantificação mais elevados (WU *et al.*, 2012).

Apesar das vantagens mencionadas, a CVG também possui algumas limitações como reagentes instáveis, geração de resíduos tóxicos, elevado custo de reagentes e não segue os preceitos da química verde. Alternativamente, novos sistemas de geração de vapor foram

desenvolvidos ao longo dos anos, impulsionados pelas limitações apresentadas pela CVG. Geração Fotoquímica de Vapor, Geração Eletroquímica de Vapor e Geração Termoquímica de Vapor são algumas dessas novas técnicas desenvolvidas para contornar as desvantagens oferecidas pela CVG (ZOU *et al.*, 2019).

A geração termoquímica de vapor é uma técnica simples, além de ser bastante atrativa do ponto de vista da química verde. Entretanto, possui um número reduzido de estudos a respeito desse tema. Ribeiro *et al.* (2007) reportaram a eficiência térmica para redução de mercúrio em meio ácido fórmico, utilizando como fonte de aquecimento um banho ultrassônico aquecido a 70 °C e tempo mínimo de aquecimento de 60 s. Wu *et al.* (2012) desenvolveram um sistema de geração termoquímica de vapor de Hg, induzido por radiação micro-ondas, cuja máxima eficiência foi alcançada à 100 °C e tempo de irradiação de 60 s. Sturgeon e Luong (2013) mostraram a eficiência da TVG, empregando um sistema aquecido em banho de óleo a 87,5 °C e tempo mínimo de 8 minutos de aquecimento para reduzir o mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) e 50 min para reduzir o metilmercúrio (CH_3Hg^+).

A radiação infravermelha representa uma fonte de aquecimento eficiente, além de ser facilmente adquirida em formato adequado ao uso e manuseio, sendo, portanto, uma promissora opção na geração termoquímica de vapor de Hg. Esse tipo de radiação não possui energia suficiente para romper ligações químicas, mas promove rápido aquecimento através do aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas. Dessa forma, neste trabalho, o estudo da potencialidade da radiação infravermelha na geração de espécies voláteis de mercúrio foi realizado, com o objetivo de desenvolver um método analítico para Geração Termoquímica de Vapor acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (TVG-CVAAS), para determinação de mercúrio em amostras de sedimentos de praias do Ceará, atingidas pelo derramamento de óleo de 2019.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método analítico para a determinação de mercúrio por geração termoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica por vapor frio (TVG-CVAAS) e aplicar em amostras de sedimento marinho.

2.1 Objetivos específicos

- Confeccionar um sistema de geração termoquímica de vapor e acoplar ao espectrômetro de absorção atômica;
- Avaliar a potencialidade da radiação infravermelha na geração de espécies voláteis de mercúrio inorgânico (iHg).
- Investigar variáveis experimentais (concentração de ácido fórmico, fluxo de amostra, temperatura do reator e vazão de gás de arraste) que influenciam na redução de Hg empregando radiação infravermelha, no sistema de geração termoquímica de vapor;
- Estudar a eficiência de separadores gás-líquido na separação da espécie volátil de Hg, da fase líquida da amostra;
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido utilizando material de referência certificado;
- Avaliar a eficiência do método através da determinação de figuras analíticas de mérito;
- Aplicar o método TVG-CVAAS para determinar o teor de HgT em amostras de sedimento marinho das praias do Ceará atingidas pelas manchas de óleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Derramamento de óleo

A produção de petróleo abrange um conjunto de etapas consecutivas como exploração, transporte, refino, armazenamento e distribuição. Ao longo dessas etapas podem ocorrer vazamentos de óleo através de acidentes em refinarias, plataformas, ou durante a limpeza de tanques de navios petroleiros entre outros, causando grandes impactos no meio ambiente. Os grandes acidentes relacionados à derramamentos de óleo foram reduzidos significativamente nos últimos anos com o avanço de novas tecnologias. Entretanto eventos de derramamentos de óleo ainda ocorrem com muita frequência, alguns em menor extensão e outros causando grandes impactos como o ocorrido recentemente no Brasil (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Em agosto de 2019, toneladas de petróleo bruto, espalhadas por correntes marítimas, atingiram o litoral do nordeste e parte do litoral sudeste, causando o maior desastre ambiental na costa brasileira (LOURENÇO *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020). Não há informações se houve apenas um evento ou se ocorreram uma série de fatos que culminaram nesse desastre de grande magnitude. Após mais de um ano dessa ocorrência, ainda não foram elucidadas algumas questões como a fonte, onde e como ocorreu esse derramamento (LOURENÇO *et al.*, 2020). Além disso, esse óleo apresenta densidade maior que a da água e, portanto, a quantidade de óleo remanescente no fundo do mar provavelmente permanecerá desconhecida (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Esse derramamento de óleo alcançou mais de 980 praias e aproximadamente 3000 km de extensão do litoral brasileiro, incluindo áreas marinhas protegidas e ecossistemas ameaçados, como manguezais, recifes de corais, estuários e praias arenosas (Figura 1) (MAGRIS; GIARRIZZO, 2020; SISSINI *et al.*, 2020). Foram removidas mais de 5000 toneladas de resíduos oleosos das áreas afetadas pelo derramamento, mas ainda há pequenas bolas semelhantes a alcatrão encalhadas em várias praias e isso pode persistir por anos (BRUM *et al.*, 2020; LOURENÇO *et al.*, 2020).

Figura 1 – a) Manchas de óleo na Praia da Sabiaguaba em Fortaleza – Ce, em diferentes áreas. b) rochas; c) areia.



Fonte: próprio autor.

Os impactos causados por este derramamento são inúmeros e de grande abrangência, incluindo impactos ambientais, sociais e econômicos. De acordo com Soares *et al.* (2020), manchas de óleo atingiram espécies ameaçadas, vulneráveis e migratórias como invertebrados marinhos, peixes, pássaros e tartarugas marinhas, aumentando o potencial de bioacumulação e problemas sociais e econômicos. Os principais setores afetados foram o turismo, atividades pesqueiras e extrativistas em comunidades vulneráveis no Nordeste do Brasil. Segundo Magris e Giarrizzo (2020) aproximadamente 870 mil pessoas, que trabalhavam com pesca artesanal e turismo local, foram afetadas pelo derramamento de óleo.

Apesar dos efeitos adversos imediatos causados por esse derramamento, é provável que muitos efeitos negativos ainda persistam durante anos, tendo em vista que a contaminação de águas, sedimentos e frutos do mar podem ocasionar em problemas futuros na saúde de pessoas e animais. Os impactos podem ser leves, moderados e severos, dependendo da forma e intensidade de exposição à áreas contaminadas (COSTA, 2018; SOARES *et al.*, 2020). De acordo com Abessa (2018), os impactos derivados de compostos presentes em petróleo são capazes de atingir uma grande extensão e alcançar áreas não afetadas por manchas de óleo. Normalmente estão presentes no petróleo uma variedade de compostos perigosos como os elementos potencialmente tóxicos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). (PEREIRA, 2019).

A presença de elementos traço no óleo o torna extremamente perigoso para a saúde e para o meio ambiente. Os metais potencialmente tóxicos são nocivos para os seres humanos, principalmente, pela grande capacidade de causar disfunções de múltiplos órgãos, mesmo em baixos níveis de contaminação (TCHOUNWOU *et al.*, 2012; THOMAS *et al.*, 2021). Estudos recentes realizados por Thomas e colaboradores (2021), mostraram que exposição crônica à água contaminada com petróleo bruto pode causar disfunção hepática e renal, com elevado risco de desenvolver hepatite e doenças renais.

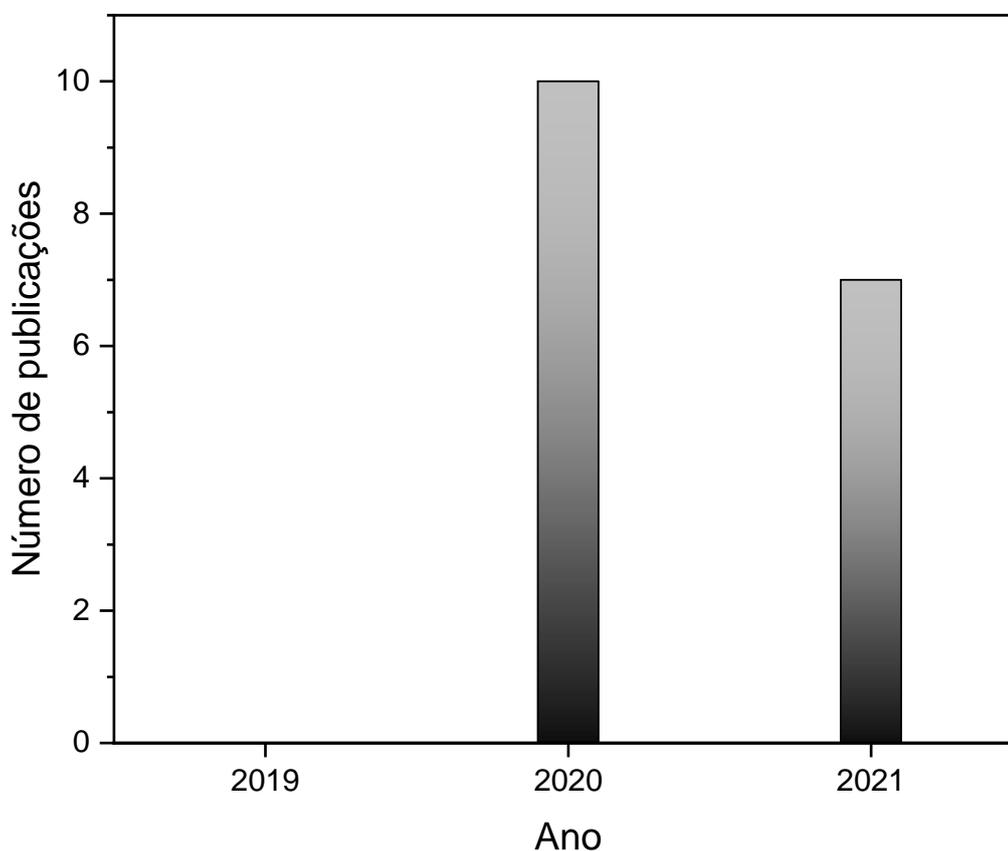
O mercúrio é um dos elementos traço encontrado frequentemente no óleo em concentrações que variam de acordo com as características da região de origem geológica do petróleo (PEREIRA, 2019). Esse metal possui alta capacidade de bioacumulação e pode causar inúmeros danos aos organismos vivos, incluindo efeitos neurotóxicos (LIU *et al.*, 2019). Em um estudo realizado por Perrot e colaboradores (2019) em peixes do Golfo do México, após o derramamento de óleo na plataforma Deepwater Horizon, mostraram níveis de mercúrio elevados e muitos dos peixes das áreas próximas ao local do derramamento, apresentaram concentrações críticas de Hg (acima dos níveis de segurança para o consumo diário). No entanto, as amostras de peixes coletadas em áreas menos afetadas pela explosão, apresentaram concentrações menores de mercúrio.

Apesar da grande repercussão do derramamento na costa brasileira, são poucos os estudos realizados acerca desse desastre, e principalmente estudos voltados para a determinação dos componentes químicos presente no óleo. Lourenço e colaboradores (2020), mostraram que o óleo sofreu pouca ação de intemperismo e detectaram a presença de hidrocarbonetos leves. Em um estudo realizado por Araújo *et al.*, (2021) em amostras de água coletadas ao longo de 430 km do litoral do Nordeste brasileiro, foi detectado a presença de compostos relacionados ao petróleo, especialmente compostos do tipo naftaleno. Magris e Giarrizzo (2020) descreveram uma avaliação preliminar do impacto causado pelas manchas de óleo. Os autores avaliaram quais espécies ameaçadas na zona costeira podem ter sido impactadas e a magnitude dos impactos nas atividades socioeconômicas (pesca e turismo).

Foi realizado um levantamento bibliográfico, utilizando a plataforma scopus e as palavras-chave “*oil spill*” e “*brazilian coast*” observou-se que foram publicados um total de 17 artigos sobre esse desastre ambiental (Figura 2). Desse total de artigos publicados, nenhum aplicou metodologias para determinação de elementos potencialmente tóxicos como o mercúrio. Nesse cenário é importante o desenvolvimento de estudos para a determinação de Hg em áreas atingidas pelo derramamento de óleo, tendo em vista a incidência elevada desse metal

em compostos de petróleo, aliada aos efeitos nocivos que este elemento pode causar aos seres humanos e ao meio ambiente, mesmo em níveis traço de contaminação.

Figura 2 – Publicações relativas ao derramamento de óleo na costa brasileira (2019-2021).



Fonte: próprio autor.

3.2 Mercúrio: ocorrência e toxicidade

O Mercúrio é um poluente global que circula no meio ambiente por diversas vias, incluindo ar, água, sedimentos, solo e organismos (HASSAN *et al.*, 2019). Apesar dos inúmeros estudos reafirmando os efeitos nocivos do mercúrio, a contaminação por este elemento ainda é um problema mundial, tendo em vista ao transporte de longo alcance deste poluente persistente em vários compartimentos ambientais (GOVINDASAMY *et al.*, 2020).

Exposições às várias espécies de mercúrio podem causar danos irreversíveis aos organismos, incluindo inativação enzimática, estresse oxidativo, danos nas membranas celulares, destruição de cadeias de DNA e RNA, doenças respiratórias e renais, disfunções do sistema nervoso com problemas de memória e atraso no desenvolvimento de crianças expostas,

ou problemas no desenvolvimento do feto (MATIO *et al.*, 2019; LAVOIE *et al.*, 2015; BONSIGNORE *et al.*, 2020).

A toxicidade do mercúrio depende de vários fatores incluindo forma química, quantidade disponível, frequência de exposição, via de contaminação e as características do ambiente (KIM, 2016; PARK, 2012). As principais formas químicas de mercúrio presentes no ambiente são: elementar ou metálica (Hg^0), inorgânica (Hg^{2+} , Hg_2^{2+}) e orgânica (CH_3Hg^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$). Todas as espécies de Hg possuem toxicidade elevada e podem afetar negativamente a saúde dos seres humanos e dos animais (GOVINDASAMY *et al.*, 2020).

Cada espécie de mercúrio possui um perfil toxicológico característico e difere, principalmente, nos mecanismos de transporte, absorção e danos no organismo. O mercúrio elementar (Hg^0) está presente no ar, devido sua alta volatilidade e a principal forma de contaminação aos seres vivos é através das vias respiratórias, com taxa de absorção nos pulmões acima de 80%. Já o mercúrio inorgânico é encontrado na crosta terrestre e nos oceanos, além de estar adsorvido em partículas em suspensão e pode se acumular em solos e sedimentos (COULIBALY *et al.* 2016; PARK, 2012). Segundo Chan (2011) a principal via de absorção do mercúrio inorgânico é através da pele via epiderme, glândulas sudoríparas, sebáceas e folículos capilares, mas com taxas de absorção relativamente baixas. Em ambientes anaeróbicos e aquáticos o Hg^{2+} pode sofrer processo de metilação e transformar-se em metilmercúrio, a espécie de mercúrio mais tóxica para a saúde humana e meio ambiente (PARK; ZHENG, 2012; CHAN, 2011).

O metilmercúrio (CH_3Hg^+) é considerado a forma mais perigosa do mercúrio por se tratar de um agente neurotóxico e com alta capacidade de absorção no organismo (LIU *et al.*, 2019). A absorção dessa espécie no trato gastrointestinal é elevada, com taxas acima de 90%, podendo chegar a 100% (EVANS *et al.*, 2016). O metilmercúrio pode se ligar ao grupo -SH do aminoácido cisteína e formar o complexo metilmercúrio-cisteína, o qual mimetiza com o aminoácido metionina e atravessa facilmente a barreira hematoencefálica (estrutura altamente seletiva que protege o sistema nervoso central contra agentes tóxicos) e a barreira placentária causando danos severos aos organismos (AJSUVAKOVA *et al.*, 2020; MICARONI *et al.*, 2000).

O mercúrio ocorre naturalmente como um mineral e é distribuído por todo o meio ambiente através de processos naturais tais como: intemperismo de rochas, desgaseificação da crosta terrestre, erupções vulcânicas e queima de biomassa. No entanto uma proporção considerável das emissões de mercúrio é atribuída a atividades antrópicas incluindo indústrias, mineração, aplicações em dispositivos eletrônicos, produção de cimentos e refino de petróleo

que juntas emitem grandes quantidades de Hg para a atmosfera (O'CONNOR *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2021). As emissões globais de mercúrio somam-se 11000 toneladas por ano e estima-se que 80% são emitidas por atividades humanas (fontes antropogênicas), que são as principais fontes causadoras de acidentes envolvendo esse metal (YANG *et al.*, 2020).

Um dos eventos mais conhecidos de contaminação por mercúrio ocorreu no Japão em 1930, na Baía de Minamata. Uma indústria de polímeros despejou toneladas de mercúrio nas águas dessa Baía, contaminando a fauna aquática dessa região e conseqüentemente grande parte da população foi intoxicada, já que a alimentação era composta por peixes e outros animais dessa baía. As primeiras mortes só ocorreram após dez anos de exposição e continuaram ao longo de décadas totalizando 1800 óbitos e mais de 3000 casos de contaminação (MEYER *et al.*, 2016; BISINOTI; JARDIM, 2004).

Um caso mais recente, envolvendo contaminação por metais, foi o rompimento da barragem Córrego do Feijão, ocorrido em janeiro de 2019 na cidade de Brumadinho (Minas Gerais, Brasil). O rompimento dessa barragem despejou toneladas de rejeitos, contaminados com elementos tóxicos, que alcançaram o rio Paraopeba. Após esse desastre, os níveis de muitos metais aumentaram consideravelmente, oferecendo riscos à saúde humana e aos animais. O mercúrio foi um dos metais que apresentou alto nível de concentração, 21 vezes acima do limite permitido e, conseqüentemente, pode causar impactos negativos imediatos ou ao longo dos anos, proporcional ao nível de exposição (BARCELLOS *et al.*, 2019; THOMPSON *et al.*, 2019).

3.3 Mercúrio em sedimentos

As espécies de mercúrio apresentam características diferenciadas como solubilidade, reatividade e toxicidade e, portanto, reagem de formas diferentes no meio ambiente. Esse comportamento diferenciado torna o mercúrio presente em diversos tipos de ambientes e organismos e sob formas químicas variadas. As principais vias de transporte do mercúrio são: água, ar, cadeia alimentar e, normalmente o ponto final são os sedimentos, onde as espécies de Hg tendem a se acumular (COULIBALY *et al.*, 2016; HASSAN *et al.*, 2019).

Os sedimentos são considerados como um reservatório de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que são capazes de adsorver e acumular diversos compostos do ambiente, desempenhando um papel significativo no transporte e armazenamento de contaminantes potencialmente tóxicos. Esses processos de adsorção atenuam a mobilidade dos contaminantes, uma vez que, ao atingirem os sedimentos vários processos deposicionais podem

ocorrer (BAUDO, 1990; ZHANG, *et al.*, 2014). Metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) estão entre os compostos tóxicos mais detectados nos sedimentos, por serem contaminantes persistentes (AHMED *et al.*, 2017).

O comportamento do mercúrio em sedimentos e solos depende diretamente das características da matriz e das condições ambientais. Variações nas propriedades químicas e físicas, podem promover a liberação ou transformação em espécies potencialmente nocivas para os seres vivos e meio ambiente, tornando os sedimentos fonte secundária de contaminação (FRAIESE *et al.*, 2020).

As espécies de mercúrio predominantes no solo e sedimentos são as formas inorgânicas, principalmente Hg^{2+} . Eventualmente espécies orgânicas como o metilmercúrio (CH_3Hg^+) podem ser formadas por ação de bactérias que promovem reações de metilação com o Hg (II). Uma vez formado nos sedimentos, o metilmercúrio pode ser mobilizado, adentrar em águas subjacentes e posteriormente bioacumular em organismos marinhos (COULIBALY *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2019). A capacidade de atuar como filtro ou dispersante de contaminantes que podem atingir corpos d'água e ser introduzido na cadeia alimentar, torna o solo e sedimentos uma fonte de contaminação com potencial risco à saúde e à qualidade ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2016). Nesse contexto, é necessário o desenvolvimento de métodos sensíveis para a determinação de Hg em sedimentos, considerando os perigos oferecidos por este metal mesmo em níveis baixos de contaminação.

A legislação americana, United States Environmental Protection Agency (US EPA 2003), considera um limite máximo de $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimento não poluído. Enquanto legislação canadense estabelece um limite máximo de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Já a legislação brasileira (Resolução CONAMA nº 454 de 01 de novembro de 2012), se baseia na legislação norte americana e canadense e estabelece dois níveis de concentração de Hg que devem ser adotados como critérios de qualidade para sedimentos. O nível 1 representa a concentração máxima com baixa probabilidade efeitos adversos à biota e o Nível 2 representa a concentração mínima que oferece grande probabilidade de efeito adverso à biota. Para sedimentos de água doce, os níveis 1 e 2 são $0,17$ e $0,486 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, e em sedimentos de águas salobras e salinas são, esses níveis são $0,3$ e $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, para os níveis 1 e 2, respectivamente.

Rezende e colaboradores (2011) determinaram o teor de mercúrio em amostras de sedimento da bacia do Rio São Francisco (Minas Gerais, Brasil) empregando a técnica de Geração de Hidretos Acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (HG-AAS). Dentre as amostras analisadas, 14% excederam a concentração máxima estabelecida pela Resolução

CONAMA 344/2004 para o nível 1. Os autores ainda realizaram especificação de Mercúrio e notaram a presença apenas da espécie inorgânica (Hg^{2+}) nas amostras.

3.4 Sistemas de Introdução de amostra

Há uma variedade de técnicas espectrométricas para determinação de mercúrio em amostras com teores diversificados desse analito. A escolha da técnica analítica depende do nível de contaminação por mercúrio e da natureza da amostra. Normalmente o teor de mercúrio encontrado em amostras ambientais ou outros tipos de amostras é baixo, porém ainda representa um risco a saúde humana e ao meio ambiente. Nesse contexto são necessárias o emprego de técnicas com alta sensibilidade para determinação de Hg (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

As principais técnicas espectrometrias para análise de elementos traço são: Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente ICP-MS) e Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS). Essas técnicas, com exceção da GFAAS, possuem sistema de introdução de amostra formado por nebulizadores pneumáticos, cuja eficiência é extremamente baixa (<5%) (GIERSZ; BARTOSIAK; JANKOWSKI, 2017; (VIANA; MENEGÁRIO; FOSTIER, 2021).

O sistema de introdução de amostra possui a função de transportar o analito para o sistema de detecção do equipamento. A nebulização pneumática é constituída por nebulizadores que transformam a amostra líquida em um aerossol composto por gotículas de líquido dispersas em um gás e por uma câmara de nebulização, cuja função é selecionar a fração de aerossol que chega ao atomizador. Normalmente a fração selecionada é menor que 5% e a amostra remanescente que se condensa no interior da câmara de nebulização é descartada (ROMANOVSKIY *et al.*, 2018; OLESIK *et al.*, 2021).

A etapa introdução de amostras por nebulização pneumática é o fator limitante da sensibilidade das técnicas espectrométricas, com exceção do GF AAS cuja amostra não é introduzida por nebulizadores. Essa limitação é atribuída a baixa eficiência de introdução de amostra, o que a torna menos sensível. Apenas frações menores que 5% do aerossol formado entra no sistema de atomização, uma vez que frações maiores podem diminuir a temperatura da chama ou plasma. Alternativamente novos sistemas de introdução de amostra têm sido desenvolvidos com o objetivo de superar essa limitação dos métodos convencionais e aumentar

a sensibilidade dessas técnicas (MORA *et al.*, 2003; OLESIK *et al.*, 2021; ROMANOVSKIY *et al.*, 2018).

3.4.1 Geração química de vapor

Os estudos para desenvolvimento de técnicas de introdução de amostra na forma de vapor, surgiram da necessidade de suprir a baixa eficiência oferecida por nebulizadores pneumáticos. As técnicas de geração de vapor consistem em transformar o analito em uma espécie volátil e transportá-la para o instrumento de medição. Uma das primeiras técnicas desenvolvidas foi a Geração Química de Vapor (CVG) na qual são empregados fortes agentes redutores como o NaBH_4 e o SnCl_2 para transformar o analito em um composto volátil (TAI; JIANG; SAHAYAM, 2016).

A Geração Química de Vapor (CVG) é uma técnica analítica de introdução de amostra, na forma de vapor, muito eficiente. Essa técnica é amplamente utilizada acoplada a técnicas espectrométricas e baseia-se na conversão do analito aquoso em espécies voláteis, que são separadas da matriz da amostra antes de alcançar o sistema de atomização (D'ULIVO, 2019). Nessa técnica de geração de vapor, o analito é vaporizado na forma molecular ou atômica através de uma reação química à temperatura ambiente e posteriormente transportado para o atomizador ou para a célula de absorção, através de um gás inerte também chamado de gás carreador (argônio ou nitrogênio) (TAKASE *et al.*, 2002).

Geração de Hidretos e Vapor frio são as técnicas mais importantes da geração química de vapor. A geração de hidreto se baseia em uma reação química utilizando fortes agentes redutores (NaBH_4 e SnCl_2) para formar hidretos voláteis. Dos 118 elementos existentes atualmente, apenas dez são convertidos em hidretos voláteis: Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Hg e Cd (LIU *et al.*, 2013; D'ULIVO, 2019).

Durante muito tempo o mecanismo proposto para geração de hidretos sugeria que a espécie responsável pela redução/derivatização era o hidrogênio atômico, o qual seria formado durante a hidrólise ácida do borohidreto (THB) (ROBBINS E CARUSO, 1979). Entretanto, recentemente foram demonstrados experimentalmente que a formação de hidrogênio atômico não é favorecida durante as reações utilizadas na CVG e que as espécies redutoras ativas na formação dos hidretos voláteis são intermediários hidroboranos (D'ULIVO; MESTER; STURGEON, 2005; D'ULIVO *et al.*, 2011).

Nesse mecanismo o hidrogênio que forma o hidreto vem do hidrogênio ligado diretamente ao boro e não de um hidrogênio radicalar, como era aceito até então. O borohidreto

em meio acidificado forma diversos produtos e espécies intermediárias denominadas hidrobóranos, os quais reagem com o analito formando o hidreto volátil. As equações 1 e 2 mostram as reações de formação dos intermediários e de geração do hidreto, respectivamente (D'ULIVO *et al.*, 2011; D'ULIVO *et al.*, 2010).



A técnica de vapor frio também se baseia em reações químicas a temperatura ambiente, na presença de agentes redutores como o SnCl_2 ou o NaBH_4 e em meio ácido, que são capazes de reduzir o Hg à sua forma volátil (Hg^0). Diferentemente da geração de hidretos, a técnica de vapor frio não necessita do uso de chamas ou aquecimentos eletrotérmicos como atomizadores, uma vez que o analito é separado da matriz na forma de átomos livres no estado gasoso e, portanto, já se encontra na forma atomizada. Os átomos de Hg no estado gasoso são transportados para o sistema de detecção do espectrômetro, através de um gás carreador inerte (FROIS *et al.*, 2020; BEATY; KERBER, 2002).

As principais vantagens da geração química de vapor são: separação prévia do analito da matriz, reduzindo ou eliminando completamente interferências espectrais no sinal analítico; alta eficiência no transporte do analito do reator para a célula de absorção, o que contribui significativamente para uma melhor sensibilidade podendo alcançar limites de detecção 100 vezes menor que os obtidos com sistemas de introdução de amostras convencionais; condições mais brandas de atomização e no caso do Hg são dispensados atomizadores (YIN, Y.; LIU, J.; JIANG, 2011; FROIS *et al.*, 2020) e pode ser acoplada com diversas técnicas espectrométricas como AAS (SOUZA, *et al.*, 2020), AFS (SILVA *et al.*, 2019), ICP-OES (PROCH; NIEDZIELSKI, 2020) e ICP-MS (DENMARK *et al.*, 2018).

Apesar das vantagens oferecidas pela geração química de vapor (CVG), há uma série de desvantagens que tornam o uso dessa técnica menos atrativo. Reagentes instáveis, de alto custo e geradores de resíduos tóxicos representam uma das principais limitações tanto para o analista como para o meio ambiente. Outra desvantagem consiste na presença de metais de transição no meio reacional que normalmente interferem na sensibilidade de detecção e na reprodutibilidade, ocasionando erros na análise (CHEN *et al.*, 2020; GAO *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2018; ZOU *et al.*, 2019).

3.4.2 Sistemas alternativos de Geração de Vapor

Alternativamente, novas técnicas de introdução de amostras na forma de vapor, foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar a sensibilidade das técnicas espectrométricas e ao mesmo tempo substituir ou reduzir o uso de reagentes químicos instáveis como o NaBH_4 e o SnCl_2 (ZOU *et al.*, 2019). As principais técnicas desenvolvidas foram Geração Eletroquímica de Vapor (JIANG *et al.*, 2010), Geração Sonoquímica de Vapor (GIL; LAVILLA; BENDICHO, 2006), Geração Fotoquímica de Vapor (SILVA; NOBRE; LOPES, 2020) e Geração Termoquímica de Vapor (CHEN *et al.*, 2020; STURGEON; LUONG, 2013).

Na geração eletroquímica de vapor não há necessidade do uso de agentes redutores como o NaBH_4 , uma vez que o hidreto é gerado no catodo da célula eletrolítica e, simultaneamente, a água é oxidada no compartimento anódico. Já as demais técnicas de geração de vapor utilizam ácidos orgânicos de baixo peso molecular (LMWCA), e uma fonte de energia (reator), capaz de promover a formação de radicais a partir desses ácidos. Em seguida, pelas características e capacidade reativa dos radicais formados ocorre a formação das espécies voláteis que serão conduzidas ao sistema de atomização. Do ponto de vista da química verde, essas novas técnicas são particularmente mais atrativas, já que geram resíduos menos tóxicos ao meio ambiente. Além disso, dispensam a necessidade de uso de reagentes instáveis, sendo de fácil manuseio e implementação (GAO; RUI; LU, 2013).

As técnicas de geração de vapor frio como geração fotoquímica e sonoquímica de vapor são amplamente empregadas atualmente, como alternativas menos agressivas ao meio ambiente e possuem alta sensibilidade em relação aos métodos espectrométricos que utilizam nebulização pneumática como forma de introdução de amostra. No entanto, os possíveis mecanismos de reação ainda estão em estágio de discussão devido à complexibilidade dessas reações. Para a PVG e outras técnicas, o ácido fórmico ou outro ácido de baixo peso molecular são utilizados para produzir radicais redutores como H e CO, os quais são capazes de reduzir o mercúrio à sua forma volátil (Hg^0) (WU, *et al.*, 2012).

Dentre os sistemas alternativos de introdução de amostra na forma de vapor, o PVG é o mais explorado e, portanto, o que possui mecanismos de formação da espécie volátil em fase avançada de discussão, comparado aos demais. Apesar de suas vantagens, o PVG tem baixa eficiência na presença de ácidos inorgânicos, frequentemente utilizados no processo de preparo e conservação de amostras (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 e H_3PO_4) (HOU *et al.*, 2012; STURGEON, LUONG, 2013). Essa desvantagem implica em dificuldade de preparo de amostra compatível com o sistema (PVG), o que requer preparos diferenciados sem a presença desses ácidos,

principalmente o HNO₃, que é empregado com frequência para decomposição da matéria orgânica em amostras (QUADROS *et al.*, 2014).

3.4.3 Geração Termoquímica de Vapor

A Geração Termoquímica de Vapor (TVG) é um dos sistemas de introdução de amostra mais recentes, cujos mecanismos de geração de vapor ainda não foram elucidados. A TVG, quando acoplada a técnicas espectrométricas, oferece uma tecnologia simples, econômica e que pode ser bastante sensível para a determinação de mercúrio. Essa técnica baseia-se na geração de espécies voláteis de Hg a partir de um reator termoquímico (uma fonte térmica) e um ácido orgânico de baixo peso molecular (WU *et al.*, 2012).

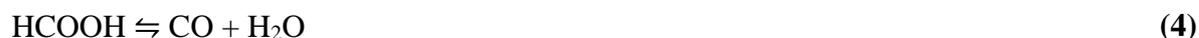
A TVG possui as principais vantagens da CVG, incluindo: possibilidade de hifenação com diversas técnicas espectrométricas; separação do analito da matriz, diminuindo ou eliminando interferências espectrais; emprego de reagentes estáveis, de baixo custo como ácido fórmico e acético e geradores de menos resíduos perigosos, o que se torna atrativo na perspectiva da química verde. Além disso, a geração termoquímica de vapor possui a vantagem do uso de ácidos inorgânicos, como o HNO₃, para o preparo de amostras, visto que isso é uma limitação da geração fotoquímica de vapor. Essas e outras vantagens fornecem um ótimo custo-benefício à técnica de vapor frio (WU *et al.*, 2012; STURGEON; LUONG, 2013).

Os mecanismos envolvidos na geração do vapor contendo as espécies voláteis ainda são desconhecidos, ou estão em fase inicial de discussão (WU *et al.*, 2012). De acordo com Sturgeon e Luong (2013), a geração termoquímica de vapor pode ser uma técnica promissora, já que a termólise do ácido fórmico pode formar radicais idênticos aos produzidos pela fotólise UV, que são capazes de reduzir o mercúrio em sua forma volátil (Hg⁰) (Equação 3). Esses radicais são intermediários da reação de termólise do ácido (Equação 4) e, portanto, a geração termoquímica de vapor para o mercúrio pode ser realizada sob ótimas condições dos parâmetros que influenciam no sistema de geração da espécie volátil de Hg por TVG-CVAAS (WU *et al.*, 2012).



Estudos prévios realizados por Hsu *et al.* (1992) e Yasaka *et al.* (2010) reportaram que a decomposição termoquímica do ácido fórmico é reversível e pode ser facilmente realizada

em meio aquoso sob aquecimento, podendo ocorrer por duas vias principais: desidratação e descarboxilação, como mostrado nas Equações 4 e 5.



Estudos realizados por Akiya e Savage (1998) sobre a decomposição térmica do ácido fórmico, mostraram que a presença de água no meio reacional reduz a energia de ativação para ambas as vias de decomposição do ácido fórmico, mas a descarboxilação é consideravelmente mais favorável do que a desidratação. A redução das barreiras de ativação das reações de decomposição, indica que a água atua como um catalisador tanto para desidratação quanto para descarboxilação.

Ribeiro *et al.* (2007) demonstraram que a eficiência de geração de vapor de Hg, aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Os autores utilizaram um sistema aquecido em banho ultrassônico e observaram que a redução do mercúrio é insuficiente em temperaturas inferiores a 70 °C, o que pode estar relacionado a taxa de redução e/ou a solubilidade do vapor de mercúrio na fase líquida da amostra. Nesse estudo o melhor desempenho do sistema foi alcançado utilizando ácido fórmico como precursor orgânico, temperatura de 70 °C e um tempo mínimo de reação de 60 s. A eficiência desse sistema foi aproximadamente 60% maior, comparado ao método convencional de Geração Química de Vapor empregando o agente redutor SnCl₂.

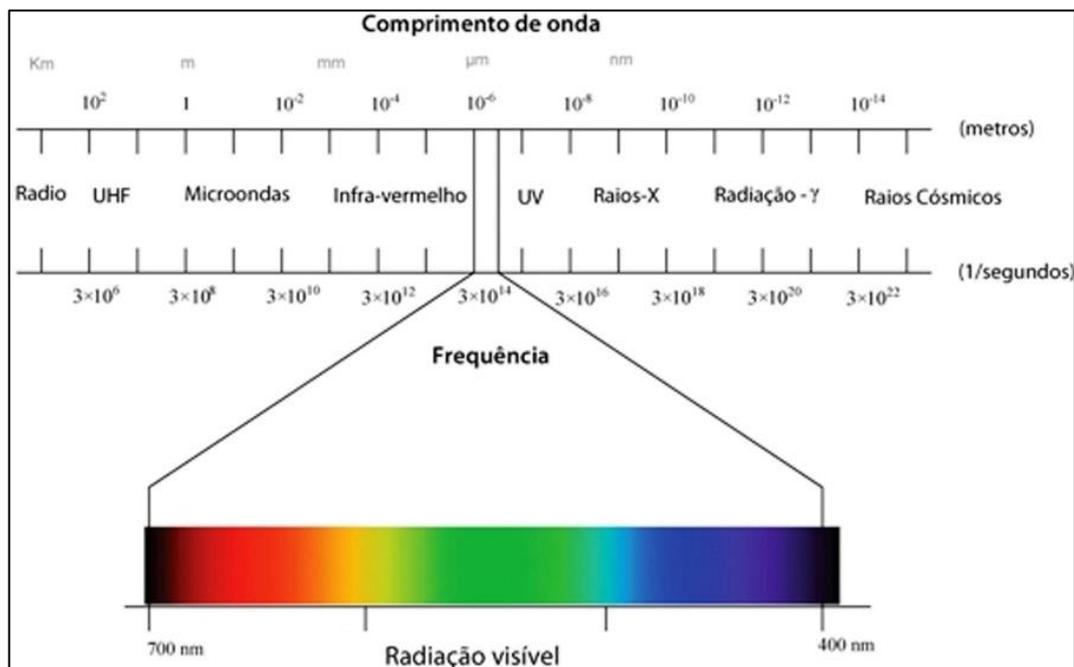
Sturgeon e Luong (2013) obtiveram alta eficiência de geração de vapor de mercúrio utilizando um sistema aquecido à 87,5 °C em banho de óleo e meio de ácido fórmico. Foram necessários 8 min de aquecimento para reduzir o mercúrio inorgânico (Hg²⁺) e 50 min para redução eficiente do mercúrio orgânico (MeHg). Wu *et al.* (2012) avaliaram a eficiência da radiação micro-ondas como fonte de calor para promover a termólise do ácido de baixo peso molecular. A melhor eficiência de geração de vapor foi obtida em meio ácido, temperatura máxima de 100 °C bem como tempo mínimo de exposição à radiação de 60 s.

3.5 Radiação Infravermelha

A radiação infravermelha é uma alternativa de aquecimento eficiente, simples e de baixo custo. A radiação infravermelha é uma radiação não ionizante que possui energia da ordem de 0,0012 a 1,5580 eV e, portanto, não é suficiente para quebrar as ligações químicas de moléculas. No entanto esse tipo de radiação provoca o aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas, promovendo aquecimento e propagação do calor gerado (SKOOG, 1998).

A radiação infravermelha corresponde à região no espectro eletromagnético entre a luz visível (logo após a luz vermelha, de onde vem o nome) e a radiação micro-ondas, compreendendo a faixa de comprimento de onda de 1 mm a 770 nm, sendo subdividida em três regiões: infravermelho próximo (770 – 250 nm), infravermelho médio (2,0 – 50 μm) e infravermelho distante (50 – 1000 μm) como mostra a Figura 3 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2013; LEE, 2021).

Figura 3 – Espectro da radiação eletromagnética.

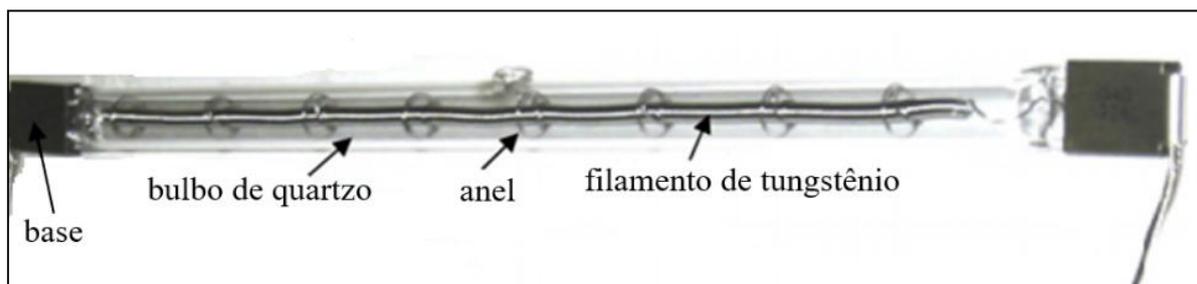


Fonte: (LOGERAIS; BOUTEVILLE, 2010).

Lâmpadas halógenas (Figura 4) são fontes desse tipo de radiação com cerca de 90% de emissão na faixa do infravermelho, através de um filamento de tungstênio que fica situado em um bulbo de quartzo preenchido com um gás e um halogênio (iodo ou bromo) em quantidade controlada. Na temperatura de operação há evaporação de tungstênio e migração

para as áreas menos quente da parede do bulbo, onde antes de poder se depositar, ele se combina com o halogênio para formar um haleto de tungstênio. Este haleto circula pelo bulbo e ao se aproximar do filamento se dissocia e deposita o tungstênio de volta no filamento (LOGERAIS; BOUTEVILLE, 2010; LEE, 2021).

Figura 4 – Lâmpada halógena.



Fonte: (LOGERAIS; BOUTEVILLE, 2010).

A energia térmica pode ser transferida aos objetos aquecidos através de três modos distintos: condução, convecção e radiação. O aquecimento por radiação infravermelha emprega o princípio de aquecimento radiante, que consiste na transferência de calor envolvendo ondas eletromagnéticas. Esse tipo de aquecimento fornece energia térmica diretamente ao objeto irradiado com alta eficiência energética, sem dispersar energia. A eficiência energética de uma lâmpada de infravermelho está situada na faixa de 80-90%, que é atribuída ao modo de transferência de calor (LEE, 2021).

A principais vantagens oferecidas pela radiação infravermelha são: alta eficiência energética; energia limpa; velocidade rápida da resposta, uma vez que é possível alterar a potência de aquecimento apenas variando a tensão; baixo custo comparado a outros métodos de aquecimento; tempo de aquecimento reduzido e uniforme em relação ao aquecimento convencional; e possui aplicações diversificadas dentro da química analítica (LEE; YANG, 2017; LEE, 2021).

3.5.1 Aplicações Analíticas da Radiação Infravermelha

A alta eficiência de aquecimento da radiação infravermelha tem motivado o uso dessa radiação em diversos tipos de processos, incluindo: secagem de tintas, especificamente na indústria automobilística; processamento de alimentos, principalmente em processos de inativação microbiana, entre outras aplicações (LEE, 2021; HUANG, 2008). Na química analítica, a radiação infravermelha, é empregada em diversos processos como purificação de

ácidos (Kuehner *et al.*, 1972), dessolvatação de aerossol (WILLIAMS; HEJAMI; BEAUCHEMIN, 2020) e no preparo de amostras (ZHANG *et al.*, 2017).

A radiação infravermelha é pouco explorada em sistemas de preparo de amostra, mas nos últimos anos vários trabalhos vêm descrevendo seu uso para esse fim. Gouveia *et al.* (2000), foi o pioneiro na utilização da radiação infravermelha no preparo de amostra. Os autores utilizaram três lâmpadas de tungstênio para a decomposição parcial de amostras de material certificado de fígado bovino e folha de maçã (200 – 1400 mg) em meio de HNO₃ e H₂O₂. No material extraído foram determinados Cu, Mn, Zn e Sr por GFAAS obtendo recuperações acima de 80% para todos os analitos quando comparado com os teores obtidos desses elementos após digestão completa em forno de micro-ondas com cavidade.

Dantas *et al.* (2013), utilizaram um sistema combinado que associava a radiação infravermelha com radiação micro-ondas (IR-MW), para decomposição de 1,0 g de amostra em meio de HNO₃ e H₂O₂. Nesse método, a radiação infravermelha foi utilizada para pré-decompor a amostra, antes da decomposição completa em forno de micro-ondas com cavidade. O trabalho demonstrou alta eficiência da radiação infravermelha obtendo redução de 80% de massa de amostra na pré-digestão.

Recentemente Campos *et al.* (2019) desenvolveram um procedimento de preparo de amostras com aquecimento auxiliado por radiação infravermelha (IR) e análise multielementar por ICP-OES e FAAS. Nesse trabalho amostras derivadas de soja foram submetidas a radiação infravermelha durante 5 minutos e obtiveram valores baixos de resíduo sólido, mostrando que o sistema proposto apresenta grande potencial para solubilização de matrizes orgânicas, além da simplicidade e baixo custo.

Alguns trabalhos descrevem o uso da radiação infravermelha para dessolvatação de aerossóis em sistemas de análise por ICP-OES e ICP-MS, cujo objetivo é diminuir interferências através da redução da quantidade de solvente que alcança o plasma e aumentar a eficiência de introdução de amostra de nebulizadores pneumáticos. A absorção da radiação infravermelha pelo aerossol, promove a pré-evaporação das gotas, possibilitando que uma maior taxa de amostra atravesse a câmara de pulverização e entre no plasma, aumentando a eficiência de introdução de amostra. Esse sistema de nebulização, reduz o ruído associado à dessolvatação e vaporização das gotículas no plasma, uma vez que a radiação infravermelha promove uma diminuição no tamanho das gotículas (WILLIAMS; HEJAMI; BEAUCHEMIN, 2020).

Hejami e Beauchemin (2018) fabricaram uma nova câmara de pulverização ciclônica modificada (MC) aquecida por uma lâmpada de infravermelho (IR) até 150 °C. A

eficiência de introdução de amostra aumentou de 3,2% (sistema de nebulização pneumática em temperatura ambiente) para 11,7% no novo sistema aquecido por radiação infravermelha, levando a uma melhoria de 2 a 7 vezes no limite de detecção e 2 a 5 vezes na sensibilidade do ICP-OES para 26 elementos.

A eficiência de aquecimento da radiação infravermelha é atribuída ao aquecimento uniforme pela incidência direta de radiação infravermelha nas gotículas da amostra (LEE, 2021). Ao contrário, o aquecimento convectivo, depende do aquecimento inicial da câmara de pulverização, seguido pela transferência de calor para as gotículas, o que pode ocasionar acúmulo de partículas de amostra e efeito de memória se o aerossol inicial não for composto por partículas finas o suficiente (WILLIAMS; HEJAMI; BEAUCHEMIN, 2020; HEJAMI *et al.*, 2020).

A radiação Infravermelha, conforme descrito, pode ser eficientemente utilizada para aquecimento rápido em diversos tipos de sistemas analíticos, no entanto, não há registros na literatura do uso desta radiação para geração de espécies voláteis em sistemas de introdução de amostra na forma de vapor. O emprego desse tipo de radiação em sistemas de geração termoquímica de vapor pode ser potencialmente promissor, tendo em vista o alto nível energético aliado ao baixo custo e a simplicidade oferecida por esta radiação em relação a outras fontes de aquecimento (LEE, 2021).

3.6 Preparo da Amostra para análise de Mercúrio

A etapa de preparo de amostra para análise de Hg por geração de vapor frio requer atenção especial. Devido à necessidade de converter as espécies de mercúrio em sua forma mais adequada (Hg^{2+}) para possibilitar a formação da espécie volátil (Hg^0) com eficiência. O preparo de amostra para determinação de mercúrio total requer decomposição da matéria orgânica suficiente para liberar espécies de Hg da matriz da amostra para a forma inorgânica. Normalmente o preparo de amostra envolve o aquecimento da amostra em meio de ácidos minerais, como os ácidos nítricos, clorídrico, sulfúrico, perclórico, e agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio. No entanto, esta etapa torna-se crítica devido à alta volatilidade do Hg ou digestão incompleta da amostra (ORESTE *et al.*, 2013).

O Ácido Nítrico (HNO_3) é um dos ácidos mais empregados em preparos de amostra envolvendo oxidação de matéria orgânica, devido seu alto poder oxidante aliado à compatibilidade com diversas técnicas de detecção (CHEN; LAI; MAO, 2019; ORESTE *et al.*, 2013). O uso de ácido nítrico no preparo de amostras para análise por TVG-CVAAS representa

uma vantagem frente a outros sistemas de geração de vapor de Hg, como a PVG, cuja eficiência de geração das espécies voláteis é suprimida drasticamente na presença de ácidos inorgânicos, principalmente o HNO₃ (HOU *et al.*, 2012; STURGEON, LUONG, 2013). O uso combinado de HNO₃ e um agente oxidante forte como o H₂O₂ é essencial para evitar a redução e perda de mercúrio por volatilização. O uso dessa mistura oxidante contribui não só para evitar a redução de Hg, mas também ajuda na oxidação da matéria orgânica (CHEN; LAI; MAO, 2019; ORESTE *et al.*, 2013).

A perda de Hg, durante o preparo de amostra, ocorre principalmente pela volatilização de Hg⁰, mas também pode ocorrer através da perda de aerossóis. Esse problema pode ser contornado através da condensação completa dos vapores formados ou utilizando sistemas fechados. A digestão assistida por forno de micro-ondas fechado e pressurizado é, atualmente, a técnica mais utilizada para preparação de amostras que contenham espécies voláteis de interesse. Entretanto, um sistema em refluxo também pode ser muito eficaz no preparo de amostras, já que promove a condensação dos vapores ácidos regenerando-os e evitando a perda do analito. Além disso, um sistema em refluxo oferece ótimo custo-benefício em termos de simplicidade, consumo de reagentes, risco mínimo de perda da espécie volátil (ORESTE *et al.*, 2013).

O sistema em refluxo é amplamente utilizado no preparo de amostras para análise de espécies voláteis. Macedo *et al.* (2009), propuseram um método para determinação de Arsênio total em fertilizantes fosfatados. O processo de digestão foi realizado utilizando HNO₃ e H₂O₂ sob refluxo por 4 h, empregando dedo frio. A análise do material de referência certificado de sedimentos marinhos demonstrou a precisão desse procedimento. Martínez *et al.* (2014) investigaram quatro sistemas diferentes de digestão de amostra, incluindo digestão em sistemas fechados sob alta pressão e temperatura e, digestão em refluxo em sistema aberto. Dentre os sistemas estudados o sistema em refluxo empregando frasco aberto apresentou a melhor eficiência.

A digestão ácida usando sistema de refluxo com dedo frio é uma estratégia simples e eficiente, que pode ser aplicada no preparo de diversos tipos de amostras, principalmente aquelas cujas espécies de interesse são voláteis e necessitam de procedimentos adequados para evitar a perda por volatilização.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

4.1.1 Reator Termoquímico

Para a geração de espécies voláteis de Hg por TVG-CVAAS foi utilizado um reator constituído por uma lâmpada halógena de 500 W, 235 V e 24,1 cm de comprimento como mostrado na Figura 5. O percurso analítico da amostra foi composto por uma tubulação de perfluoroalcóxi (PFA), cuja temperatura máxima suportada é 260 °C e possui 1,8 mm e 3,2 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente. A tubulação de PFA (caminho da amostra) foi disposto ao redor da lâmpada formando uma espiral, cujo volume interno da parte irradiada foi de aproximadamente 1,8 mL, e o volume total do sistema de 3,2 mL. A temperatura do reator foi variada através de um variador de potência (Autcontrol, VRP-W 220V) e foi monitorada por meio de um Termômetro Digital termopar (TES Electrical Electronic Corp.). Antes de cada experimento, esperou-se 10 min para a estabilização da lâmpada de infravermelho.

Figura 5 – Reator Termoquímico: lâmpada halógena de 500 W e 235 V.



Fonte: próprio autor.

4.1.2 Separadores Gás-Líquido (GLS)

Foram utilizados quatro modelos diferentes de GLS's acoplados ao reator termoquímico, para verificar a eficiência na separação das espécies voláteis de Hg da fase líquida. O GLS (I) possui 37,5 cm de comprimento e equipado com uma haste cilíndrica central de material inerte e por uma frita porosa de vidro sinterizado situado na parte inferior do instrumento. A amostra transportada para este GLS percola pela haste e produz uma fina película de líquido, e simultaneamente uma corrente de gás (N₂) atravessa o GLS em sentido

contrário ao da amostra carreando as espécies voláteis para a cela de absorção (Figura 6a). Este GLS foi desenhado, confeccionado e cedido pelo prof. Dr. Ralph E. Sturgeon da *National Research Council Canada* (NRC-CNRC, Ottawa, Canadá).

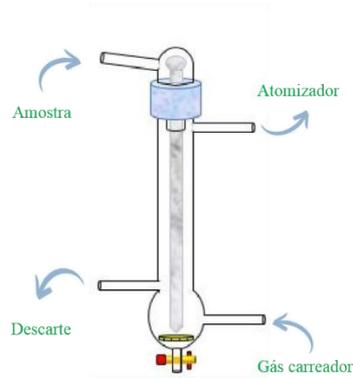
O segundo GLS (II) possui apenas 16 cm de comprimento e 65 mL de volume interno, também contém uma frita porosa de vidro sinterizado localizado na parte inferior do separador. O gás de arraste entra na parte inferior desse GLS e atravessa a frita porosa, separando as espécies voláteis da fase líquida através de borbulhamento e pulverização da amostra, como ilustrado na Figura 6b. Este separador também foi cedido ao laboratório pelo prof. Dr. Ralph E. Sturgeon.

Um terceiro separador (III), denominado de *labmade*, foi confeccionado no próprio laboratório utilizando um tubo de polipropileno de 15 mL para centrífuga, semelhante ao confeccionado por Soukal, Sturgeon e Musil (2018) para a separação de espécies voláteis de Mo. Para este separador, a tampa do tubo foi constituída por três entradas. Em uma das entradas a fase líquida e as espécies voláteis foram pulverizadas pela corrente de gás de arraste na parede do tubo e na metade da altura do separador. Em uma das entradas utilizou-se um tubo capilar de quartzo para o bombeamento do resíduo e por outra entrada as espécies voláteis foram arrastadas para a cela de absorção como ilustrado na Figura 6c. Um volume morto de 2 a 4 mL foi mantido neste separador. Uma conexão em forma de “T” foi utilizada para a entrada de amostra e gás de arraste para este separador.

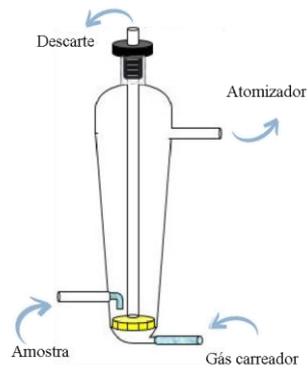
O quarto separador (IV) também denominado *labmade*, foi confeccionado no próprio laboratório utilizando um tubo de polipropileno de 50 mL, semelhante ao confeccionado por Soukal, Sturgeon e Musil (2018) e possui as mesmas características do separador III, com exceção de um volume interno maior, assim como maior volume morto, como mostra a Figura 6d.

Figura 6 – Separadores Gás-Líquido: a) separador de filme fino (I); (b) separador com frita porosa (II); (c) separador labmade de 15 mL (III); (d) separador labmade de 50 mL (IV).

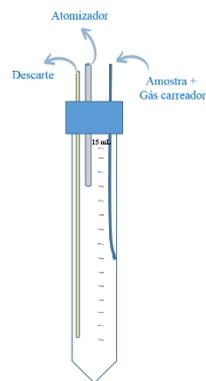
a)



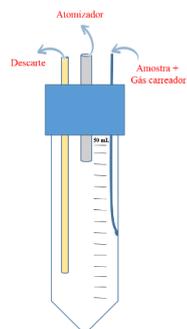
b)



c)



d)



Fonte: próprio autor.

4.1.3 Sistema instrumental da Geração Termoquímica de Vapor (TVG)

O sistema instrumental é composto por um reator termoquímico, no qual a amostra é irradiada, e ocorrem as reações de termólise do precursor orgânico, e a redução do Hg^{2+} a Hg^0 . As amostras foram introduzidas no sistema em modo de fluxo contínuo através uma bomba peristáltica de 4 canais programáveis (Minipuls® 3, Gilson). Após atravessar o reator, as amostras passaram por um banho de resfriamento e posteriormente, ao alcançarem o separador gás-líquido (GLS), ocorre a separação da parte líquida das amostras, que vão para o descarte, com o auxílio da mesma bomba peristáltica que introduz amostra no sistema.

A espécie volátil foi carregada do GLS para a cela de absorção através de um fluxo de gás carreador (N_2). A cela de absorção, formada por um tubo de quartzo de 18 cm de comprimento com 1,8 cm de diâmetro interno, foi mantida a temperatura ambiente, posicionada sobre o queimador e no caminho ótico do espectrômetro de absorção atômica (Varian AS 240FS, Mulgrave, Austrália), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo e uma lâmpada de catodo oco (HCL) de Hg (Agilent Technologies) como fonte de radiação. A aquisição do sinal foi realizada de forma integrada. As condições operacionais estão dispostas na Tabela 1.

Tubos de transmissão de Tygon® de polietileno de vários diâmetros foram utilizados para propulsionar os fluídos na bomba peristáltica e para remover os resíduos do GLS. Todo o restante da tubulação por onde a amostra foi transferida era composta por PFA. Para a linha de transferência entre o GLS e o tubo de quartzo utilizou-se uma tubulação de PTFE de 20 cm de comprimento e para o transporte de gás carreador do fluxímetro (SIMOKIT, 6 – 60 mL min^{-1}) ao GLS foi utilizada tubulação de PTFE de 40 cm de comprimento.

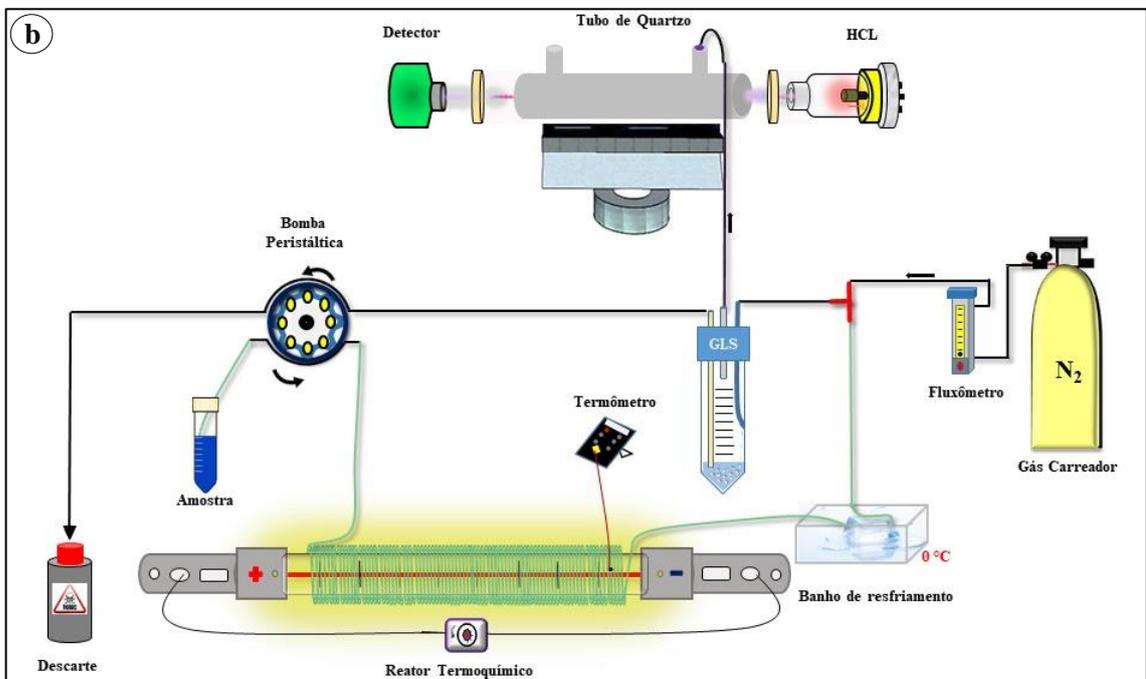
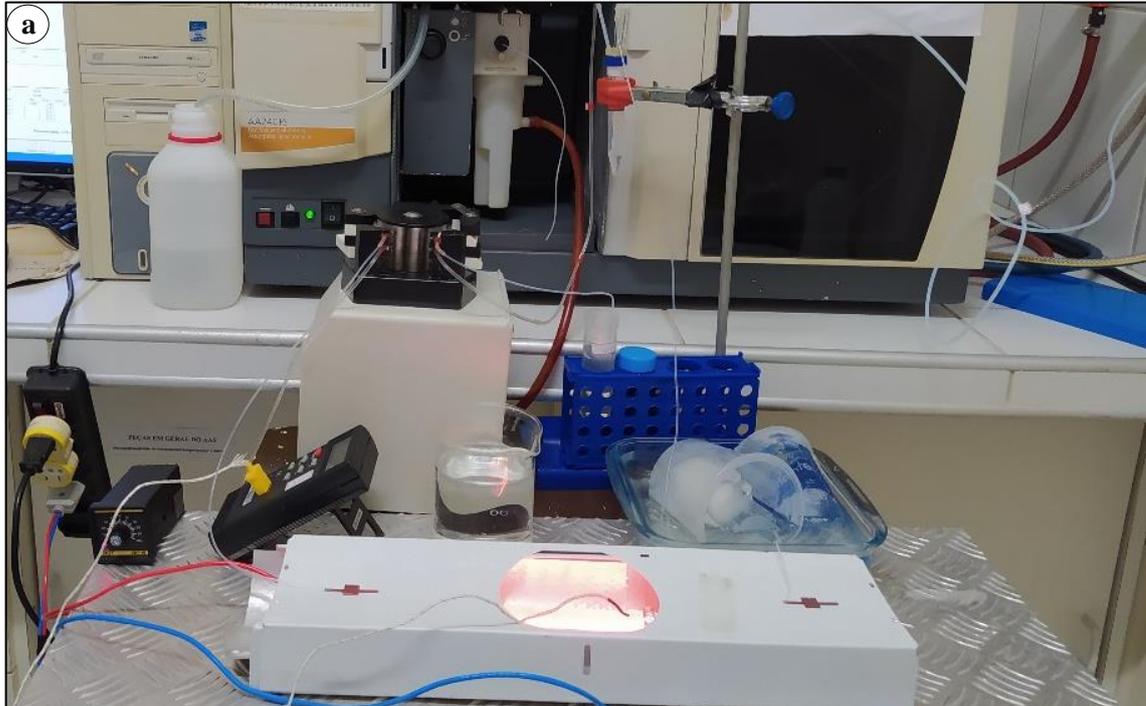
Tabela 1 – Parâmetros operacionais do AAS para determinação de Hg usando TVG.

Parâmetros Instrumentais do AAS	
Comprimento de onda (nm)	253,7
Abertura da fenda (nm)	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	4
Número de leituras	5
Tempo por leitura (s)	20
Tempo de <i>delay</i> (s)	240

Fonte: próprio autor.

O sistema de geração Termoquímica de Vapor acoplado ao Espectrômetro de Absorção Atômica está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – a) Sistema instrumental de TVG-CVAAS; b) representação esquemática do sistema TVG acoplado ao AAS.



Fonte: próprio autor.

4.2 Reagentes, amostras e soluções

Amostras de sedimento marinho foram coletadas em seis pontos ao longo da costa de Fortaleza-CE (Figura 8), imediatamente após o derramamento de óleo nesses locais. As amostras foram homogeneizadas, identificadas e armazenadas sob baixa temperatura. No laboratório, as amostras foram acondicionadas congeladas ($\pm 0^{\circ}\text{C}$) até o início das próximas etapas de pré-tratamento (secagem e moagem).

Figura 8 – Pontos de coleta de sedimentos.



Fonte: próprio autor.

Para a avaliação do efeito da matriz da amostra foi utilizado material de referência certificado de sedimento marinho PACS-2, obtido da *National Research Council Canada* (NRC-CNRC, Ottawa, Canadá).

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura (resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA). As vidrarias e demais utensílios de laboratório foram previamente descontaminadas através de imersão em ácido nítrico $10\% \text{ v v}^{-1}$ por 24 horas e posterior enxague em água ultrapura.

As soluções utilizadas para obtenção de condições ótimas de trabalho foram preparadas a partir de solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de Hg (II) (Across Organics, Geel, Bélgica) e ácido fórmico (98%, P.A, Sigma Aldrich, Missouri, EUA). Utilizou-se também ácido nítrico (65% m/m; j. T. Baker) e peróxido de hidrogênio (30 % m/m; Sigma Aldrich) no preparo da amostra.

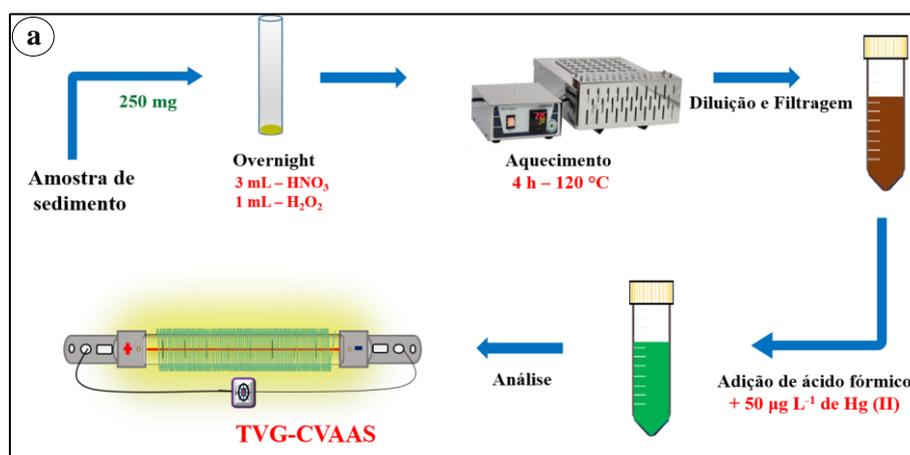
4.3 Preparo da amostra para análise por TVG-CVAAS

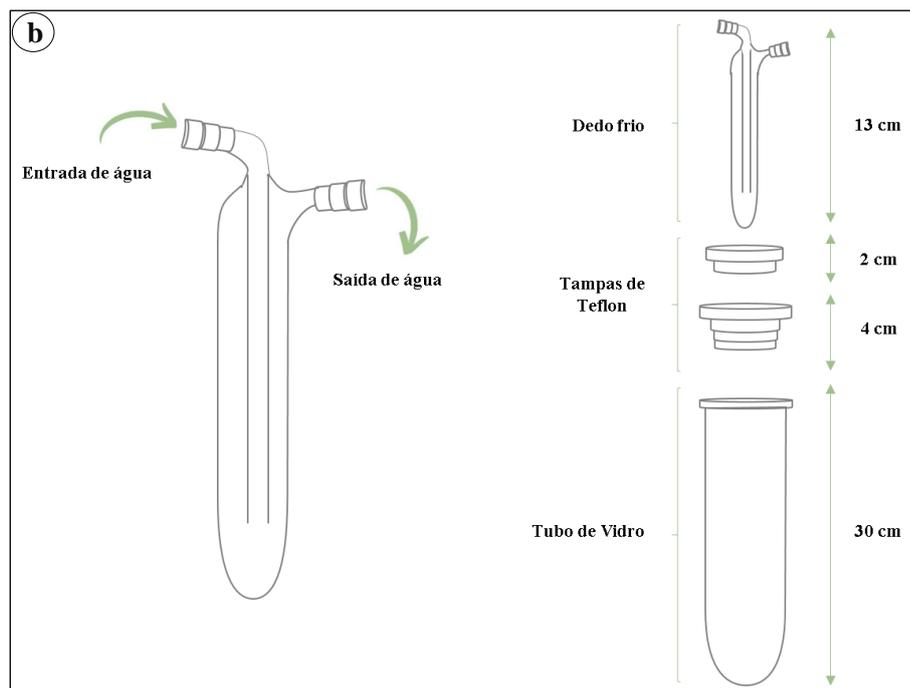
A secagem das amostras foi realizada com aquecimento em estufa (Micronal, São Paulo, Brasil) à $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até obtenção de massa constante. Após a secagem, as amostras foram maceradas e homogeneizadas com o auxílio de um almofariz e pistilo. Em seguida, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro e acondicionadas em um dessecador.

As amostras foram preparadas seguindo um procedimento proposto por Oreste (2013) com adaptações. Massa de 250 mg de amostra de sedimento foram deixadas em *overnight*, juntamente com 3 mL de HNO_3 65 % (m/m) em um frasco de vidro fechado. No dia seguinte, foi adicionado à amostra 1 mL de H_2O_2 30% (m/m) e submetido a aquecimento em bloco digestor (TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil) por um período de 4 horas a $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com um sistema de refluxo, desenhado e adaptado no laboratório (LEQA, UFC). Após a digestão os frascos foram resfriados completamente em banho de gelo e, em seguida, a amostra foi filtrada e diluída para um volume final de 30 mL.

Para a análise por TVG-CVAAS, adicionou-se ácido fórmico até uma concentração de $20\% \text{ v v}^{-1}$. A Figura 9 ilustra, resumidamente, o procedimento de preparo de amostra para a análise de Hg Total por TVG-CVAAS (9a) e o sistema de refluxo (9b).

Figura 9 – a) Procedimento de preparo de amostra; b) sistema de refluxo.





Fonte: próprio autor.

4.4 Procedimento experimental

As amostras e padrões de referência para calibração foram inseridos em modo de fluxo contínuo com o auxílio de uma bomba peristáltica e foram conduzidos para um reator termoquímico, composto por uma lâmpada de infravermelho de 500 W e 235 V sobre a qual foi disposto uma tubulação de PFA de modo a formar uma espiral, cujo volume interno da parte irradiada era de aproximadamente 1,8 mL. O líquido resultante da passagem da solução na câmara de reação termoquímica foi, então, conduzido a um banho de resfriamento e em seguida ao separador gás-líquido. A espécie volátil foi arrastada por um fluxo de gás nitrogênio até a cela de absorção no instrumento, onde foi realizada a detecção por CV AAS.

Para a otimização do sistema de introdução de amostra, foram investigados, de forma univariada, alguns parâmetros como concentração de ácido fórmico (1 - 40% v v⁻¹), temperatura do reator (120 - 160 °C), tipo de separador gás-líquido, vazão de amostra (2-5 mL min⁻¹) e de gás de arraste (6-50 mL min⁻¹) para obtenção da melhor eficiência de geração de vapor de mercúrio induzida por radiação infravermelha.

A otimização das variáveis do sistema foi realizada utilizando dois meios reacionais diferentes: em padrão aquoso e em amostra de sedimento marinho. Inicialmente foram utilizadas soluções padrão de 20 µg L⁻¹ de mercúrio (II) em meio ácido fórmico com concentrações variando de 1 a 40% v v⁻¹, para otimizar as melhores condições dos parâmetros

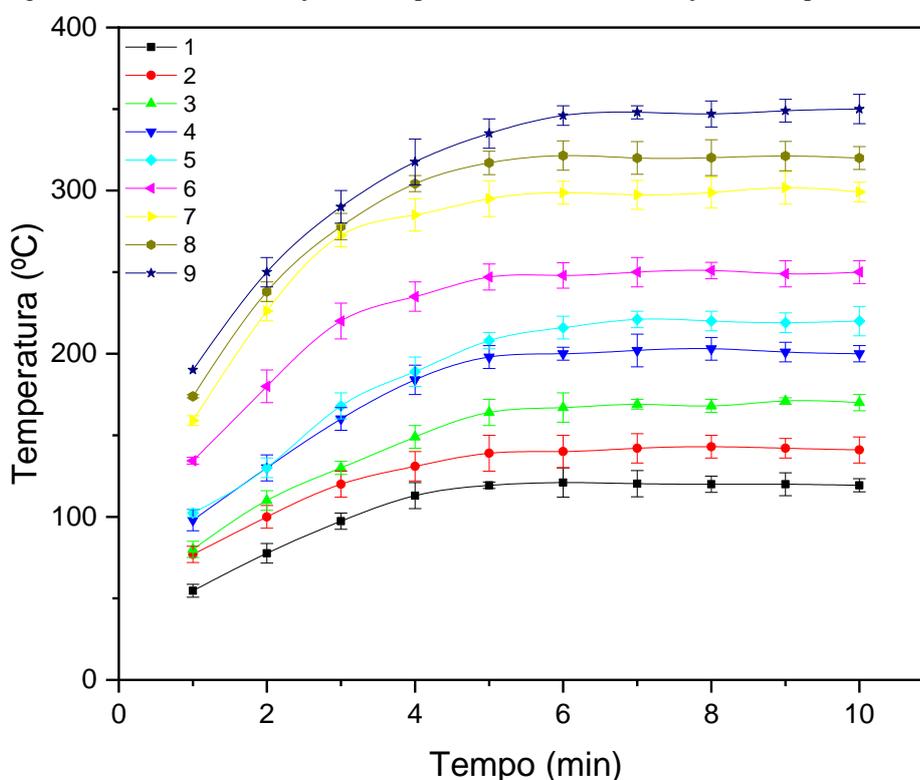
de interesse desse sistema. Após a otimização em padrão aquoso percebeu-se a necessidade de estudar essas variáveis em meio de amostra real. Para isso foram utilizadas amostras de sedimento marinho fortificadas com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio (II) em meio de ácido fórmico (1 a 40% v v⁻¹).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reator Termoquímico

A primeira etapa do trabalho foi o desenvolvimento do reator termoquímico. Esse reator foi construído no próprio laboratório, utilizando uma lâmpada de infravermelho de 500 W e 225 V. O reator contou com um variador de potência (dimmer), composto por 9 itens úteis para variar a intensidade da lâmpada. Foi realizado um estudo (Figura 10) da variação de temperatura (120-350 °C) em função do tempo (0-10 min), visando conhecer o funcionamento do reator. A temperatura foi aferida com o auxílio de um termômetro no ponto central da lâmpada, durante 10 minutos, em cada um dos níveis do dimmer. Na ausência desse acessório seria possível trabalhar com o reator apenas em sua temperatura máxima (350°C), o que seria desfavorável, uma vez que a tubulação utilizada (PFA) suporta no máximo 250 °C. Além disso, não seria possível observar o comportamento da variação de temperatura na formação das espécies voláteis de Hg.

Figura 10 – Estudo da variação de temperatura do reator em função do tempo.



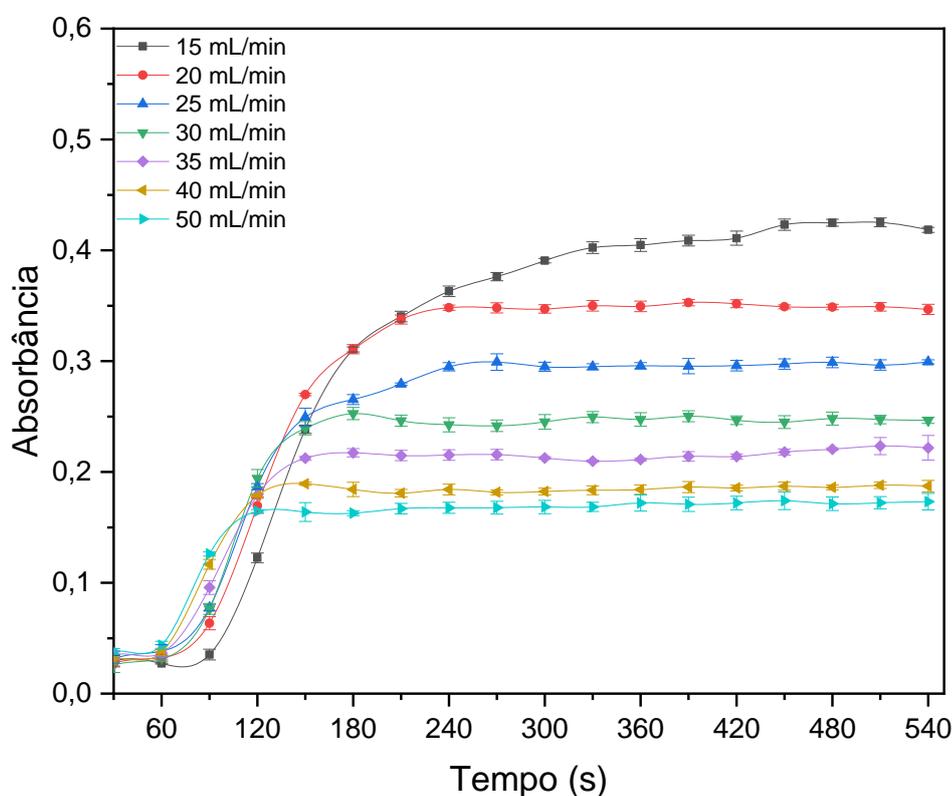
Fonte: próprio autor.

Percebe-se que temperatura da lâmpada começa a estabilizar a partir de 5 minutos em todos os níveis estudados. A temperatura mínima obtida no nível 1 foi de 120 °C e a temperatura máxima obtida foi de 350 °C para os níveis mais altos. Optou-se por trabalhar com a 5 menores temperaturas da lâmpada, considerando a segurança operacional do analista e visando o mínimo desgaste do reator e das tubulações de reação (PFA).

5.2 Avaliação do fluxo de gás de arraste

Foi realizado um estudo das condições experimentais de cada variável, para selecionar as melhores condições de cada parâmetro na geração da espécie volátil. O desenvolvimento do método teve início com o estudo da vazão de gás carreador (N₂), a fim de selecionar o fluxo com melhor eficiência na separação das espécies voláteis e um tempo curto de estabilização do sinal, o que contribui para uma maior frequência analítica. Os resultados (Figura 11) indicam que essa variável influencia significativamente na estabilidade e na intensidade do sinal para quantificação do mercúrio por TVG-CVAAS.

Figura 11 – Efeito da vazão de gás de arraste na resposta para solução de 20 µg L⁻¹ de Hg (II). Condições experimentais: GLS, III; concentração de ácido fórmico, 2% v v⁻¹; temperatura do reator, 140 °C; fluxo de amostra, 4,5 mL min⁻¹.

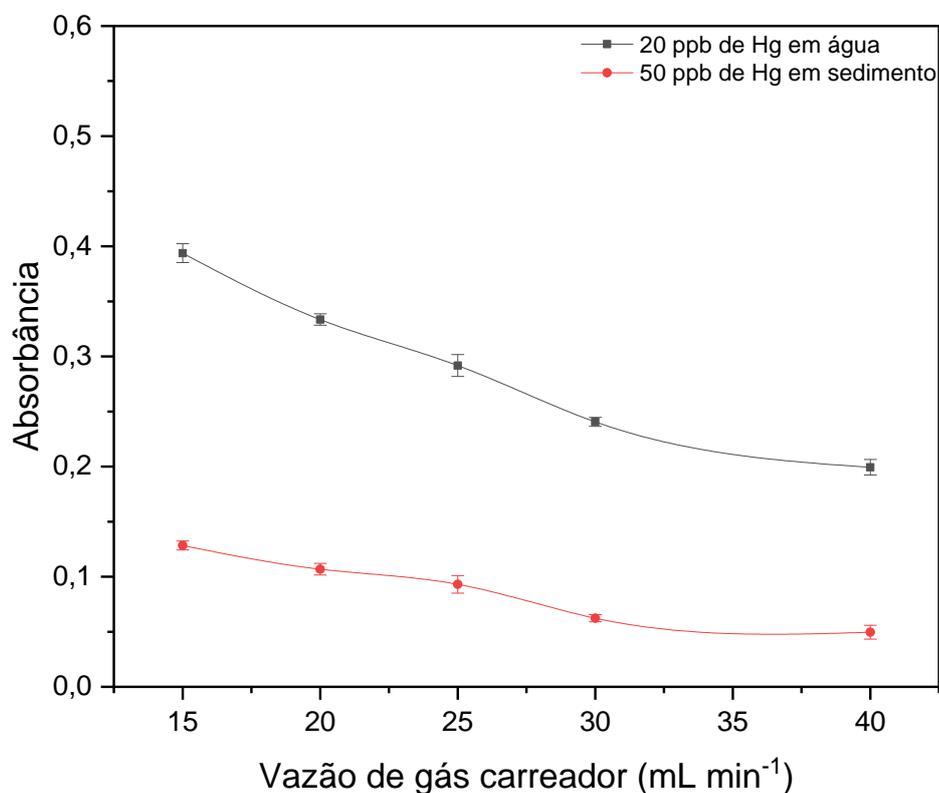


Fonte: próprio autor.

Pode-se observar que em vazões menores de gás carreador o sinal de absorbância de Hg aumenta consideravelmente, no entanto, o tempo de estabilização do sinal é mais longo, o que leva a um maior gasto de volume de solução de amostra em cada análise. Isso acontece porque tem-se uma menor dispersão da nuvem atômica dentro da célula de atomização em menores vazões de gás, assim, com a nuvem atômica mais densa observa-se alta intensidade do sinal. No entanto, em maiores vazões de gás ocorre o efeito contrário: o sinal estabiliza em alguns segundos, porém há perda significativa na intensidade do sinal de absorbância para o Hg. Esse efeito pode ser atribuído à diluição da espécie volátil no gás carreador e menor permanência do analito na cela de absorção, promovendo perda de sinal (YU *et al.*, 2018).

O mesmo perfil foi observado ao empregar amostras reais (sedimento marinho) para o estudo das diferentes vazões de gás carreador. A Figura 12 mostra o estudo da vazão de gás de arraste em soluções contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em água e em amostras de sedimento fortificadas com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg. Observa-se que há uma perda de aproximadamente 32% na intensidade do sinal de absorbância Hg para amostra real em relação ao sinal para Hg em água, o que está relacionado ao efeito de matriz da amostra .

Figura 12 – Efeito da vazão de gás de arraste na resposta para Hg (II) em água e em sedimentos. Condições experimentais: GLS, III; concentração de ácido fórmico, 2% v v⁻¹; temperatura do reator, 140 °C; fluxo de amostra, 4,5 mL min⁻¹.



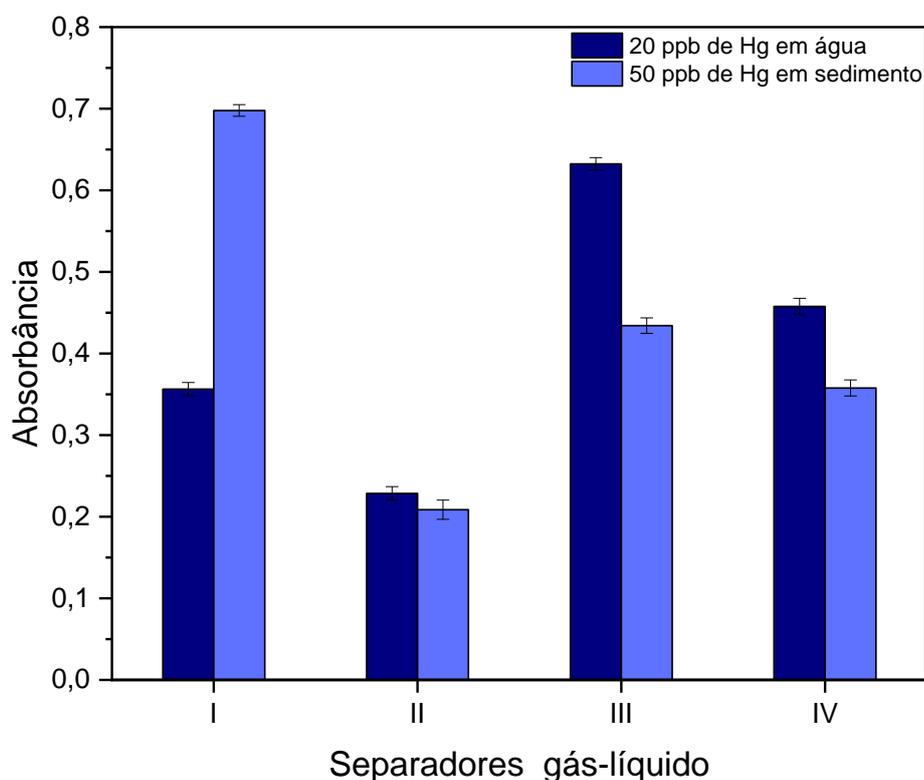
Fonte: próprio autor.

Apesar de 15 mL min^{-1} ser mais eficiente na separação das espécies voláteis (Figura 12), em ambos os meios reacionais, o tempo de estabilização do sinal analítico torna esse fluxo de gás desfavorável. Dessa forma, foi selecionada a vazão de gás de 20 mL min^{-1} , que apresenta perda de sinal de 12,5%, em relação à vazão de 15 mL min^{-1} , mas o tempo para estabilizar o sinal é 90 s menor. Isto influencia diretamente no gasto de reagentes, de gás carreador e no tempo de análise. Esse resultado está de acordo com o reportado por Ribeiro *et al.* (2007) que encontrou 25 mL min^{-1} como vazão ideal para carrear as espécies voláteis de mercúrio formadas no sistema TVG, empregando banho ultrassônico como fonte de aquecimento.

5.3 Avaliação dos tipos de separadores gás-líquido

Na etapa de separação das fases gasosa, contendo as espécies voláteis, e líquida, foram avaliados quatro desenhos diferentes de separadores gás-líquido (GLS). A Figura 13 mostra o efeito de cada GLS no sinal analítico para $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em padrão aquoso e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em amostras de sedimento.

Figura 13 – Avaliação dos modelos de GLS na resposta na resposta para Hg (II) em água e em sedimentos. Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min^{-1} ; [HCOOH], 2% v v⁻¹; temperatura do reator, $140 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de amostra, $4,5 \text{ mL min}^{-1}$.



Fonte: próprio autor.

O separador gás-líquido I apresentou o melhor desempenho na separação da espécie volátil de Hg em amostras reais, o que pode ser atribuído ao mecanismo de separação das espécies da fase vapor e líquida. A amostra entra na parte superior do GLS e percola uma haste longa inerte, formando uma fina película de amostra e, simultaneamente, uma contracorrente de gás carreador arrasta a espécie volátil da fase líquida para a cela de absorção. Esse mecanismo de separação das espécies voláteis é favorável quando se trabalha com amostras reais, uma vez que evita o borbulhamento e impede a perda de Hg nas bolhas.

A menor eficiência de separação da espécie volátil de Hg foi observada no GSL II, tanto para Hg em padrão aquoso quanto sedimento (Figura 12). Este GLS apresenta mecanismo de separação por borbulhamento de gás carreador através de uma frita porosa que contribui para pulverização da amostra e separação da espécie volátil. Entretanto a eficiência do borbulhamento aumenta com uma vazão maior de gás o que gera alguns inconvenientes, incluindo diluição da nuvem atômica, resultando em perda de sinal e elevação do nível de resíduos dentro do separador, podendo alcançar a cela de absorção. Esse problema pode ser contornado através de uma vazão maior do dreno, porém a espécie volátil pode ser drenada junto com o resíduo diminuindo a eficiência de separação.

Os separadores III e IV apresentaram as melhores eficiências para separação da espécie volátil de Hg em padrão aquoso e isso pode ser atribuída ao acoplamento da conexão em T, onde a amostra entra junto com o gás de arraste e conseqüentemente a espécie volátil é separada da matriz antes da introdução da amostra no separador (SOUKAL; STURGEON; MUSIL, 2018). Entretanto, a eficiência do GLS III foi significativamente maior que o IV em cerca de 22% e, possivelmente, se deve ao menor volume apresentado pelo GLS III, o que reduz a possibilidade de adsorção da espécie volátil na superfície do separador.

Em contrapartida, esses separadores (III e IV) não foram eficazes na separação das espécies voláteis geradas em amostras reais, como mostra a Figura 12. A entrada de gás de arraste junto com a amostra (conexão em T) contribui para a formação de bolhas que são drenadas junto com a fase líquida. A baixa eficiência desses separadores (III e IV) pode estar relacionada a formação dessas bolhas, que podem impedir que o Hg seja carreado com eficiência, além de haver perda de Hg nas bolhas que são drenadas antes que haja separação completa do mercúrio. Para os experimentos posteriores envolvendo amostras de sedimento, foi selecionado o GLS I por ter apresentado a melhor eficiência na separação da espécie volátil de mercúrio em amostras reais (SOUKAL; STURGEON; MUSIL, 2018).

5.4 Efeito da temperatura do reator

As amostras foram submetidas à radiação infravermelha (reator termoquímico), que provoca aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas e promove rápido aquecimento. Variações na potência do reator modifica a temperatura e torna possível o controle mais “fino” da temperatura no sistema. Inicialmente foram avaliadas as temperaturas do reator e as temperaturas correspondentes na solução, através da realização de 5 testes em diferentes temperaturas (120-160 °C). A temperatura da tubulação de PFA foi aferida na parte central no reator e foi correlacionada com a temperatura da solução aquosa contida no capilar de reação (PFA).

Os dados da Tabela 2 mostram que as temperaturas correspondentes na solução são muito inferiores às estudadas no reator, isso pode estar relacionado com o aquecimento condutivo da amostra, uma vez que a tubulação empregada (PFA) não permite a passagem total da radiação infravermelha e, conseqüentemente, parte do aquecimento da amostra é realizado através de transferência de calor por condução. As temperaturas na amostra permaneceram em torno de 100 °C, o que pode ser atribuído ao uso de um sistema não pressurizado e, portanto, as temperaturas máximas alcançadas são limitadas à temperatura de ebulição da solução aquosa em sistema aberto.

Tabela 2 – Temperatura na amostra correspondente à variação da temperatura no reator.

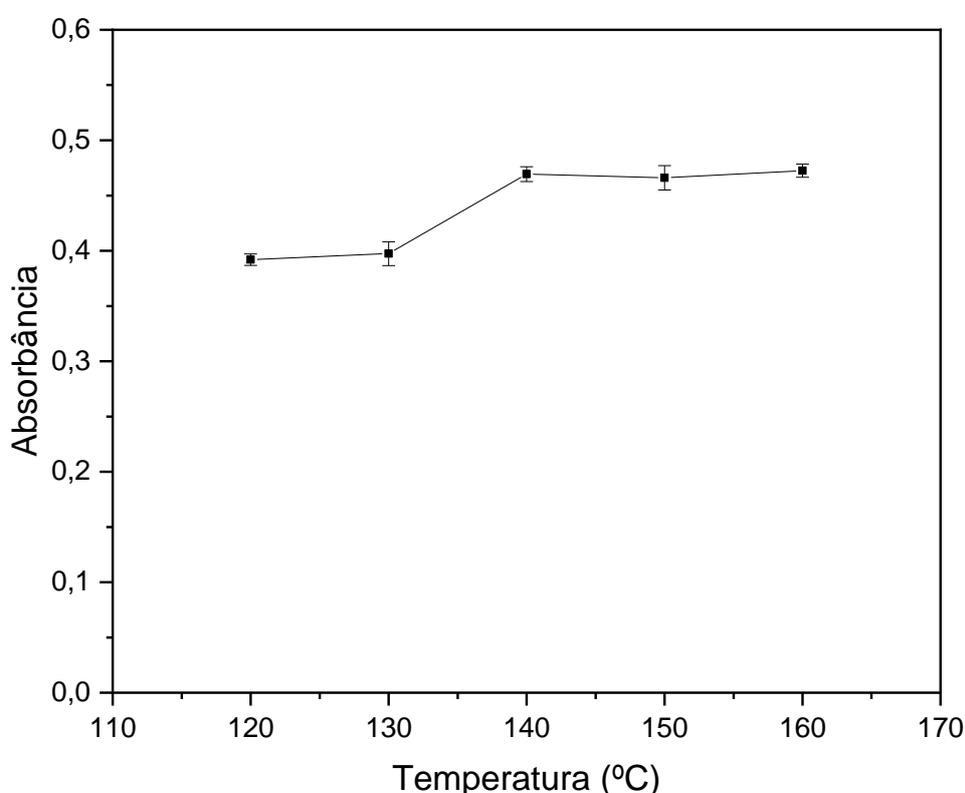
Teste	Temperatura no reator (°C)	Temperatura na amostra (°C)
1	120	92
2	130	95
3	140	99
4	150	101
5	160	101

Fonte: próprio autor.

Com o objetivo de selecionar a temperatura do reator mais eficiente na geração da espécie volátil de mercúrio, foi investigada a mesma faixa de temperatura avaliada no teste anterior (120 a 160 °C). Foram empregadas soluções de ácido fórmico na concentração 2% v v⁻¹ adicionadas de 20 µg L⁻¹ de Hg (II).

Pode-se perceber que há uma tendência do aumento da intensidade do sinal com o aumento da temperatura e que a formação da espécie volátil é favorecida pela adoção de maiores temperaturas. A Figura 14, mostra que a absorbância aumenta com o aumento da temperatura do reator até 140 °C, para soluções de padrão aquoso de 20 µg L⁻¹, alcançando um platô para temperatura na faixa de 140-160 °C. A intensidade do sinal é 17% maior em temperaturas a partir de 140 °C, que pode ser resultado de maior formação de radicais do ácido fórmico.

Figura 14 – Efeito da temperatura do reator na resposta para solução de 20 µg L⁻¹ de Hg (II). Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min⁻¹; GLS, III; [HCOOH], 2% v v⁻¹; fluxo de amostra, 4,5 mL min⁻¹.



Fonte: próprio autor.

Apesar das temperaturas elevadas do reator, observou-se que a temperatura na amostra é mais branda (Tabela 2) resultado do baixo ponto de ebulição da solução aliado a um sistema aberto. A partir de 140 °C no reator, a temperatura na amostra alcança o ponto de ebulição do ácido o que pode contribuir para a formação dos radicais redutores e consequentemente, maior eficiência na geração das espécies voláteis de mercúrio. Já quando o reator atinge 120 e 130 °C a amostra ainda se encontra a 92 e 95 °C, respectivamente, e consequentemente menor eficiência na termólise do ácido fórmico e na formação de Hg⁰. (BARHAM, H; CLARK, 1951). Vale ressaltar que os sinais mais acentuados foram observados

nos testes em que parte da amostra começava a vaporizar (no reator), enquanto nos testes em que a amostra estava apenas na fase líquida a intensidade do sinal foi menor.

Trabalhos semelhantes na literatura relataram que são necessárias temperaturas elevadas para geração eficientes de espécies voláteis de Hg por Geração Termoquímica de Vapor. Ribeiro *et al.* (20017) mostraram que a eficiência da geração de vapor de Hg, assistida por ultrassom, foi intensificada com o aumento da temperatura. A temperatura máxima estudada por esse sistema foi 70 °C, ainda que apresentasse uma tendência de melhor sensibilidade em temperaturas mais elevadas. Sturgeon e Luong (2013) notaram a melhor eficiência de geração de vapor de mercúrio em 87,5 °C, no sistema cujo reator era composto por um banho de óleo aquecido. Wu *et al.* (2012) desenvolveu um sistema de geração de vapor, induzido por radiação micro-ondas e a temperatura ideal para melhor eficiência de formação da espécie volátil foi de 100 °C.

Pode-se observar pela Figura 13, que a intensidade do sinal de absorbância para o Hg foi semelhante nas temperaturas a partir de 140 °C, mas foi observado efeito de memória e desgaste do sistema, em temperaturas elevadas. Portanto, a temperatura selecionada para os demais experimentos foi de 140 °C, visando alcançar sinais máximos de absorbância, menor desgaste do sistema e ao mesmo tempo um menor efeito de memória.

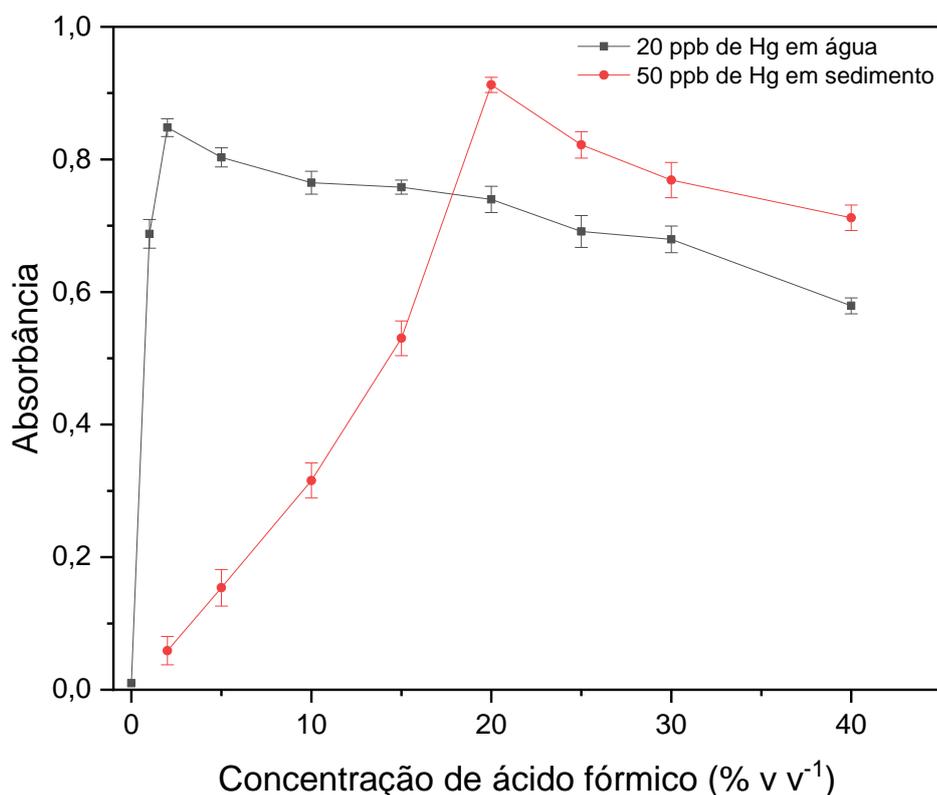
5.5 Influência da concentração de ácido fórmico

A influência da concentração do precursor orgânico na intensidade do sinal, foi investigada variando concentrações de ácido fórmico de 1 a 40% v v⁻¹. A Figura 14 mostra o efeito da concentração de ácido fórmico na intensidade do sinal de Hg derivado de soluções de 20 µg L⁻¹ de Hg²⁺ em água e em amostras de sedimento fortificadas com 50 µg L⁻¹ de Hg²⁺. Pode-se observar que a concentração de ácido fórmico influencia significativamente na resposta obtida. Na ausência de ácido fórmico foi detectado um sinal, mas a intensidade foi extremamente baixa e, portanto, o emprego de um precursor orgânico de baixo peso molecular é indispensável para geração eficiente de espécies voláteis de Hg.

Como mostrado na Figura 15, a intensidade do sinal é intensificada com o aumento da concentração de ácido fórmico para solução de padrão aquoso de Hg (20 µg L⁻¹) até 2 % v v⁻¹ e um aumento adicional na concentração de ácido resulta em diminuição gradual do sinal. No entanto observou-se que a análise de amostras reais requer maior concentração de ácido devido a possíveis reações com a matriz da amostra (BOROWSKA, JANKOWSKI, 2020).

Verificou-se que a concentração de ácido fórmico adequada para análise de amostras reais deve ser cerca de 20%.

Figura 15 – Efeito da Concentração de ácido fórmico na resposta para Hg (II) em água e em de sedimento. Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min⁻¹; GLS, I; temperatura do reator, 140 °C; fluxo de amostra, 4,5 mL min⁻¹.



Fonte: próprio autor.

A maior intensidade de sinal para Hg, em padrão aquoso, foi obtida na faixa de concentração de 1 a 2% v v⁻¹ e a partir dessa concentração observou-se um decréscimo gradativo no sinal, sendo mais acentuado em concentração superior a 30 % v v⁻¹. Esse decréscimo na intensidade do sinal pode ser atribuído ao excesso de ácido com alta produção de gás, resultando em diluição da espécie volátil no gás formado (Wu *et al.*, 2012).

O decréscimo da intensidade com o aumento da concentração de ácido fórmico também pode ser compreendido com base no excesso de radicais formados, que pode resultar em reações paralelas entre esses radicais, podendo ser degradados e, conseqüentemente, gerar menos espécies reduzidas de mercúrio (LISBOA *et al.*, 2015). Além disso, o aumento da concentração de ácido fórmico resulta em maior formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do ácido, formando dímeros, os quais são estáveis até no estado de vapor. Essas

reações podem reduzir a população de agentes redutores e, conseqüentemente, a eficiência de geração de espécies voláteis pode ser comprometida.

Resultados semelhantes foram reportados por Wu *et al.* (2012) que obtiveram aumento significativo na intensidade do sinal utilizando concentrações na faixa de 0-5% v v⁻¹. Ribeiro *et al.* (2007) obtiveram alta eficiência na produção de espécie volátil de mercúrio por TVG, induzido por aquecimento com banho ultrassônico a 70 °C e 60 s de irradiação, utilizando como precursor orgânico o ácido fórmico na faixa de concentração de 0,25 a 5% v v⁻¹.

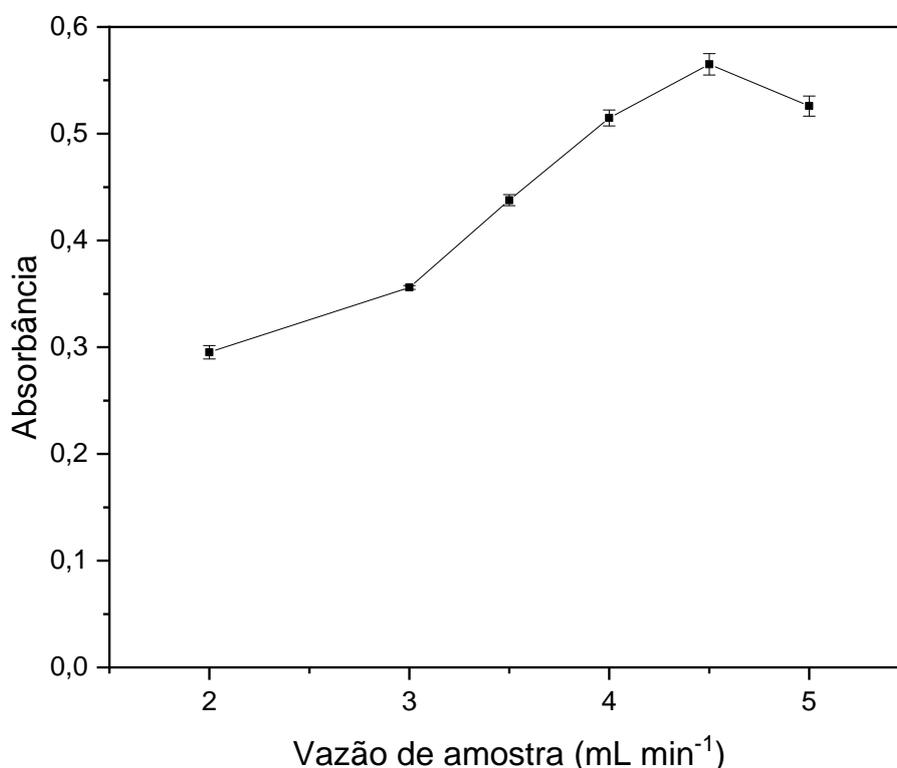
Baixa concentração de ácido fórmico (< 1%) resultou em menor intensidade de sinal, o que pode ser atribuído a baixa produção de radicais redutores, insuficientes para reduzir todo o mercúrio presente na solução. Para os experimentos subsequentes envolvendo amostra real, foi selecionada concentração de ácido fórmico de 20% v v⁻¹.

5.6 Avaliação do fluxo de amostra

O fluxo de amostra (2,5 a 5,0 mL min⁻¹) foi avaliado controlando a velocidade da bomba peristáltica. O fluxo de amostra é inversamente proporcional ao tempo de irradiação da amostra, mas este é consideravelmente menor que o previsto, devido a formação de bolhas que expulsam a amostra rapidamente para o condensador, diminuindo assim o tempo de exposição. Dessa forma optou-se por trabalhar com fluxo de amostra ao invés de tempo de irradiação. Os efeitos de cada fluxo sob a intensidade sinal de absorbância de Hg estão mostrados no gráfico da Figura 16.

Pode-se perceber que o fluxo de amostra é um parâmetro que influencia significativamente na intensidade da absorbância de Hg. É possível observar que o sinal se torna mais intenso conforme o fluxo de amostra cresce de 2 a 4,5 mL min⁻¹, que corresponde a uma faixa de tempo de irradiação de 50 a 25 s, aproximadamente. Isso pode ser explicado pelo fato de que vazões menores correspondem a tempos mais prolongados de irradiação da amostra e isso pode provocar a degradação das espécies voláteis já formadas e, conseqüentemente, a intensidade do sinal é reduzida.

Figura 16 – Efeito do fluxo de amostra na resposta para solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (II). Condições experimentais: vazão de gás de arraste, 20 mL min^{-1} ; GLS, III; $[\text{HCOOH}]$, 2% v v⁻¹; temperatura do reator, $140 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: próprio autor.

A intensidade do sinal começa a decrescer a partir de vazões superiores a $4,5 \text{ mL min}^{-1}$, (aproximadamente 20 s de irradiação) o que sugere que em vazões maiores o tempo de exposição à radiação infravermelha é insuficiente para que ocorra a termólise do precursor orgânico e, portanto, a formação de radicais redutores é prejudicada, resultando em menor taxa de redução do mercúrio.

A melhor resposta analítica no sinal foi detectada em vazão de aproximadamente $4,5 \text{ mL min}^{-1}$, o que corresponde a um tempo de irradiação menor que 25 s. Ribeiro *et al.* (2007) utilizaram um banho ultrassônico aquecido à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para gerar espécies voláteis de Hg, em meio ácido fórmico 5% v v⁻¹ e a melhor resposta foi obtida após 60 s de aquecimento, o mesmo tempo encontrado por Wu *et al.* (2012) para gerar espécies voláteis de Hg, induzido por radiação micro-ondas. Já Sturgeon e Luong (2013) obtiveram tempo ótimo de 8 min para gerar espécie volátil de Hg a partir de mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) e 50 min a partir de mercúrio orgânico (MeHg), utilizando um sistema aquecido em banho de óleo a $87,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Isso mostra que o sistema de Geração Termoquímica de Vapor, utilizando radiação infravermelha como fonte térmica, representa uma ótima alternativa com tempo relativamente curto de reação, em relação aos demais trabalhos já realizados sobre esse método de geração de vapor.

Após o estudo univariado dos parâmetros importantes na geração da espécie volátil de Hg por TVG, foram selecionadas as condições que forneceram melhor resposta analítica no sinal de Hg para amostras reais, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Melhores condições do sistema TVG-CVAAS.

Parâmetro	Condição selecionada
Fluxo de Gás de Arraste	20 mL min ⁻¹
Separador Gás-Líquido	Separador I - filme fino
Concentração de Ácido Fórmico	20% v v ⁻¹
Temperatura do Reator	140 °C
Fluxo de amostra	4,5 mL min ⁻¹

Fonte: próprio autor.

5.7 Figuras analíticas de mérito

O desempenho do método proposto foi avaliado sob as condições otimizadas (Tabela 3) e parâmetros como faixa linear, LOD, LOQ e outros foram determinados. A exatidão do método foi determinada através da análise de material de referência certificado PACS-2 (marine sediment). As amostras de CRM foram preparadas em triplicata, conforme descrito na Seção 4.3, e a determinação de Hg total foi realizada através de uma curva adição de padrão, usando ácido fórmico 20% v v⁻¹ e diferentes concentrações de Hg²⁺. A Tabela 4, mostra a concentração total de Hg determinada no método proposto e o valor indicado no CRM.

Tabela 4 – Determinação dos valores de concentração de HgT em CRM, (n=3).

CRM	Valor experimental (mg kg⁻¹)	Valor certificado (mg kg⁻¹)	Recuperação (%)	RSD (%)
PACS-2	2,83 ± 0,30	3,02 ± 0,10	94	4,92

Fonte: próprio autor.

Valores em média ± intervalo de confiança (n=3).

Observa-se que o valor determinado experimentalmente no CRM está de acordo com o valor certificado, comparando o resultado obtido e o valor certificado através de teste *t-Student* com um limite de confiança de 95%. Foi possível obter uma taxa de recuperação superior 93%, mostrando a exatidão do método para a determinação de HgT em amostras de sedimento. O desvio-padrão relativo (RSD) foi menor que 5%, indicando baixa variação e ótima precisão na análise das amostras de CRM.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados como sendo três e dez vezes o desvio padrão obtido de 10 leituras consecutivas do branco da amostra, respectivamente, dividido pela inclinação da curva de calibração (coeficiente angular). A precisão do método foi calculada como o desvio padrão relativo (RSD) de dez medidas com concentração de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (II). O RSD dessas replicatas foi 5,43%, demonstrando uma precisão excelente para o método proposto (Tabela 5).

Tabela 5 – Figuras analíticas de mérito para determinação de HgT.

Parâmetro	Resposta
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,45 – 50,0
Regressão Linear	$y = 0,0276x + 0,0092$
r	0,9994
LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	0,44
LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1,45
Repetibilidade (%) (n =10)	5,43

Fonte: próprio autor.

O desempenho do método, em termos de LOD, pode ser comparado com trabalhos anteriores que utilizaram uma configuração experimental semelhante à utilizada neste trabalho. A Tabela 6 ilustra alguns LOD de técnicas presentes na literatura para determinação de Hg por geração de vapor.

Tabela 6 – Limites de detecção para determinação de Hg utilizando diferentes técnicas.

Técnica	Agente Redutor	LOD (ug kg⁻¹)	Referência
CV-AAS	NaBH ₄	97	FERNÁNDEZ <i>et al.</i> (2015)
CV-AAS	SnCl ₂	4,9	NASCIMENTO NETO <i>et al.</i> (2012)
CV-AFS	SnCl ₂	0,9	DA SILVA <i>et al.</i> (2010)
PVG-AFS	Ácido Fórmico	0,63	CHEN <i>et al.</i> (2017)
PVG-CVAAS	Ácido Fórmico	0,28	SILVA, NOBRE, LOPES (2019)
PVG-CVAAS	Ácido Fórmico	0,68	STURGEON, LUONG (2013)
PVG-GFAAS	Ácido Fórmico	300	POTES <i>et al.</i> (2016)
PVG-ICP-MS	Ácido Fórmico	1,6	CHEN <i>et al.</i> (2017)

Fonte: próprio autor.

Pode-se observar, com os dados da Tabela 6, que o LOD deste trabalho é cerca de 10 vezes melhor que os obtidos pela CVG tradicional que usaram os agentes redutores NaBH₄ e SnCl₂ e a mesma técnica de detecção (AAS). Cabe ressaltar que o limite de detecção obtido neste trabalho foi melhor que o reportado por muitos estudos na literatura, incluindo os sistemas de geração de vapor de Hg que usaram técnicas de detecção com maior sensibilidade analítica como AFS e ICP-MS.

5.8 Aplicação do método de geração de vapor frio de Hg em amostra de sedimento

O sistema de geração de vapor proposto foi aplicado para determinação de mercúrio total em amostras de sedimentos contaminados pelo óleo que atingiu as praias do Nordeste brasileiro em 2019. A concentração de mercúrio total nas amostras analisadas foi relativamente baixa, considerando os níveis estabelecidos pelos órgãos ambientais brasileiros (Tabela 7). A concentração de Hg nas amostras analisadas não apresentaram nenhum padrão ao longo dos pontos de coleta. Entre as amostras de sedimentos analisadas, as amostras 1, 3 e 6 foram as que apresentaram maiores concentrações de Hg, no entanto, não ultrapassaram o limite considerado prejudicial à biota de acordo com a legislação brasileira (CONAMA 454/2012).

Tabela 7 – Concentração média de HgT em amostras de sedimentos de praias atingidas pelo derramamento de óleo.

Ponto	Local	HgT (mg kg⁻¹)
1	Paracuru	0,272 ± 0,058
2	Paracuru	0,172 ± 0,043
3	Paracuru	0,269 ± 0,059
4	Taíba	0,174 ± 0,045
5	Taíba	0,197 ± 0,043
6	Taíba	0,290 ± 0,058

Fonte: próprio autor.

Valores em média ± intervalo de confiança (n=3).

Em geral, os sedimentos analisados não apresentaram concentrações acima dos níveis estabelecidos pela legislação brasileira (1,0 mg kg⁻¹) e, portanto, apresentam riscos ecotoxicológicos baixos associados à presença de mercúrio nas amostras de sedimentos estudadas. Tendo em vista a importância desse estudo para detectar a possível toxicidade dos sedimentos contaminados por óleo, são necessários estudos mais abrangentes, envolvendo um número maior de amostras de diferentes regiões atingidas pelo óleo.

6 CONCLUSÃO

O estudo mostrou que a geração de espécies voláteis de Hg por TVG, é fortemente dependente de boas condições de temperatura do reator, concentração de ácido fórmico e tempo de irradiação no reator (lâmpada de infravermelho). O fluxo de gás de arraste e o tipo de GLS também têm grande influência na sensibilidade do método, uma vez que esses parâmetros proporcionaram separação quantitativa das espécies de mercúrio da fase líquida para fase gasosa. A máxima intensidade de sinal foi obtida empregando baixa vazão de gás, e um menor tempo de irradiação da amostra, oferecendo ótimo custo-benefício ao método.

A redução termoquímica empregando radiação infravermelha, combinada com a técnica CV-AAS para análise de amostras em meio de ácido fórmico, foi aplicada com sucesso para a determinação de Hg total em material de referência certificado (PACS-2) e amostras de sedimento marinho. O método mostrou ser adequado, apresentando excelente exatidão e ótima limite de detecção, comparado a outras técnicas convencionais.

Foi possível aplicar o método desenvolvido para análise de amostras de sedimento contaminadas com óleo. As amostras analisadas apresentaram concentrações baixas de Hg, que não representam risco toxicológico de contaminação por mercúrio. Portanto, foi possível desenvolver um método analítico simples, rápido, de baixo custo com uma abordagem ambientalmente correta quando comparado a outros métodos de geração de vapor convencionais.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. M.; DOUMENQ, P.; AWALEH, M. O.; SYAKTI, A. D.; ASIA, L.; CHIRON, S. Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-city (Republic of Djibouti). **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 120, n. 1-2, p. 340-346, jul. 2017.
- AKIYA, N.; SAVAGE, P. E. Role of water in formic acid decomposition. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 44, n. 2, p. 405-415, fev. 1998.
- ALMEIDA, I. L. S.; OLIVEIRA, M. D. R.; SILVA, J. B. B.; COELHO, N. M. M. Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 124, p. 326-330, jan. 2016.
- AJSUVAKOVA, O. P. *et al.* Sulfhydryl groups as targets of mercury toxicity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 417, p. 213343, 2020.
- ANVISA. Rdc nº 42, de 29 de agosto de 2013. **Regulamento Técnico Mercosul Sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**. n. 168, Seção 1, p. 33-33. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/29081>. Acesso em: 22 abr. 2020.
- ARAUJO, K. C.; BARRETO, M. C.; SIQUEIRA, A. S.; FREITAS, A. C. P.; OLIVEIRA, L. G.; BASTOS, M. E. P.A.; ROCHA, M. E. P.; SILVA, Lucimary A.; FRAGOSO, Wallace D.. Oil spill in northeastern Brazil: application of fluorescence spectroscopy and parafac in the analysis of oil-related compounds. **Chemosphere**, [s.l.], v. 267, p. 1-10, mar. 2021.
- BARCELLOS, C. *et al.* **Avaliação dos impactos sobre a saúde do desastre da mineração da Vale (Brumadinho, MG)**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 16 p. 2019. Disponível em: http://www.epsvj.fiocruz.br/sites/default/files/files/relatC3%B3rio_Brumadinho_impacto_sa%C3%BAde_01_fev_b.pdf. Acesso em: 20/04/2020.
- BARHAM, H. N.; CLARK, L. W. The Decomposition of Formic Acid at Low Temperatures I. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 73, n. 10, p. 4638-4640, out. 1951.
- BAUDO, R.; GIESY, J.; MUNTAU, H. Sediments: Chemistry and Toxicity of in place Pollutants. Florida: CRC Press, 1990, 424p.
- BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts, instrumentation and techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 2. ed. Norwalk: Perkin-Elmer Corporation, 2002.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, p. 596-600, 2004.
- BONSIGNORE, M. *et al.* Mercury isotope signatures in sediments and marine organisms as tracers of historical industrial pollution. **Chemosphere**, v. 258, p. 127435, nov. 2020.

BOROWSKA, M.; JANKOWSKI, K. Sensitive determination of bioaccessible mercury in complex matrix samples by combined photochemical vapor generation and solid phase microextraction coupled with microwave induced plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 219, p. 1-7, nov. 2020.

BRUM, H. D.; CAMPOS-SILVA, J. V.; OLIVEIRA, E. G. Brazil oil spill response: government inaction. **Science**, [s.l.], v. 367, n. 6474, p. 155.3-156, jan. 2020. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

CAMPOS, V. M. *et al.* Investigation of a rapid infrared heating assisted mineralization of soybean matrices for trace element analysis. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 280, p. 96-102, maio 2019.

CHAN, T. Y. K. Inorganic mercury poisoning associated with skin-lightening cosmetic products. **Clinical Toxicology**, [s.l.], v. 49, n. 10, p.886-891, 9 nov. 2011.

CHEN, G.; LAI, B.; MAO, X. Reflux open-vessel digestion system can overcome volatilization loss in mercury speciation analysis. **Talanta**, [s.l.], v. 191, p. 209-215, jan. 2019.

CHEN, G.; LAI, B.; MEI, N.; LIU, J.; MAO, X. Mercury speciation by differential photochemical vapor generation at UV-B vs. UV-C wavelength. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 137, p. 1-7, nov. 2017.

CHEN, T.; LIN, Y.; LI, H.; YANG, R.; HOU, X.; ZHENG, B.; ZHENG, C. Reduction of mercury(II) by electrons contained in carbon dots: an environmentally friendly cold vapor generation for mercury analysis. **Chinese Chemical Letters**, [s.l.], v. 31, n. 10, p. 2678-2682, out. 2020.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). 2012. **Resolução nº 454**. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 02 maio 2021.

COULIBALY, M; BAMBA, D; YAO, N. G. A.; ZORO, E. G.; RHAZI, M. E. Some aspects of speciation and reactivity of mercury in various matrices. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 19, n. 7, p. 832-840, jul. 2016.

COSTA, G. O. T.; MACHADO, A. F.; AMARAL, P. V. Vulnerability to poverty in Brazilian municipalities in 2000 and 2010: a multidimensional approach. **Economia**, [s.l.], v. 19, n. 1, p. 132-148, jan. 2018.

DANTAS, A. N. S. *et al.* The combination of infrared and microwave radiation to quantify trace elements in organic samples by ICP OES. **Talanta**, [s.l.], v. 107, p. 292-296, mar. 2013.

DENMARK, I. S.; BEGU, E.; ARSLAN, Z.; HAN, F. X.; SEITER-MOSER, J. M.; PIERCE, E. M. Removal of inorganic mercury by selective extraction and coprecipitation for determination of methylmercury in mercury-contaminated soils by chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS). **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 1041, p. 68-77, dez. 2018.

- D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; STURGEON, R.E. The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. **Spectrochim. Acta B**, v. 60, p. 423 – 438, 2005.
- D'ULIVO, A. Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes: Towards the clarification of most controversial aspects. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 65, p. 360-375, 2010.
- D'ULIVO, A. et al. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, [s.l.], v. 83, p. 1283-1340, 2011.
- D'ULIVO, A. The contribution of chemical vapor Generation coupled with atomic or mass spectrometry to the comprehension of the chemistry of aqueous. **J. Anal. At. Spectrom**, v. 34, p. 823-847, 2019.
- EVANS, R. D. *et al.* Partitioning and kinetics of methylmercury among organs in captive mink (*Neovison vison*): A stable isotope tracer study. **Environmental Toxicology And Pharmacology**, [s.l.], v. 42, p.163-169, mar. 2016.
- FAO, **Fisheries and aquaculture topics**. Fish and seafood utilization. Topics fact sheets. FAO Fisheries and Aquaculture Department, 2011.
- FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M. B. A. Determinação de mercúrio e metilmercúrio em amostras de cabelo e peixes. **Inst. Adolfo Lutz**, v. 68, n. 3, p. 451-460, 2009.
- FROIS, C. F. G. *et al.* A comparison between chemical and photochemical vapor generation techniques for mercury determination using univariate and multivariate optimization. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 1-10, maio 2020.
- GAO, Y.; RUI, L.; LU, Y. Application of chemical vapor generation in ICP-MS: a review. **Chinese Science Bulletin**, [s.l.], v. 58, p. 1980-1991, mar. 2013.
- GAO, Y.; SHI, Z.; LONG, Z.; WU, P.; ZHENG, C.; HOU, X. Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 103, p. 1-14, jul. 2012.
- GIERSZ, J.; BARTOSIAK, M.; JANKOWSKI, K. Sensitive determination of Hg together with Mn, Fe, Cu by combined photochemical vapor generation and pneumatic nebulization in the programmable temperature spray chamber and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 167, p. 279-285, maio 2017.
- GIL, S.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-Promoted Cold Vapor Generation in the Presence of Formic Acid for Determination of Mercury by Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 78, n. 17, p. 6260-6264, set. 2006.
- GOUVEIA, S. T.; FATIBELLO-FILHO, O.; NÓBREGA, J. A. Infra-red Heating as an Alternative Technique for Fast Sample Preparation, **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 261-265, jun. 2000.

GOVINDASAMY, M.; SRIRAM, B.; WANG, S.; CHANG, Y.; RAJABATHAR, J. R. Highly sensitive determination of cancer toxic mercury ions in biological and human sustenance samples based on green and robust synthesized stannic oxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide sheets. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 1137, p. 181-190, nov. 2020.

HASSAN, H; ELEZZ, A. A; ABUASALI, M; ALSAADI, H. Baseline concentrations of mercury species within sediments from Qatar's coastal marine zone. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 142, p. 595-602, maio 2019.

HEJAMI, A. A.; BEAUCHEMIN, D. New infrared-heated sample introduction system for enhanced analytical performance of inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 33, n. 5, p. 738-744, 2018.

HEJAMI, A. A.; BURGNER, J.; BURGNER, M. J.; BEAUCHEMIN, D. How much aqueous sample can an inductively coupled plasma withstand? **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 35, n. 7, p. 1300-1305, 2020.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2013.

HOU, X.; AI, X.; JIANG, X.; DENG, P.; ZHENG, C.; LV, Y. UV light-emitting-diode photochemical mercury vapor generation for atomic fluorescence spectrometry. **The Analyst**, [s.l.], v. 137, n. 3, p. 686-690, 2012.

HSU, D. S. Y. *et al.* Thermal Decomposition Of Formic Acid At High Temperatures In Shock Waves. **Symposium (International) on Combustion**, v. 19, p. 89-96, 1982.

HUANG, L., Sites, J. Elimination of *Listeria monocytogenes* on hotdogs by infrared surface treatment. **J. Food Sci.** v. 73 n. 1, p. 27-31, 2008.

JIANG, X.; GAN, W.; WAN, L.; ZHANG, H.; HE, Y. Determination of mercury by electrochemical cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry using polyaniline modified graphite electrode as cathode. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 65, n. 2, p. 171-175, fev. 2010.

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 376-385, 2016.

KUEHNER, J; ALVAREZ, R.; PAUSEN, P. J. & MURPHY, T. J. Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation. **Anal. Chem.** v. 44, n. 12, p. 2050-2056, 1972.

LEE, E. H. A Review on Applications of Infrared Heating for Food Processing in Comparison to Other Industries. **Innovative Food Processing Technologies**, [s.l.], p. 431-455, 2021.

- LEE, E. H.; YANG, D. Y. Design and Analysis of Infrared Heating with Overlapping Heater Array Scheme for Industrial Application. **Heat Transfer Engineering**, [s.l.], v. 39, n. 15, p. 1344-1354, 18 set. 2017.
- LEVINE, Keith E.; LEVINE, Michael A.; WEBER, Frank X.; HU, Ye; PERLMUTTER, Jason; GROHSE, Peter M.. Determination of Mercury in an Assortment of Dietary Supplements Using an Inexpensive Combustion Atomic Absorption Spectrometry Technique. **Journal Of Automated Methods And Management In Chemistry**, [s.l.], v. 2005, n. 4, p. 211-216, 2005.
- LI, M. *et al.* UV photochemical vapor generation–nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometric determination of nickel. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 33, p. 1086-1091, 2018.
- LISBOA, M. T.; CLASEN, C. D.; ORESTE, E. Q.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Comparison between Vapor Generation Methods Coupled to Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Hg in Glycerin Samples. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 29, n. 3, p. 1635-1640, 19 fev. 2015.
- LIU, J.; WANG, J.; NING, Y.; YANG, S.; WANG, P.; SHAHEEN, S. M.; FENG, X; RINKLEBE, J. Methylmercury production in a paddy soil and its uptake by rice plants as affected by different geochemical mercury pools. **Environment International**, [s.l.], v. 129, p. 461-469, ago. 2019.
- LIU, R.; XU, M.; SHI, Z.; ZHANG, J.; GAO, Y.; YANG, Lu. Determination of total mercury in biological tissue by isotope dilution ICPMS after UV photochemical vapor generation. **Talanta**, [s.l.], v. 117, p. 371-375, dez. 2013.
- LOGERAIS, P. O.; BOUTEVILLE, A. Modelling of an infrared halogen lamp in a rapid thermal system. **International Journal Of Thermal Sciences**, [s.l.], v. 49, n. 8, p. 1437-1445, ago. 2010.
- LOURENÇO, R. A.; COMBI, T.; ALEXANDRE, M. R.; SASAKI, S. T.; ZANARDI-LAMARDO, E.; YOGUI, G. T. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 156, p. 1-5, jul. 2020.
- LOURENÇO, R. A. *et al.* Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, April, p. 111219, 2020.
- MACEDO, S. M., *et al.* Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. **Talanta**, [s.l.], v. 80, n. 2, p. 974-979, 15 dez. 2009.
- MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 153, p. 1-3, abr. 2020.

MARTÍNEZ, R. F., *et al.* Evaluation of different digestion systems for determination of trace 4 mercury in seaweeds by cold vapour atomic fluorescence 5 spectrometry. **J. Food Compos. Anal.**, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2014.10.003>.

MATTIO, E., *et al.* Modified 3D-printed device for mercury determination in Waters. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 1082, p. 78-85, nov. 2019.

MEYER, D. M., *et al.* Policy Development Fosters Collaborative Practice: The Example of the Minamata Convention on Mercury. **Dental Clinics of North America**, v. 60, n. 4, p. 921-942, 2016.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, [s.l.], v. 4, p. 487-495, 2000.

MONTESINOS, P. C. *et al.* Cold vapor atomic fluorescence determination of mercury in milk by slurry sampling using multicommutation. **Analytica Chimica Acta**, v. 506, p. 145 - 153, 2004.

MORA, J.; MAESTRE, S.; HERNANDIS, V.; TODOLÍ, J. L. Liquid-sample introduction in plasma spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 3, p. 123-132, mar. 2003.

MORAES, P. M. *et al.* GFAAS determination of mercury in muscle samples of fish from Amazon, Brazil. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 14, p. 2614-2617, 2013.

NAKAHARA, T. Development of Gas-Phase Sample-Introduction Techniques for Analytical Atomic Spectrometry. **Analytical Sciences**, [s.l.], v. 21, p. 477-484, 2005.

NASCIMENTO NETO, A. P. N. *et al.* Method validation for the determination of total mercury in fish muscle by cold vapour atomic absorption spectrometry. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, [s.l.], v. 29, p. 617-624, 2012.

O'CONNOR, D.; HOU, D.; OK, Y. S.; MULDER, J.; DUAN, L.; WU, Q.; WANG, S.; TACK, F. M. G.; RINKLEBE, J. Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: a critical review. **Environment International**, [s.l.], v. 126, p. 747-761, maio 2019.

OLESIK, J. W.; HARTSHORNE, J. A.; CASEY, N.; LINARD, E.; DETTMAN, J. R. Further insight into analyte transport processes and water vapor, aerosol loading in ICP-OES and ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 176, p. 1-10, fev. 2021.

OLIVEIRA, L. G.; ARAÚJO, K. C.; BARRETO, M. C.; BASTOS, M. E. P.A.; LEMOS, S. G.; FRAGOSO, W. D. Applications of chemometrics in oil spill studies. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 166, p. 1-13, jul. 2021.

OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; CERQUEIRA, J. R.; SOARES, S. A. R.; GARCIA, K. S.; PAVANI FILHO, A.; ROSA, M. L. S.; SUZART, C. M.; PINHEIRO, L. L.; MOREIRA, I. T. A. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: forensic

geochemistry in the identification of the source of the oily material. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 160, p. 1-7, nov. 2020.

ORESTE, E. Q. *et al.* Determination of Hg in biological samples and ethanol fuel by photochemical vapor generation after pre-concentration in a gold trap. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 28, p. 1779-1787, 2017.

ORESTE, E. Q.; JESUS, A.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, M. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: determination of hg in biological samples by cv-aas. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 109, p. 5-9, jul. 2013.

PARK, J.; ZHENG, W. Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. **Journal Of Preventive Medicine & Public Health**, [s.l.], v. 45, n. 6, p. 344-352, nov. 2012.

PEREIRA, L.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. L. A.; BORGES, D. L. G. Multivariate assessment of extraction conditions for the fractionation analysis of mercury in oily sludge samples using cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 34, n. 9, p. 1932-1941, 2019.

PERROT, V.; LANDING, W. M.; GRUBBS, R. D.; SALTERS, V. J. M. Mercury bioaccumulation in tilefish from the northeastern Gulf of Mexico 2 years after the Deepwater Horizon oil spill: insights from hg, c, n and s stable isotopes. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 666, p. 828-838, maio 2019.

POTES, M. L. *et al.* Determination of mercury in fish by photochemical vapor generation graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, [s.l.], v. 8, p. 8165-8172, 2016.

PROCH, J.; NIEDZIELSKI, P. In-spray chamber hydride generation by multi-mode sample introduction system (MSIS) as an interface in the hyphenated system of high performance liquid chromatography and inductivity coupled plasma optical emission spectrometry (HPLC/HG-ICP-OES) in arsenic species determination. **Talanta**, [s.l.], v. 208, p. 1-9, fev. 2020.

RALSTON, N. V. C.; RAYMOND, L. J. Mercury's neurotoxicity is characterized by its disruption of selenium biochemistry. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - General Subjects**, [s.l.], v. 1862, n. 11, p. 2405-2416, nov. 2018.

REZENDE, P. S.; MOURA, P. A. S.; JUNIOR, W. A. D.; NASCENTES, C.C.; WINDMOLLER, C. C.; COSTA, L. M. Arsenic and Mercury mobility in Brasillian Sediments from the São Francisco River Basin. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n.5, p. 910-918, 2011.

RIBEIRO, A. S. *et al.* Ultrasound-assisted vapor generation of mercury. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 388, n. 4, p. 849-857, 13 mar. 2007.

RICE, K. M. *et al.* Environmental Mercury and Its Toxic Effects. **J. Prev. Med. Public Health**, Huntington, v. 47, n. 2, p. 74-83, 2014.

ROBBINS, Wayne B.; CARUSO, Joseph A. Development of Hydride Generation Methods for Atomic Spectroscopic Analysis. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 51, n. 8, p. 889-899, jul. 1979.

ROMANOVSKIY, K. *et al.* A novel photochemical vapor generation for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te. **Talanta**, [s.l.], v. 187, p. 370-378, 2018.

SAJED, S.; AREFI, F.; KOLAHDOUZ, M.; SADEGHI, M. A. Improving sensitivity of mercury detection using learning based smartphone colorimetry. **Sensors Actuators B Chem.**, v. 298, p. 126942, 2019.

SILVA, D. L. F.; COSTA, M. A. P.; SILVA, L. O.B.; SANTOS, W. N. L. Simultaneous determination of mercury and selenium in fish by CVG AFS. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 273, p. 24-30, fev. 2019.

SILVA, N. A.; NOBRE, N. F.; LOPES, G. S. Rapid and Low Cost Determination of Total Mercury in Cat Foods by Photochemical Vapor Generation Coupled to Atomic Absorption Spectrometry. **Biological Trace Element Research**, [s.l.], v. 199, n. 3, p. 1161-1169, 29 maio 2020.

SISSINI, M. N.; BERCHEZ, F.; HALL-SPENCER, J.; GHILARDI-LOPES, N.; CARVALHO, V. F.; SCHUBERT, N.; KOERICH, G.; DIAZ-PULIDO, G.; SILVA, J.; SERRÃO, E. Brazil oil spill response: protect rhodolith beds. **Science**, [s.l.], v. 367, n. 6474, p. 156-156, jan. 2020.

SERRÃO, E. Brazil oil spill response: protect rhodolith beds. **Science**, [s.l.], v. 367, n. 6474, p. 156-156, jan. 2020.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, TIMOTHY A. **Principles of instrumental analysis**. 5. ed. Philadelphia: Harcourt Brace College, 1998.

SOARES, M. O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M.; ARAUJO, J. T.; CAMPOS, C. C.; FERREIRA, S. M. C.; MATTHEWS-CASCON, H. Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, [s.l.], v. 115, p. 1-7, maio 2020.

SOUKAL, J.; STUREGON, R. E.; MUSIL, S. Efficient photochemical vapor generation of molybdenum for ICPMS detection. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 19, p. 11688-11695, 2018.

SOUZA, J. P.; CERVEIRA, C.; MICELI, T. M.; MORAES, D. P.; MESKO, M. F.; PEREIRA, J. S. F. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 321, p. 1-9, ago. 2020.

STURGEON, R.E.; LUONG, V. Photo- and thermo-chemical vapor generation of Mercury. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 28, p. 1610-1619, 2013.

STURGEON, R. E. Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 32, p. 2319-2340, 2017.

TAI, C.; JIANG, S.; SAHAYAM, A.C. Determination of As, Hg and Pb in herbs using slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 192, p. 274-279, 2016.

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

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy metal toxicity and the environment. **Mol. Clin. Environ. Toxicol.**, [s.l.], v. 101, p. 133-164, 2012.

THOMAS, C. C.; NSONWU-ANYANWU, A. C.; USORO, C. A. O.; AGORO, E. S.; IDENYI, A. N. Hepato-renal toxicities associated with heavy metal contamination of water sources among residents of an oil contaminated area in Nigeria. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 212, p. 1-7, abr. 2021.

THOMPSON, F.; OLIVEIRA, B. C.; CORDEIRO, M. C.; MASI, B. P.; RANGEL, T. P.; PAZ, P.; FREITAS, T.; LOPES, G.; SILVA, B. S.; CABRAL, A. S. Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 705, p. 1-6, fev. 2020.

VIANA, J. L. M.; MENEGÁRIO, A. A.; FOSTIER, A. H. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: a review of extraction techniques. **Talanta**, [s.l.], v. 226, p. 1-14, maio 2021.

VIEIRA, H. C.; BORDALO, M. D.; FIGUEROA, A. G.; SOARES, A. M. V. M.; MORGADO, F.; ABREU, S. N.; OSTEN, J. Rendón-Von. Mercury distribution and enrichment in coastal sediments from different geographical areas in the North Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 165, p. 112153-112163, abr. 2021.

WILLIAMS, A.; HEJAMI, A. A.; BEAUCHEMIN, D. Methods to increase sample transport efficiency in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry when analyzing nanoparticles. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 35, n. 10, p. 2165-2170, 2020.

WU, L. *et al.* Microwave-enhanced cold vapor generation for speciation analysis of Mercury by atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 94, p. 146-151, maio 2012.

YANG, L. *et al.* Toxicity of mercury: Molecular evidence. **Chemosphere**, [s.l.], v. 245, p.1-35, abr. 2020.

YASAKA, Y. *et al.* Controlling the Equilibrium of Formic Acid with Hydrogen and Carbon Dioxide Using Ionic Liquid. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 114, n. 10, p. 3510-3515, 18 mar. 2010.

YIN, Y.; LIU, J.; JIANG, G. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 30, n. 10, p. 1672-1684, nov. 2011.

YU, Y.; JIA, Y. SHI, Z.; CHEN, Y.; NI, S.; WANG, R.; TANG, Y.; GAO, Y. Enhanced Photochemical Vapor Generation for determination of Bismuth by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Anal. Chem.**, [s.l.] p. 1-23, out. 2018.

ZHANG, C. YU, Z-G.; ZENG, G-M.; JIANG, M.; YANG, Z-Z.; CUI, F.; ZHU, M-Y.; SHEN, L-Q.; HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, [s.l.], v. 73, p. 270-281, dez. 2014.

ZHANG, N. *et al.* Multielemental analysis of botanical samples by ICP-OES and ICP-MS with focused infrared lightwave ashing for sample preparation. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 134, p. 68-77, set. 2017.

ZOU, Z. *et al.* Nanomaterials for photochemical vapor generation-analytical atomic spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 114, p. 242-250, maio 2019.