



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DA GERAÇÃO
FOTOQUÍMICA DE VAPOR PARA A DETERMINAÇÃO DE
MERCÚRIO EM RESÍDUOS SÓLIDOS POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

BEATRIZ ORZEHOVICZ

Florianópolis
Julho/2016

Beatriz Orzechovicz

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DA GERAÇÃO FOTOQUÍMICA
DE VAPOR PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM
RESÍDUOS SÓLIDOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Daniel Lazaro Gallindo Borges

Coorientador: Graziela Salvador

Florianópolis
Julho/2016

Beatriz Orzechovicz

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DA GERAÇÃO FOTOQUÍMICA
DE VAPOR PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM
RESÍDUOS SÓLIDOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Daniel L. G. Borges
Orientador

Prof. Cristiane L. Jost

Prof. Gustavo A. Micke

Florianópolis
Julho/2016

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE ABREVIATURAS	7
RESUMO	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1. Resíduos sólidos	11
2.2. Mercúrio.....	11
2.3. Espectrometria de absorção atômica (AAS)	14
2.4. Geração química de vapor (CVG).....	15
2.5. Geração fotoquímica de vapor (PVG).....	16
3 OBJETIVOS	21
3.1. Objetivo geral.....	21
3.2. Objetivos específicos	21
4 METODOLOGIA	22
4.1. Instrumentação.....	22
4.2. Reagentes e materiais de referência	22
4.3. Procedimento analítico	23
5.1. Influência do tempo de exposição à radiação UV.....	25
5.2. Avaliação da concentração de ácidos orgânicos	26
5.4. Determinação de mercúrio	30
5.4.1. Parâmetros de mérito e resultados	30
6 CONCLUSÕES	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes de um espectrômetro de absorção atômica. ¹⁶	14
Figura 2. Efeito do tempo de exposição à radiação UV da amostra contendo o 80 µg L ⁻¹ de Hg em meio de ácido acético e ácido fórmico em concentrações de 15% (v/v) cada, no intervalo de 0 a 62 s.	25
Figura 3. Superfície de resposta relacionando a concentração de ácido acético e ácido fórmico ao sinal obtido, após a exposição da solução à radiação UV durante 17 s, contendo 80 µg L ⁻¹ de Hg.	27
Figura 4. Efeito da concentração de ácido fórmico no sinal obtido para 80 µg L ⁻¹ de Hg após 17 s de exposição à radiação UV.	28
Figura 5. Sinais analíticos obtidos para Hg por PVG-AAS, na presença de concomitantes, simulando a interferência por espécies adicionadas de NO ₃ ⁻ . Sinais obtidos a partir de soluções aquosas contendo 80 µg L ⁻¹ de Hg em meio de ácido fórmico 5% (v/v), após tempo de exposição de 17 s.	29
Figura 6. Curva de calibração para Hg em meio de ácido fórmico 5% (v/v); tempo de exposição à radiação UV de 17 s.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa utilizado para a digestão ácida em micro-ondas em amostras de lodo e borra provenientes da indústria petroquímica.....	24
Tabela 2. Testes de adição e recuperação para as amostras de borra lixiviadas em diferentes valores de pH, utilizando concentrações de mercúrio de 20, 60 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$	31
Tabela 3. Parâmetros de mérito para a determinação de Hg por PVG-AAS	31

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS - Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*)
- CRM – Material de referência certificado (*Certified reference material*)
- CV-AAS - Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (*Cold vapor atomic absorption spectrometry*)
- CV-AFS - Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (*Cold vapor atomic fluorescence spectrometry*)
- CVG - Geração química de vapor (*Chemical vapor generation*)
- EDL - Lâmpada de descarga sem eletrodos (*Electrodeless discharge lamp*)
- GC - Cromatografia gasosa (*Gas chromatography*)
- GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (*Gas chromatography coupled to mass spectrometry*)
- GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*)
- GLS - Separador gás-líquido (*Gas-liquid separator*)
- HCL - Lâmpada de cátodo oco (*Hollow cathode lamp*)
- HG - Geração de hidretos (*Hydride generation*)
- HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*)
- ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)
- LOD - Limite de detecção (*Limit of detection*)
- LOQ - Limite de quantificação (*Limit of quantification*)
- MeHg - Metilmercúrio
- PTFE - Politetrafluoretileno (*Polytetrafluoroethylene*)
- PVG - Geração fotoquímica de vapor (*Photochemical vapor generation*)
- RSD - Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)
- R²- Coeficiente de correlação
- TMAH - Hidróxido de tetrametilamônio (*Tetramethylammonium hydroxide*)

RESUMO

Neste trabalho foi investigado um método analítico para a determinação de mercúrio em amostras de resíduos sólidos utilizando a técnica de geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica. As amostras de resíduos sólidos foram submetidas à lixiviação em pH 2,88 e 4,93 e também preparadas por digestão ácida assistida por micro-ondas. Foram avaliados os parâmetros que influenciam no desempenho da PVG, como o tipo e concentração de ácidos de baixa massa molar, o tempo de exposição à radiação UV e as possíveis interferências causadas por espécies concomitantes. Após o estudo destes parâmetros, as condições ideais para a PVG foram encontradas, sendo o tempo de exposição à radiação de UV de 17 s e a concentração de ácido fórmico de 5% (v/v). Sob as condições otimizadas, valores obtidos nos testes de adição e recuperação para borra ficaram entre 67 e 83% para pH 2,88 e na faixa de 31 a 43% para o pH de 4,93. Não foi possível a recuperação de Hg nas amostras digeridas. Os valores obtidos para os testes de adição e recuperação e a não recuperação de Hg nas amostras digeridas se devem a presença de espécies concomitantes como os íons nitrato, que inibem a formação de radicais e causam a supressão do sinal analítico. Visto que não foi possível realizar a quantificação de mercúrio, são necessários mais estudos sobre o preparo de amostras com o objetivo de eliminar o efeito causado por espécies concomitantes em PVG-AAS.

Palavras-chave: Geração fotoquímica de vapor, mercúrio, espectrometria de absorção atômica.

1 INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento que apresenta alta toxicidade devido a sua volatilidade e às diferentes formas em que se encontra, podendo causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana. Este fato remete a uma preocupação sobre o monitoramento deste elemento em amostras de diversas procedências, incluindo as de resíduos sólidos. A norma ABNT NBR 10004:2004 é responsável pela definição de resíduos sólidos assim como sua classificação.¹

Valores acima dos padrões aceitos para mercúrio, segundo a legislação brasileira, significam uma fonte em potencial de poluição ou contaminação em diversos meios, como por exemplo, água superficial e subterrânea, biota e o solo.²

O mercúrio pode ser encontrado no ambiente em sua forma elementar e nas formas orgânica e inorgânica, que apresentam níveis distintos de toxicidade.³ Estas espécies de mercúrio estão presentes no ambiente de forma natural por meio da suspensão de partículas do solo pelos ventos, queimadas de florestas e emanações do solo e águas superficiais, enquanto as fontes antropogênicas incluem a queima de combustíveis fósseis, incineração de lixo, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas fluorescentes, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros.^{3,4}

Devido às diversas formas de liberação de mercúrio e ao risco que ele representa ao meio ambiente e à saúde humana, faz-se necessário o monitoramento de sua concentração nos mais variados meios.

Em amostras que possuem uma matriz complexa, a determinação de diversos elementos não é um processo simples. Uma alternativa útil para a análise de amostras de alta complexidade é a separação do analito da matriz. Este processo pode ocorrer através da transformação da espécie de interesse em um composto volátil para posteriormente ser transportado para o sistema de detecção, o que constitui o princípio das técnicas de geração de vapor.^{5,6}

Entre os sistemas de geração de vapor, a geração fotoquímica de vapor (PVG) oferece uma nova perspectiva para este campo de estudo, sendo um método eficiente para a introdução da amostra e para a separação do analito da matriz. Esta técnica consiste na transformação de espécies químicas em compostos voláteis através da interação do analito com um precursor orgânico e a sua exposição à radiação UV. Ao converter o analito em uma espécie volátil, pode-se separá-lo da matriz da amostra,

aumentando a seletividade da técnica, permitindo a pré-concentração e a obtenção de melhores limites de detecção.⁷ Sabendo das vantagens que este método oferece, pretende-se, portanto, ampliar as investigações acerca de processos envolvendo a PVG, permitindo utilizar este método acoplado a técnicas como a espectrometria de absorção atômica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Resíduos sólidos

Segundo a ABNT NBR 10004:2004 resíduos sólidos são definidos como resíduos nos estados sólido e semissólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.¹

A partir da definição de resíduo sólido, a ABNT NBR 10004:2004 prevê a classificação destes resíduos em duas classes: classe I – perigosos e classe II – não perigosos. Os resíduos não perigosos ainda são classificados como não inertes (II – A) e inertes (II – B). Esta classificação baseia-se na presença de substâncias que podem apresentar risco para a saúde pública e/ou riscos ao meio ambiente. A norma também apresenta uma lista de substâncias tóxicas e a concentração máxima permitida para diversos elementos químicos e substâncias.¹

A ABNT NBR 10005:2004 traz os procedimentos de lixiviação para ensaios de toxicidade, com o objetivo a determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido por meio de dissolução no meio extrator, simulando uma situação real do ecossistema.⁸

2.2. Mercúrio

O mercúrio, elemento químico de número atômico 80, é um metal líquido à temperatura ambiente, inodoro, de cor prateada e brilhante. Com exceção dos gases nobres, é o único elemento cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente.⁹

O mercúrio ocorre de forma natural e antropogênica no meio ambiente. Em ambos os casos, pode apresentar-se na forma inorgânica e/ou orgânica. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar (Hg^0), o íon mercurioso (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico (Hg^{2+}). Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado

covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) os mais comuns.^{10,11}

A exposição humana ao mercúrio e a seus compostos, através da ingestão de alimentos ou do contato com vapores, causa severos efeitos no sistema neurológico, afetando, ainda, os tratos gastrointestinal e urinário.² Os vapores de mercúrio são lipossolúveis, o que lhes permite atravessar membranas celulares e serem rapidamente absorvidos pelo organismo. A absorção ocorre principalmente pelas vias digestiva e a respiratória, que é a mais importante via de introdução de vapor de mercúrio elementar no organismo. Neste processo, o elemento é absorvido do ar e se difunde na membrana alvéolo-capilar, passando para o sangue e estabelecendo-se nos eritrócitos.⁹

No Brasil, a concentração máxima permitida de Hg em resíduos sólidos no extrato obtido através do processo de lixiviação é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, segundo ABNT NBR 10004:2004.¹ De acordo com a portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011, a concentração máxima permitida de Hg na água para consumo humano é de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.¹² A alta toxicidade do mercúrio aliada à baixa concentração em algumas amostras, bem como a sua natureza volátil e associação com outros compostos fazem com que sejam necessárias técnicas adequadas para a sua determinação em diferentes matrizes.¹¹

Diversos métodos são empregados para a determinação de mercúrio, dentre os quais cita-se a colorimetria, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e a vapor frio (CV-AAS), espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS), análise por ativação com nêutrons, cromatografia gasosa, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, cromatografia líquida de alta eficiência e fluorescência de raios-x.^{11,13}

Atualmente, a espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CV-AAS) é a técnica mais utilizada para a determinação de mercúrio total. Na técnica de vapor frio, o mercúrio é quimicamente reduzido para o estado atômico livre, através da reação da amostra com um agente redutor, como cloreto estano ou boridreto de sódio, em um sistema de reação fechado. Os átomos de mercúrio são carregados por um fluxo de argônio através de um tubo conectado na cela de absorção, que está localizada no caminho óptico do espectrômetro de absorção atômica. O limite de detecção para mercúrio utilizando esta técnica pode alcançar até $0,01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.^{11,16,17}

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) permite o uso de pequenas quantidades de amostra e a possibilidade de análise direta de amostras sólidas. Devido à alta volatilidade do mercúrio, existe uma grande dificuldade em encontrar um programa de temperatura adequado, que propicie a degradação da matriz sem volatilizar o mercúrio presente na amostra. Plataformas de grafite compostas por fios ou malhas de ouro, paládio e ligas de platina-ouro como modificador permanente foram utilizadas com êxito para evitar estes problemas. O limite de detecção utilizando esta técnica pode alcançar 1 ng g^{-1} .¹⁸

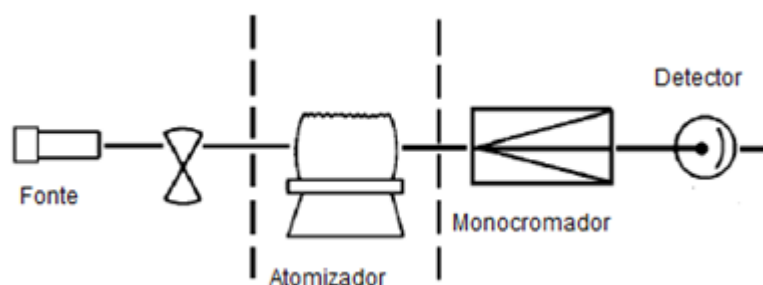
Na espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS) os elétrons são promovidos a um nível energético excitado por meio da absorção de radiação proveniente de uma fonte para, em seguida, retornarem a um estado de menor energia, emitindo radiação com comprimento de onda idêntico ou diferente do emitido pela fonte.¹⁴ O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Este método é mais sensível para a determinação do mercúrio que a CV-AAS, pois a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero, e não como uma pequena variação de um sinal intenso, como no caso da CV-AAS. A AFS é, portanto, uma das técnicas mais sensíveis para determinação de Hg, apresentando limites de detecção normalmente na faixa de $0,001 - 0,01 \text{ ng g}^{-1}$.¹⁰

2.3. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica foi proposta como técnica para análise quantitativa na década de 1950 por Alan Wash. Esta técnica baseia-se no princípio de que átomos livres no estado gasoso são capazes de absorver energia em frequências específicas emitidas por uma fonte de radiação. Ao absorver fótons em um determinado comprimento de onda, ocorrem transições eletrônicas no átomo e a atenuação do feixe de radiação é utilizada como parâmetro de medição para análises quantitativas.^{19,20}

Um espectrômetro de absorção atômica possui basicamente quatro componentes: uma fonte de radiação, atomizador, monocromador e detector, conforme representados na Figura 1.

Figura 1. Componentes de um espectrômetro de absorção atômica.¹⁶



Em instrumentos convencionais, utiliza-se uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linhas), o que garante que apenas as linhas características do próprio elemento serão emitidas.

As principais fontes usadas em absorção atômica são a lâmpada de cátodo oco (HCL) e a lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL). A lâmpada de cátodo oco consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico, revestido internamente pelo elemento a partir do qual se deseja produzir linhas espectrais, selados em um tubo de vidro contendo um gás inerte, geralmente neônio ou argônio. Uma diferença de potencial é aplicada entre o ânodo e o cátodo, ionizando alguns átomos do gás de preenchimento. Os íons positivos formados colidem com o cátodo carregado negativamente, deslocando átomos do elemento de interesse que estavam depositados sobre a superfície do cátodo. Posteriormente, os átomos metálicos deslocados são excitados através do choque com os íons do gás ou com os elétrons.

Ao voltarem para o estado fundamental ou de menor energia, estes átomos liberam a energia absorvida.²⁰ Já a lâmpada de EDL consiste em um bulbo de vidro ou quartzo selado, contendo o elemento que se deseja analisar, junto a um gás inerte. Este bulbo é colocado dentro de um cilindro envolvido por uma bobina helicoidal, que irá gerar um campo magnético. A energia gerada por este campo ioniza o gás inerte e excita os átomos metálicos dentro do bulbo que, ao retornar a estados de menor energia, liberam a energia absorvida, emitindo radiação com o espectro característico do elemento. Para a determinação de elementos voláteis a utilização de uma lâmpada de EDL pode melhorar a razão sinal/ruído, levando a uma maior precisão e menor limite de detecção.

No atomizador ocorre a conversão do analito em átomos livres no estado gasoso, estado necessário para que haja absorção da radiação eletromagnética proveniente da fonte. Um monocromador é utilizado com a finalidade de separar os vários comprimentos de onda que são emitidos a partir da fonte e para isolar a linha de interesse, sendo constituído por redes de difração, espelhos e prismas. O comprimento de onda isolado pelo monocromador é dirigido para o detector, onde a energia eletromagnética é convertida em energia elétrica e processada por um sistema eletrônico.^{16,20}

2.4. Geração química de vapor (CVG)

A eficiência da técnica de AAS depende, frequentemente, do procedimento de introdução da amostra, que geralmente é realizada por meio de nebulizadores pneumáticos para amostras líquidas, onde se forma um aerossol líquido, quando se trata de instrumentos equipados com atomização em chama. Porém, menos de 5% da solução aspirada é introduzida na chama, sendo a maior parte, portanto, descartada. Uma boa alternativa para aumentar a eficiência de transporte da amostra é a transformação da espécie de interesse em um composto volátil, e seu posterior transporte para a célula de atomização. Quando este processo ocorre por meio de uma reação química é denominado geração química de vapor (CVG).⁶

A geração química de vapor é uma técnica analítica bastante sensível na qual os analitos são vaporizados na forma de átomos ou moléculas gasosas através de uma reação química à temperatura ambiente e, posteriormente, transportados para um atomizador ou cela de absorção aquecida ou não.⁶

A CVG pode ser empregada através do método de vapor frio (CV) para a determinação de Hg e Cd; por meio do método de geração de hidreto (HG) para determinação de elementos como As, Se, Bi, Pb, Sb, Sn, Ge e Te; por meio da reação de alquilação para determinação de Sn; utilizando etilação, para determinação de Pb e Hg; e através da geração de compostos carbonílicos para determinação de Ni.⁶

Entre as vantagens que esta técnica apresenta estão a separação do analito da matriz, o que leva à redução de possíveis interferências, o transporte eficiente do analito ao atomizador, alta seletividade para permitir a diferenciação de espécies químicas de um elemento em particular, a possibilidade de se realizar análises por diversos métodos espectrométricos e a possibilidade de especiação do analito, quando acoplada a outras técnicas.^{5,21}

Entretanto, algumas limitações podem ser citadas, já que a etapa inicial é uma reação química e está sujeita a interferências. A forma em que o analito se apresenta e seu estado de oxidação podem ser críticos, concomitantes na solução podem reduzir a eficiência da geração de vapor e o pH da solução e a concentração dos reagentes podem ser cruciais para alguns elementos.⁶

2.5. Geração fotoquímica de vapor (PVG)

Esta técnica visa à transformação de espécies químicas em compostos voláteis através da interação do analito com um precursor orgânico e a sua exposição à radiação UV. Pouco se conhece sobre os mecanismos que ocorrem quando soluções são expostas a radiação UV, porém, não existem relatos na literatura de possíveis mecanismos que não envolvam a formação de radicais.^{6,7}

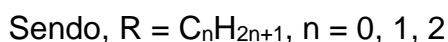
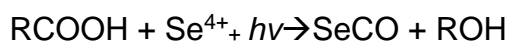
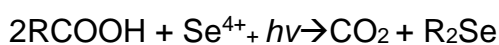
A exposição à radiação UV de soluções aquosas contendo compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de radicais, que podem reduzir o analito para o seu estado elementar ou levar à formação de espécies voláteis quando ácidos orgânicos de baixa massa molar, como o ácido fórmico, acético ou propiônico são adicionados.²²

A PVG, como um sistema de introdução de amostras, traz vantagens como a separação eficiente do analito da matriz, aumentando a seletividade do método, permitindo a pré-concentração e melhores limites de detecção e a ausência de agentes redutores, quando comparada à CVG, diminuindo o custo da técnica e eliminando uma possível fonte de contaminação. A flexibilidade desta técnica permite

sua utilização junto a diversos sistemas de detecção, particularmente no que concerne técnicas de espectrometria atômica e de massa.²³⁻²⁵.

A PVG é uma técnica relativamente recente, tendo sido aplicada para um seleto grupo de elementos, que inclui Fe⁷, As²⁶, Hg^{24,27}, Se²⁸, Co^{22,25}, Ni²², Te²² e Pb²⁹.

Esta técnica foi proposta por *Guo et al.*²⁸ em 2003, quando a radiação UV proveniente de um reator fotoquímico acoplado a um espectrômetro de absorção atômica foi utilizado para a determinação de selênio em soluções aquosas. Foram avaliadas as condições para a maior eficiência na geração de vapor e a presença de interferências causadas por elementos concomitantes em solução. Os autores observaram que após a exposição à radiação UV de soluções contendo ácidos orgânicos de baixa massa molar, o selênio (IV) era convertido em espécies voláteis, sendo rapidamente levadas até o tubo de quartzo para posterior detecção. O limite de detecção obtido foi de 2,5 µg L⁻¹ com RSD de 1,2%. A identificação das espécies voláteis foi feita utilizando-se a técnica de GC-MS, revelando que espécies como SeCO, (CH₃)₂Se e (CH₃CH₂)Se eram formadas na presença de ácido fórmico, acético e propiônico respectivamente. Um conjunto de reações foi proposto para explicar a clivagem dos ácidos orgânicos de baixa massa molar após sua exposição à radiação UV. Sugeriu-se que a decomposição dos ácidos poderia seguir dois caminhos diferentes, geralmente produzindo hidrocarbonetos, CO₂, e pequenas quantidades de CO e H₂O. Hidrogênio e radicais carboxílicos formados podem reduzir o Se(IV) ao seu estado elementar.



Os autores concluíram que com o aumento do comprimento da cadeia de carbono, é provável que a reação 2 torne-se menos favorável e com n igual a 1 ou 2 (ácido acético e propiônicos), SeCO é o único produto detectável proveniente do sistema fotoquímico.

Jesus *et al.*²³ desenvolveram um método para a determinação de mercúrio em nafta e petróleo condensado por PVG-AAS. As amostras foram bombeadas através do reator fotoquímico como micro emulsões e os compostos voláteis formados foram conduzidos para uma célula de quartzo para a medida de absorção atômica. Foram

investigados parâmetros como preparo da amostra e precursor orgânico. Foi constatado que não havia necessidade do uso de precursores orgânicos de baixa massa molar, visto que o propanol utilizado no preparo das microemulsões foi eficiente para a geração de compostos voláteis de mercúrio. Foram construídas curvas de calibração com padrões orgânicos e inorgânicos e não houve diferença significativa nas sensibilidades obtidas para os diferentes padrões. Foi obtido um RSD entre 1 e 5% e limite de detecção de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Não foi encontrado mercúrio nas amostras de nafta, considerando o limite de detecção obtido.

A PVG pode ser utilizada junto a diversos sistemas de detecção. Zheng *et al.*³⁰ utilizaram a PVG acoplada à técnica de espectrometria de fluorescência atômica (AFS) para a determinação de elementos formadores de hidretos, como As, Sb, Bi, Te, Sn, Pb e Cd. Os analitos foram convertidos em espécies voláteis após as soluções contendo ácidos orgânicos de baixa massa molar serem submetidas à radiação UV, em seguida foram direcionados para o espectrômetro de fluorescência atômica para a medição analítica. As condições experimentais como a seleção do precursor orgânico, o tempo de exposição à radiação UV, o efeito de ácidos inorgânicos, a influência do gás carreador e o uso de nanopartículas de TiO_2 foram estudados. Utilizando soluções contendo 50 ng mL^{-1} de analito, verificou-se que para elementos como As, Sb e Bi o uso de ácido acético é mais favorável para a geração de vapor, e para Te a utilização de ácido fórmico gera a maior quantidade de espécies voláteis e conseqüentemente uma maior intensidade de sinal analítico. Estudos em relação ao tempo de exposição à radiação UV mostram que para os elementos As, Sb, Bi e Te a resposta máxima é obtida com apenas 2 segundos de exposição, diminuindo à medida que o tempo de exposição aumentava. Ácidos inorgânicos geralmente constituem o meio reacional para geração de hidretos. Por este motivo, realizou-se estudos em relação à presença destes ácidos em PVG e constatou-se que para Te a utilização de H_2SO_4 em baixas concentrações aumentou a intensidade de sinal, possivelmente devido à natureza catalítica que o ácido sulfúrico apresenta em muitas reações orgânicas. Para As, Sb e Bi, a presença de HCl em baixas concentrações não alterou a eficiência na geração de vapor, mas suprimiu o sinal para concentrações superiores a 5%. Utilizou-se TiO_2 esperando-se obter uma maior quantidade de radicais orgânicos; no entanto, os resultados experimentais mostraram que não ocorreu maior formação de radicais, e a eficiência da geração de vapor foi diminuída em alguns casos. Após a otimização das condições experimentais, uma curva de calibração foi

construída a partir de uma solução padrão multi elementar. Limites de detecção de 0,08, 0,1, 0,2 e 0,5 ng mL⁻¹ foram obtidos para Te, Bi, Sb e As, e RSD de 3,0, 2,7, 4,0 e 1,2 respectivamente.

Gao *et al.*³¹ utilizaram a PVG associada à técnica de ICP-MS para a determinação de arsênio em água do mar. O fotorreator foi construído utilizando uma lâmpada UV de 19 W para a exposição das soluções contendo o analito. Uma mistura dos precursores orgânicos, ácido fórmico e ácido acético 20% (v/v) cada, foi utilizada para aumentar a eficiência do processo de geração de vapor do analito. As condições otimizadas permitiram a geração de vapor em soluções contendo As (III), As (V), ácido monometilarsênico (MMAs) e ácido dimetilarsínico (DMAs), permitindo a determinação direta e rápida de arsênio total na água do mar, sem qualquer outro preparo da amostra. Um aumento de 13 vezes na sensibilidade foi observado utilizando-se a PVG como método de introdução de amostra, quando comparado à nebulização pneumática. Os autores relataram que o método resultou em um limite de detecção de 3 pg g⁻¹ para As, valor 15 vezes menor do que o obtido utilizando-se o método de geração de hidretos (HG-ICPMS).

Além da possibilidade de utilização da PVG juntamente com diversos sistemas de detecção, também é possível sua utilização com técnicas de especiação. Vieira *et al.*³² desenvolveram métodos para a determinação de mercúrio total e metilmercúrio (MeHg) em amostras biológicas utilizando a geração fotoquímica de vapor e detecção por espectrometria de absorção atômica (AAS). Dois métodos de preparo de amostra foram investigados: no primeiro, as amostras foram solubilizadas paralelamente em ácido fórmico e em hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) e o mercúrio total foi determinado após a redução de ambas as espécies por exposição da solução à radiação UV; no segundo método, com o intuito de se quantificar CH₃Hg⁺ (MeHg), as amostras foram solubilizadas em TMAH, diluídas para uma concentração final de 0,125% (m/v) de TMAH e 10% (v/v) de ácido acético foi adicionado, o ajuste de pH em 0,3 foi feito com adição de HCl, e CH₃Hg⁺ foi seletivamente quantificado. Para cada caso, foram investigadas as condições ideais para a geração fotoquímica de vapor e a análise de especiação de mercúrio foi conduzida com boa eficiência. A eficiência de redução fotoquímica foi estimada como sendo aproximadamente 95%, através da comparação da resposta com redução química utilizando SnCl₂. O método não requereu um preparo de amostras complexo, eliminou a necessidade de uso de agentes redutores e forneceu limites de detecção de 6 ng g⁻¹ para mercúrio total

utilizando ácido fórmico, 8 ng g⁻¹ para mercúrio total e 10 ng g⁻¹ para metil mercúrio utilizando TMAH.

Devido ao que foi exposto, pode-se notar as vantagens que esta técnica apresenta, mostrando-se bastante promissora. Porém, ainda é um campo de pesquisa emergente em Química analítica. Por este motivo, são necessários mais estudos sobre a PVG.

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Investigar os parâmetros experimentais e a viabilidade do emprego da geração fotoquímica de vapor para a determinação de Hg em amostras de resíduos sólidos utilizando espectrometria de absorção atômica.

3.2. Objetivos específicos

- Realizar estudos em relação ao preparo da amostra.
- Otimizar as condições experimentais para a geração de vapor do analito, como o tempo de exposição à radiação UV e a concentração de precursor orgânico.
- Investigar possíveis espécies interferentes na geração fotoquímica de vapor.
- Determinar a concentração de Hg em amostras de resíduos sólidos
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido por meio de testes de recuperação.

4 METODOLOGIA

4.1. Instrumentação

Os estudos para o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de mercúrio foram realizados utilizando um espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas, modelo AAnalyst 100 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) e lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) em comprimento de onda de 253,7 nm. A correção de fundo foi feita utilizando uma lâmpada de deutério.

As amostras foram introduzidas no sistema utilizando um funil de Teflon, e com o auxílio de uma bomba peristáltica foram conduzidas para o capilar de politetrafluoretileno (PTFE) posicionado em volta da lâmpada ultravioleta de 4 W, sendo expostas à radiação UV proveniente da lâmpada, onde ocorre a geração de vapor dos analitos. A temperatura do sistema foi controlada em 24 ± 2 °C, para garantir que as espécies voláteis geradas não fossem degradadas pelo aumento da temperatura. Após sofrerem irradiação, as amostras seguiram para um separador gás-líquido (GLS) de três cavidades, onde as espécies voláteis do analito foram misturadas com um fluxo de argônio e direcionadas para uma cela de quartzo no espectrômetro de absorção atômica, onde ocorreu o processo de absorção de radiação. O restante da amostra foi conduzido para o descarte com o auxílio de uma bomba peristáltica.

Foi utilizado um tubo de quartzo em forma de T aberto nas extremidades, posicionado no caminho óptico do equipamento, sobre o módulo de atomização em chama. Argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás carreador para o vapor do analito.

4.2. Reagentes e materiais de referência

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau de pureza analítico. A água foi deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 M Ω cm. NaOH (Nuclear, São Paulo) e CH₃COOH 99,7% (Vetec, Rio de Janeiro) foram utilizados para o processo de lixiviação. HNO₃ (Carlo Erba, Milão, Itália) e HCl (Dinâmica, São Paulo) foram purificados por destilação dupla em destilador de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha), com

aquecimento abaixo do ponto de ebulição. H_2O_2 (Vetec, Rio de Janeiro), HF (Química Moderna, São Paulo) e H_3BO_3 (Vetec, Rio de Janeiro) foram utilizados para a digestão assistida por micro-ondas. As soluções padrão foram preparadas a partir de uma solução estoque de Hg 1000 mg L^{-1} (Spex Industries, Eddison, EUA). Para a solubilização das amostras e geração dos radicais foram utilizados ácido fórmico 85% P.A. (Vetec, Rio de Janeiro) e ácido acético glacial 99,7% (Vetec, Rio de Janeiro).

4.3. Procedimento analítico

Os padrões de calibração e as amostras foram inseridos em fluxo no reator fotoquímico com o auxílio de uma bomba peristáltica, sendo expostos à radiação UV proveniente da lâmpada, onde estava disposto um capilar de PTFE. Após ser exposta à radiação UV, a solução foi conduzida para um separador gás líquido e os produtos gasosos formados foram arrastados por um fluxo de argônio até um tubo de quartzo no instrumento, onde foi realizada a detecção por AAS. Para a otimização da PVG foram investigados parâmetros como a concentração de ácidos orgânicos de baixa massa molar, tempo de irradiação UV e a presença de interferentes.

As amostras de resíduos sólidos foram preparadas segundo a norma ABNT NBR 10005:2004, que descreve o procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Para a realização deste procedimento para o extrato lixiviado de pH 4,93 foi utilizada uma solução preparada pela adição de 1,140 mL de CH_3COOH e 12,86 mL de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para 200 mL de volume final de solução extratora e para o pH 2,88 apenas a adição de 1,140 mL de CH_3COOH . Estes volumes utilizados foram adaptados da norma, uma vez que ela descreve o procedimento para um volume final de 2 L. Massas de, aproximadamente, 10 g de resíduos foram utilizadas. Os resíduos estudados foram de lodo e borra provenientes da indústria petroquímica. O procedimento de lixiviação teve duração de 18 horas e após este período as soluções foram filtradas a vácuo com um filtro de acetato de celulose com poros de $0,45 \mu\text{m}$ (Sartorius, Aubagne, França). O filtrado foi armazenado em frascos limpos, rotulados e, em seguida, foram armazenados na geladeira.

Um segundo método de preparo de amostras foi realizado através da digestão ácida assistida por micro-ondas. Aproximadamente 200 mg de amostra de lodo e borra, previamente pesadas, foram colocadas em frascos de Teflon e 4 mL de HNO_3 , 1,5 mL de HCl e 1,0 mL de H_2O_2 foram adicionados. Em seguida, deixou-se em

repouso por 1 hora. Por fim, 0,5 mL de HF foi adicionado e as soluções levadas ao digestor. A Tabela 1 apresenta o programa de digestão utilizado.

Tabela 1. Programa utilizado para a digestão ácida em micro-ondas em amostras de lodo e borra provenientes da indústria petroquímica.

Etapa	Tempo (s)	Potência (W)
1	360	250
2	360	400
3	360	600
4	360	250

Após o programa de temperatura as soluções foram resfriadas à temperatura ambiente e 0,5 g de ácido bórico foi adicionado. As amostras foram levadas novamente ao micro-ondas e o mesmo programa de temperatura foi utilizado. Por fim, as amostras foram avolumadas para 30 mL.

Todos os procedimentos de preparo de amostra foram realizados em triplicata. Os testes de recuperação foram realizados em duplicata e as determinações conduzidas com calibração externa. Soluções de “branco” foram analisadas em paralelo a cada amostra e condição avaliadas neste trabalho.

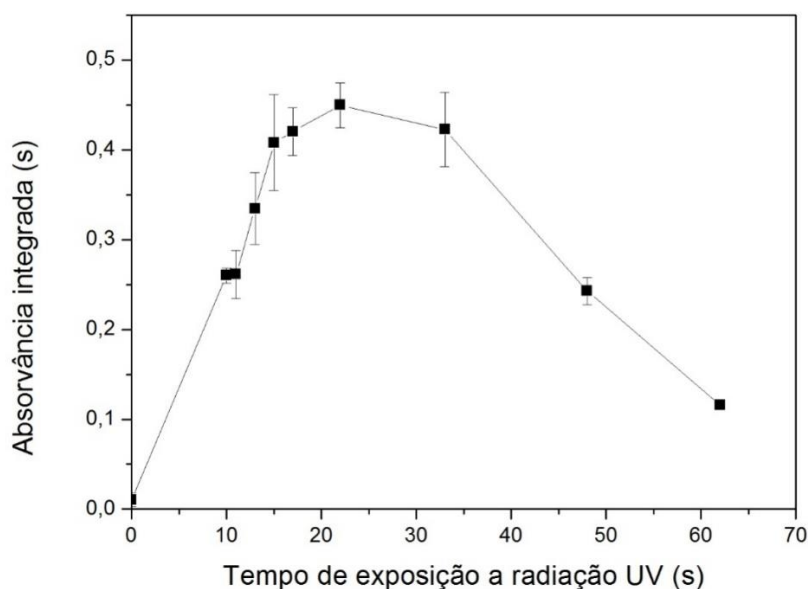
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Influência do tempo de exposição à radiação UV

O desenvolvimento do método para a determinação de Hg teve início com as otimizações para a formação das espécies voláteis do analito, de modo a selecionar o tempo de exposição à radiação UV adequado para o processo da PVG.

O tempo de irradiação desempenha um papel importante neste processo devido à produção de radicais reativos que se combinam com o analito para formar espécies voláteis. Para isso, o tempo de exposição da solução à radiação UV foi controlado com o auxílio de uma bomba peristáltica, e estudado no intervalo de zero a 62 segundos. Preparou-se a solução padrão de Hg com concentração de $80 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizando como precursores orgânicos o ácido acético e ácido fórmico em concentrações de 15% (v/v) cada. O volume de $500 \mu\text{L}$ de solução foi utilizado para a otimização do tempo de exposição. A Figura 2 mostra os resultados obtidos para a solução padrão do analito.

Figura 2. Efeito do tempo de exposição à radiação UV da amostra contendo o $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em meio de ácido acético e ácido fórmico em concentrações de 15% (v/v) cada, no intervalo de 0 a 62 s.



Através dos resultados apresentados na Figura 2 é possível observar o aumento na formação das espécies voláteis do analito até o período de 22 s de exposição à radiação e a diminuição do sinal analítico a partir do tempo de exposição de 33 s. Este fato pode estar relacionado com a degradação das espécies voláteis quando submetidas a longos períodos de exposição à radiação UV, o que pode ser provocado pela instabilidade das espécies formadas.²² Para os estudos posteriores adotou-se como condição ideal o tempo de exposição de 17 s.

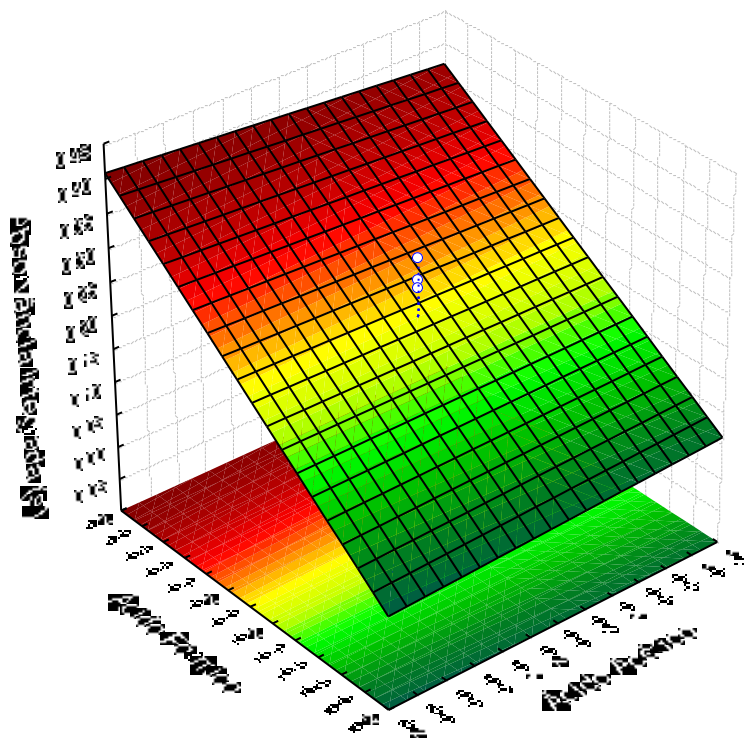
5.2. Avaliação da concentração de ácidos orgânicos

A concentração dos ácidos orgânicos de baixa massa molar foi avaliada de modo a selecionar a concentração adequada dos ácidos para o processo de PVG, tendo em vista que são responsáveis pela população de radicais formados através da interação com a radiação UV, possibilitando a foto-oxidação das espécies de mercúrio e a formação de Hg^0 .

A fim de estudar a influência de cada precursor orgânico de forma individual e a interação entre eles, foram utilizadas soluções contendo $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em meio de ácido acético e ácido fórmico em concentrações variadas. Para isso fez-se um planejamento multivariado (planejamento fatorial 2^2 : 2/1/4, com três pontos centrais) e foram utilizados como nível mínimo e máximo para as duas variáveis (ácido acético e o ácido fórmico) os valores de 0% (v/v) e 15% (v/v) respectivamente, e o valor 7,5% (v/v) utilizado como ponto central, sendo uma média aritmética entre os níveis máximo e mínimo.

O resultado apresentado através da superfície de resposta na Figura 3 demonstra que a concentração de ácido fórmico é uma variável significativa para o processo de geração de vapor, influenciando de forma positiva no sinal analítico. Já a mistura dos ácidos ou somente o ácido acético não influenciam na geração de radicais, assim como no sinal analítico.

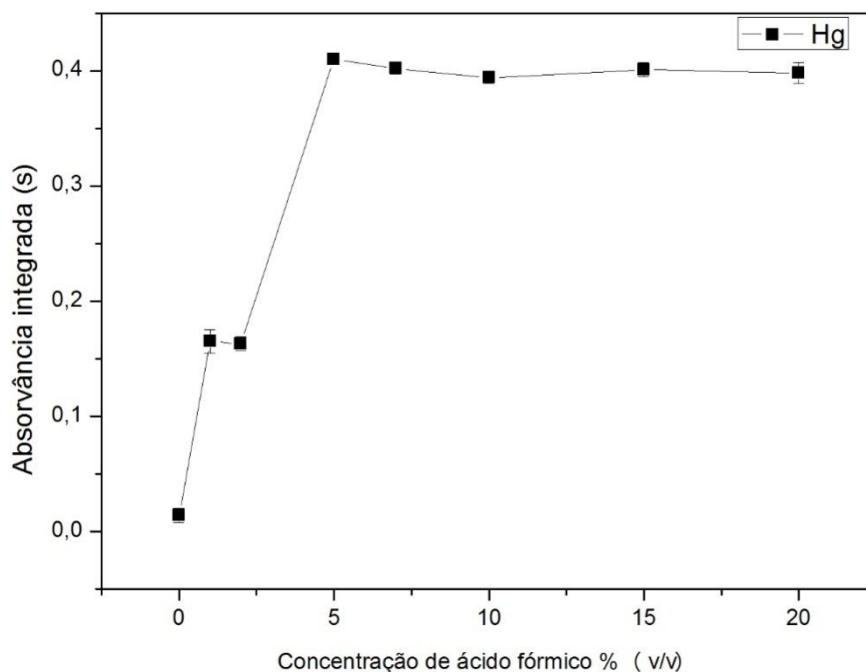
Figura 3. Superfície de resposta relacionando a concentração de ácido acético e ácido fórmico ao sinal obtido, após a exposição da solução à radiação UV durante 17 s, contendo $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg.



A influência do ácido fórmico na geração de vapor pode ser explicada pela sua capacidade de formar uma maior quantidade de radicais como H^\bullet e CO^\bullet , quando comparado ao ácido acético, após a exposição à radiação. Estes radicais reduzem o mercúrio para sua forma elementar e a espécie volátil é transportada para o sistema de detecção. Pode-se supor que o ácido acético não produza uma concentração suficiente de radicais para promover uma reação fotoquímica eficiente, sendo irrelevante na PVG. Por este motivo, a intensidade do sinal é nula quando comparado à utilização de ácido fórmico.³³

Sabendo da ação do ácido fórmico na PVG, avaliou-se a concentração ideal para a geração de vapor. Utilizou-se uma solução com concentração de Hg $80 \mu\text{g L}^{-1}$ e variou-se a concentração do precursor orgânico de 0 a 20% (v/v). A Figura 4 demonstra os valores de absorvância integrada para as diferentes concentrações de ácido fórmico.

Figura 4. Efeito da concentração de ácido fórmico no sinal obtido para $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg após 17 s de exposição à radiação UV.

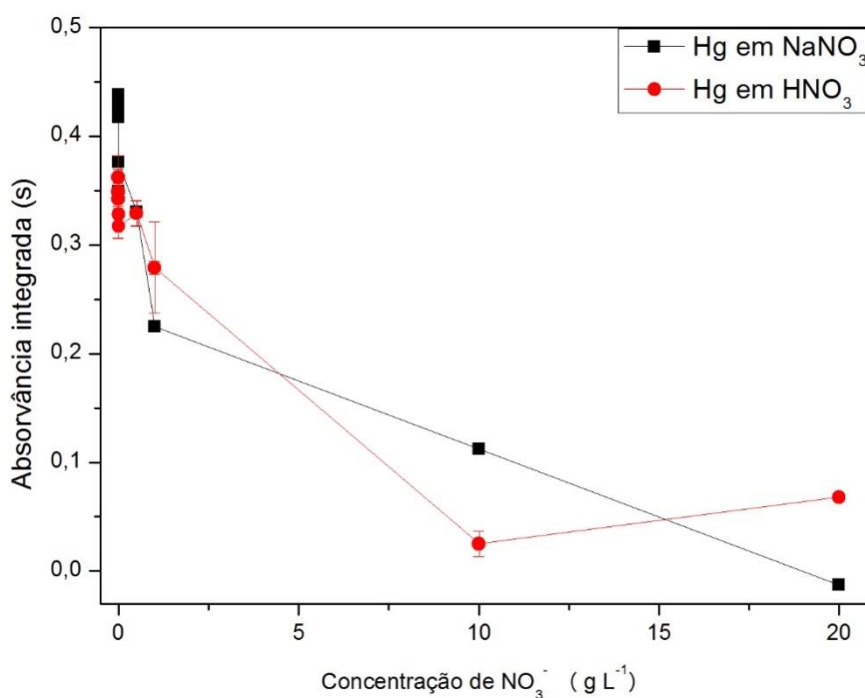


A Figura 4 demonstrou que a maior formação de espécies voláteis utilizando ácido fórmico ocorre em uma concentração de 5% (v/v), obtendo-se um RSD de 0,9%. Esta foi a concentração adotada para estudos posteriores. Em maiores concentrações de ácido o sinal se manteve praticamente constante, mostrando que não houve aumento na eficiência da redução de Hg.

5.3. Estudo de espécies interferentes

Entre as possíveis espécies interferentes em PVG, fez-se o estudo para verificar o efeito causado pela presença dos íons nitrato na solução. Foram preparadas soluções aquosas de NO_3^- , em diversas concentrações, a partir de duas fontes distintas, sendo elas o HNO_3 e de NaNO_3 . A Figura 5 mostra o sinal obtido para as soluções de HNO_3 e NaNO_3 contendo Hg $80 \mu\text{g L}^{-1}$ e 5% (v/v) de ácido fórmico, sendo possível perceber a supressão do sinal analítico que ocorre na presença desta espécie.

Figura 5. Sinais analíticos obtidos para Hg por PVG-AAS, na presença de concomitantes, simulando a interferência por espécies adicionadas de NO_3^- . Sinais obtidos a partir de soluções aquosas contendo $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em meio de ácido fórmico 5% (v/v), após tempo de exposição de 17 s.



Com o resultado obtido na Figura 5 percebe-se a supressão do sinal analítico a partir da concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^- . As propriedades oxidantes de íons oxigenados, tais como NO_3^- , podem levar à formação de radicais altamente reativos derivados do oxigênio, que podem se ligar aos íons do analito ou desencadear reações paralelas entre NO_3^- e os radicais formados a partir do processo de PVG, suprimindo o sinal do analito.³⁴

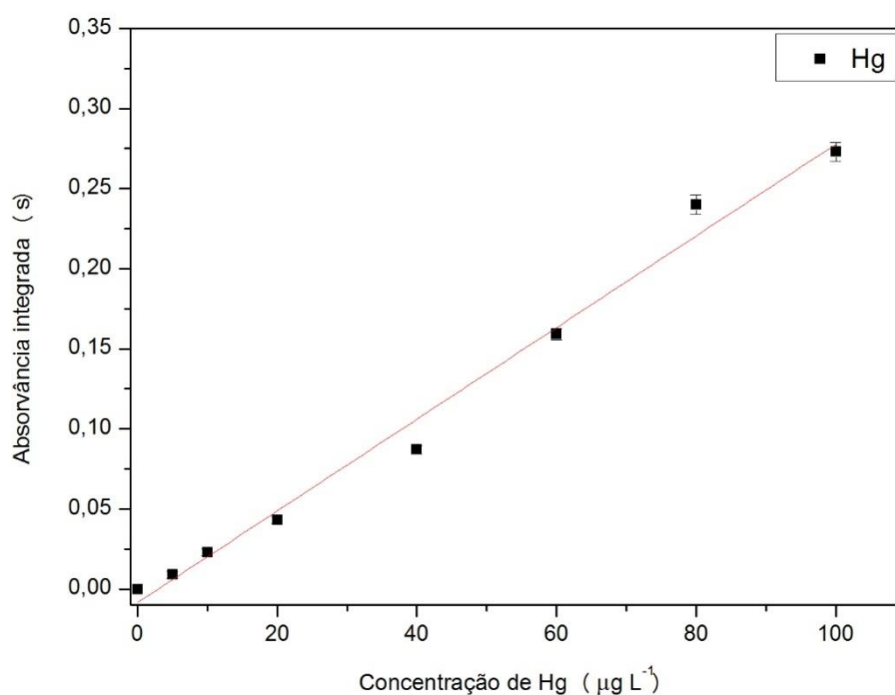
Todos os estudos apresentados foram realizados com soluções padrão de mercúrio, pois as amostras de resíduos sólidos não apresentaram sinal para Hg.

5.4. Determinação de mercúrio

5.4.1. Parâmetros de mérito e resultados

Uma curva de calibração foi preparada a partir da solução padrão de Hg utilizando 5% (v/v) de ácido fórmico e tempo de exposição à radiação UV de 17 s, conforme determinado em estudos anteriores.

Figura 6. Curva de calibração para Hg em meio de ácido fórmico 5% (v/v); tempo de exposição à radiação UV de 17 s.



Com objetivo de verificar a exatidão do método proposto por PVG-AAS foram realizados testes de adição e recuperação para amostras de borra lixiviada, em pH 2,88 e 4,93 e na amostra digerida, em concentrações de 20, 60 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg. Para as amostras digeridas não houve geração de sinal analítico, devido a presença de nitrato oriundo do ácido nítrico utilizado no processo de digestão. Materiais de referência certificados não foram utilizados para avaliar a exatidão do método, pois os CRMs disponíveis não possuíam características similares às das amostras. Os

valores obtidos de recuperação e seus desvios para as amostras de borra lixiviadas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Testes de adição e recuperação para as amostras de borra lixiviadas em diferentes valores de pH, utilizando concentrações de mercúrio de 20, 60 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$.

[Hg] adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		20	60	80
Borra pH 2,88	Recuperação (%)	67,3 \pm 0,003	76,3 \pm 0,005	82,7 \pm 0,004
Borra pH 4,93	Recuperação (%)	42,9 \pm 0,005	31,3 \pm 0,005	33,6 \pm 0,006

Os melhores resultados obtidos no teste de adição e recuperação foram para as amostras de borra no extrato do lixiviado em pH 2,88. Os valores obtidos para este pH em comparação com os obtidos para o pH de 4,93 podem estar diretamente relacionados com o pH do meio, já que em um pH mais elevado a diminuição dos sinais podem ocorrer devido à presença de radicais $\cdot\text{OH}$, que possivelmente inibem a redução do mercúrio ou competem via reações de oxidação.³⁵

Os parâmetros de mérito obtidos por meio de calibração externa estão apresentados na Tabela 3. O LOD foi calculado utilizando três vezes o desvio de 10 medidas consecutivas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração. O LOQ é de 10 vezes o desvio de 10 medidas consecutivas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração.

Tabela 3. Parâmetros de mérito para a determinação de Hg por PVG-AAS

Parâmetro	Valor
Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	15 - 100
Coeficiente angular ($\text{s L } \mu\text{g}^{-1}$)	0,00286
R^2	0,987
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14

6 CONCLUSÕES

O método desenvolvido não foi efetivo para a determinação de Hg nas amostras de borra e lodo de petróleo investigadas, não obtendo intensidade de sinal analítico independentemente do método de preparo a que foram submetidas, neste caso digestão e lixiviação.

Acredita-se que os resultados insatisfatórios obtidos se devem a presença de interferentes nas amostras, como por exemplo os íons nitrato, que causam a supressão na geração de vapor do analito quando presentes em concentrações acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ como observado no estudo realizado neste trabalho.

Estudos relacionados a diferentes preparos de amostra e diferentes métodos de calibração devem ser realizados, com o objetivo de minimizar o efeito causado por espécies concomitantes que interferem na geração de vapor do analito, possibilitando a determinação de mercúrio pelo método PVG-AAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004:2004 **Resíduos sólidos** – Classificação. p. 71, 2004.
2. FRAGOMENI, L. P. DE M.; ROISENBERG, A.; MIRLEAN, N. Mercury pollution in land reclamation fills from the colonial period of the Brazil's southernmost. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1631–1635, 2010.
3. MICARONI, R. C. DA C. *et al.* Compostos de Mercúrio. Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487–495, 2000.
4. KASPER, D. *et al.* Metodologias de coleta, preservação e armazenamento de amostras de água para análise de mercúrio - uma revisão. **Química Nova**. v. 38, n. 3, p. 410–418, 2015.
5. STURGEON, R. E.; GUO, X.; MESTER, Z. Chemical vapor generation: are further advances yet possible? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, n. 4, p. 881–883, 2005.
6. TAKASE, I. *et al.* Chemical vapor generation in atomic spectrometry. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1132–1144, 2002.
7. GRINBERG, P.; STURGEON, R. E.; GARDNER, G. Identification of volatile iron species generated by UV photolysis. **Microchemical Journal**, v. 105, p. 44–47, 2012.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005:2004 **Procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.
9. NORDBERG, G. F. *et al.* Handbook on the Toxicology of Metals, v.1, 3^{rd.}, Academic Press: San Diego, 2007.
10. LIN, C.-J.; PEHKONEN, S. O. The chemistry of atmospheric mercury: a review.

Atmospheric Environment, v. 33, n. 13, p. 2067–2079, 1999.

11. MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Mercury compounds. Review on determination, treatment and disposal methods. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487 – 495, 2000.

12. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Publicada no D.O.U. de 14/12/2011.

13. CANELA, M. C.; **Determinação de Mercúrio a nível traço; Aplicação em amostras de interesse ambiental**. 1995. 79 f Dissertação (Mestrado), UNICAMP.

14. GREENFIELD, S. Atomic Fluorescence Spectrometry: Progress and future prospects. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 14, p. 435-442, 1995.

15. COSTA, L. A. DA; MENEZES, M. Â. DE B. C. Determination of manganese in the presence of iron: soil analysis by instrumental neutron activation. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 775-786, 2012.

16. BEATY, R. D.; KELBER, J. D.; Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, 2rd.; The Perkin-Elmer Corporation.

17. SHAH, A.Q. *et al.* Simultaneously determination of methyl and inorganic mercury in fish species by cold vapour generation atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v.134, p. 2345-2349, 2012.

18. KUMAR, S.J.; MEERAVALI, N.N.; In-situ trapping of mercury vapors on Au, Pd-Au alloy or Pt-Rh alloy in the graphite furnace for the determination of Hg in environmental samples after microwave digestion, **Atomic Spectroscopy**, v. 18, p. 166-168, 1997.

19. BORGES, D. L. G. *et al.* Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. **Analytica**, n. 18, p. 58-67, 2005.

20. WELZ, B.; SPERLING, M.; Atomic Absorption Spectrometry, **Weinheim**, Wiley-VCH , 3rd. p.941, 2005.
21. LUNA, A. S.; STURGEON, R. E.; CAMPOS, R. C. DE. Chemical Vapor Generation: Atomic Absorption by Ag, Au, Cu, and Zn Following Reduction of Aquo Ions with Sodium Tetrahydroborate(III). **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 15, p. 3523–3531, 2000.
22. QUADROS, D. P. C.; BORGES, D. L. G. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 244–248, 2014.
23. JESUS, A. DE *et al.* Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 227–232, 2013.
24. SANTOS, E. J. DOS *et al.* Determination of thimerosal in human and veterinarian vaccines by photochemical vapor generation coupled to ICP OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 10, p. 1627, 2010.
25. DENG, H. *et al.* Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 2, p. 277–282, 2010.
26. STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N.; MESTER, Z. UV/spray chamber for generation of volatile photo-induced products having enhanced sample introduction efficiency. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 3, p. 263–265, 2006.
27. LIU, Q. Direct determination of mercury in white vinegar by matrix assisted photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry detection. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 7, p. 587–590, 2010.

28. GUO, X. *et al.* UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 9, p. 2092–2099, 2003.
29. DUAN, H. *et al.* Photochemical vapor generation of lead for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 120, p. 63–68, 2016.
30. ZHENG, C. *et al.* UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 1, p. 32–37, 2010.
31. GAO, Y. *et al.* Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 901, p. 34–40, 2015.
32. VIEIRA, M. A. *et al.* Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 837–847, 2007.
33. COUTINHO DE JESUS, H.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP-OES using photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2016. DOI: 10.1039/C6JA00069J
34. STURGEON, R. E.; GRINBERG, P. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 2, p. 222–231, 2012.
35. FRANCISCO, B. B. A. *et al.* Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following photochemical vapor generation **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 3, p. 751–758, 2016.