



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

**AVALIAÇÃO DE SISTEMA BASEADO EM GERAÇÃO
FOTOQUÍMICA DE VAPOR PARA A DETERMINAÇÃO DE
MERCÚRIO EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA**

BÁRBARA SOUZA SOARES

Florianópolis
Novembro/2017

Bárbara Souza Soares

**AVALIAÇÃO DE SISTEMA BASEADO EM GERAÇÃO
FOTOQUÍMICA DE VAPOR PARA A DETERMINAÇÃO DE
MERCÚRIO EM BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA**

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

Daniel L. G. Borges

Graziela Salvador

Florianópolis
Novembro/2017

DEDICATÓRIA

Dedico esta, bem como todas as demais conquistas da minha vida, aos meus queridos e amados pais Jacob e Roze.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado saúde e força para realizar mais um sonho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, instituição que abriu meus horizontes e me proporcionou grande parte do meu conhecimento.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de iniciação científica.

Aos meus pais, Jacob e Roze, pelo apoio de sempre, por acreditarem na minha capacidade, pelo grande investimento na minha formação e, principalmente, por formarem uma família maravilhosa e cheia de amor, o que facilitou muito a minha jornada.

Às minhas famílias Souza e Soares, pois de alguma forma cada um contribuiu na minha graduação, em especial ao meu avô, Osvaldo, por sempre me desejar o bem e acender uma vela em cada dia que eu tinha avaliações para que Deus iluminasse minhas ideias.

Ao meu namorado, Alessanderson, pelo gigante incentivo, pelos finais de semana estudando juntos, pelos momentos de descontração, pelas ajudas, por tornar tudo tão mais simples, por me acalmar nos momentos de desespero e por ser tão amoroso e compreensivo em todas as ocasiões.

A todos os meus colegas do LEMA pelas longas conversas sobre a vida tomando café e pelas ajudas quando surgiram dúvidas ou dificuldades.

A todos os meus professores, pois sem eles nada disso seria possível, em especial ao meu orientador, Daniel L. G. Borges, pelo suporte, pelos ensinamentos, pelo enorme incentivo e por sempre brincar “sorria, Bárbara!”, o que sempre fez com que eu acabasse sorrindo.

À minha coorientadora, Graziela, pelas longas conversas, mesmo que virtualmente, sobre a vida acadêmica, pelos papos jogados fora que deixavam os dias mais leves, por estar sempre à disposição, por todo o ensinamento, por me acalmar e mostrar que eu não estava sozinha e pela parceria que criamos em tão pouco tempo.

A todos os meus amigos por tornarem tudo tão mais tranquilo com nossos momentos de diversão.

Aos dois grandes amores da minha vida, minhas avós Dorvalina e Maria Verônica, que, infelizmente, não conseguiram acompanhar minha jornada até o fim, mas sei que lá de cima me iluminaram e continuarão iluminando para sempre.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	REVISÃO DA LITERATURA	13
	2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	13
	2.2. Sistemas de introdução da amostra	14
	2.2.1. Geração Química de Vapor (CVG)	14
	2.2.2. Geração Fotoquímica de Vapor (PVG)	16
	2.3. Biodiesel	20
3.	OBJETIVOS.....	26
	3.1. Objetivo Geral.....	26
	3.2. Objetivos Específicos	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
	4.1. Instrumentação	27
	4.2. Materiais e reagentes.....	28
	4.3. Procedimentos analíticos	28
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
	5.1. Influência do tempo de exposição à radiação UV	31
	5.2. Influência da concentração do precursor orgânico	32
	5.3. Estratégias de calibração	34
	5.3.1. Adição de padrão	34
	5.3.2. Simulação de matriz	39
	5.3.3. Padrão externo	40
6.	CONCLUSÃO	43
7.	REFERÊNCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Esquematização de um espectrômetro de absorção atômica - **1** Fonte de radiação, **2** Atomizador (nesse caso, a chama), **3** Monocromador, **4** Detector, **5** Sistema de medida elétrica com dispositivo de leitura 13
- Figura 2** – Esquematização do sistema CVG utilizado para a introdução de amostras..... 15
- Figura 3** – Esquematização de um reator fotoquímico para a introdução de amostras..... 16
- Figura 4** - Quantidade anual de publicações contendo o termo “photochemical vapor generation” entre os anos de 2003 e 2017..... 19
- Figura 5** - Reação de transesterificação de triglicerídeo. 21
- Figura 6** - Reator fotoquímico utilizado no estudo. 28
- Figura 7** - Efeito do tempo de exposição à radiação UV sobre o sinal de absorvância para Hg obtido a partir de soluções contendo: ■, 50% (v/v) de biodiesel, 20% (v/v) de ácido fórmico, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e n-propanol (preto); soluções contendo ●, 20% (v/v) de ácido fórmico, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e n-propanol (vermelho). 31
- Figura 8** - Comparação entre os valores de absorvância obtidos em função da concentração (% v/v) de ácido fórmico em soluções contendo: ●, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, n-propanol e ácido fórmico (preto); ■, 50% (v/v) de biodiesel, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, ácido fórmico e n-propanol (vermelho) com tempo de exposição à radiação UV de 48 s. . 33
- Figura 9** - Curvas de adição de padrão para diferentes matrizes de biodiesel. Soluções preparadas com 50% (v/v) de biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol..... 34
- Figura 10** – Curvas de adição de padrão obtidas para soluções contendo: ■, 20 e ●, 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão inorgânico de Hg, n-propanol e 50% (v/v) de biodiesel, à esquerda, de soja com sebo ou, à direita, de sebo. 36

Figura 11 - Curvas de adição de padrão para a determinação de Hg em amostras de biodiesel. Soluções preparadas com 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol, padrão de Hg e 50% (v/v) de biodiesel de ■, soja (preto) ou ◆, soja+sebo (vermelho).....38

Figura 12 - Curva de simulação de matriz realizada a partir de soluções contendo 50% (v/v) de biodiesel purificado, 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol.39

Figura 13 - Valores de absorvância integrada em função da concentração de Hg obtidos para diferentes curva de calibração: ▲, padrão externo (azul), solução contendo 20% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg; ●, adição de padrão (vermelho), solução contendo 50% (v/v) de biodiesel de soja com sebo, 20 % (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg; ■, adição de padrão (preto), solução contendo 50% (v/v) de biodiesel sebo 100%, 20% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg. ...41

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Produtos da geração fotoquímica de vapor, identificados por GC-MS ou CV-AAS, utilizando diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molecular..... 18
- Tabela 2** - Composição porcentual (aproximada) de ácidos graxos em biodiesel de soja, sebo e fritura.....22
- Tabela 3** - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão nas soluções compostas por biodiesel de fritura, sebo 100% ou soja A (50% (v/v)), 40% (v/v) de ácido fórmico, Hg e n-propanol.35
- Tabela 4** - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão nas soluções compostas por biodiesel de soja com sebo ou de sebo (50% (v/v)), 20 e 40% (v/v) de precursor orgânico, padrão inorgânico de Hg e n-propanol.37
- Tabela 5** - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão das amostras de biodiesel de soja e de soja com sebo. Soluções preparadas com 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol, padrão de Hg e 50% (v/v) de biodiesel.39
- Tabela 6** - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão (50% (v/v)) de biodiesel, 20% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol) e padrão externo (20% (v/v)) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol).....42

LISTA DE SIGLAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic absorption spectrometry*)

AFS - Espectrometria de fluorescência atômica (do inglês, *Atomic fluorescence spectrometry*)

GC-MS – Cromatografia a gás com espectrometria de massas (do inglês, *Gas chromatography mass spectrometry*)

CRM – Material de referência certificado (do inglês, *Certified reference material*)

CV – Geração de vapor à frio (do inglês, *Cold vapor*)

CVG – Geração química de vapor (do inglês, *Chemical vapor generation*)

EDL – Lâmpada de descarga sem eletrodos (do inglês, *Electrodeless discharge lamp*)

F AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (do inglês, *Flame atomic absorption spectrometry*)

GLS – Separador gás-líquido (do inglês, *Gas-liquid separator*)

LOD – Limite de detecção (do inglês, *Limit of detection*)

LOQ – Limite de quantificação (do inglês, *Limit of quantification*)

PVG – Geração fotoquímica de vapor (do inglês, *Photochemical vapor generation*)

RESUMO

O presente trabalho visou avaliar a viabilidade da geração fotoquímica de vapor como técnica de introdução de amostra para a quantificação de mercúrio em biodiesel por espectrometria de absorção atômica. Os parâmetros experimentais, como tempo de exposição à radiação UV e concentração de precursor orgânico (ácido fórmico) para a geração de espécies radicalares foram otimizados. A exposição por 48 s e concentração de 40% (v/v) mostraram-se as condições mais adequadas para as análises. Em meio das amostras de biodiesel, observou-se elevada supressão de sinal para Hg quando comparada com soluções aquosas contendo o metal. Desta forma, a estratégia de calibração utilizando adição de padrão foi avaliada paralelamente à calibração com soluções aquosas e à calibração por semelhança de matriz e observou-se diferença de sensibilidade significativa entre as técnicas de calibração, sendo a primeira mais adequada à quantificação. Os limites de detecção foram determinados na faixa de 2 a 4 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir da calibração por adição de padrão. As estratégias de calibração por semelhança de matriz e por padrões externos apresentaram limite de detecção de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de Hg total nas amostras de biodiesel analisadas foram inferiores a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, porém, devido à diferença de sensibilidade entre as técnicas de calibração, não foi possível verificar a exatidão do método pelo teste de adição e recuperação. Os resultados sugerem, todavia, que é possível gerar Hg na forma gasosa a partir de amostras de biodiesel sem nenhum preparo prévio da amostra, algo que fornece subsídios para investigações futuras.

Palavras-chave: *Análise de biodiesel; Geração fotoquímica de vapor; Determinação de mercúrio.*

1. INTRODUÇÃO

Dentre os metais tóxicos em nível traço presentes na natureza, o mercúrio (Hg) é um dos poluentes ambientais mais perigosos devido à sua persistência e acumulação no ambiente gerados a partir de processos industriais, responsáveis por contaminações (LEERMAKERS *et al.*, 2005; URÍA e SANZ-MEDEL, 1998). De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, o Hg também pode ser encontrado naturalmente na crosta terrestre, podendo estar presente no ar, solo e água. Um estudo realizado por Murray e Holmes (2004) em 1999, na região de Great Lakes na América do Norte, mostrou que o Hg era emitido, em maior parte, por usinas termoelétricas, mas a combustão de lixo municipal, a indústria, o refinamento de petróleo e outras ações também contribuíam para a emissão deste metal.

Além de sua forma elementar, o Hg pode ser encontrado em diversas formas químicas, com toxicidades distintas, uma vez que este metal pode formar compostos orgânicos, como o metilmercúrio (CH_3Hg^+), ou inorgânicos (como o íon Hg^{2+}) (KASPER *et al.*, 2015). Tendo em vista que o Hg pode afetar os sistemas nervoso, renal, imunológico, cardiovascular e reprodutor de seres humanos (ZAHIR *et al.*, 2005), é importante monitorar suas concentrações nos mais diversos meios.

O biodiesel, biocombustível derivado de biomassas renováveis, é caracterizado por diminuir significativamente a quantidade de poluentes emitidos na combustão realizada por motores veiculares (Agência Nacional do Petróleo, 2017). Porém, por conta dos fatores já citados, o Hg pode também estar presente nas fontes primárias de obtenção do biodiesel, tornando-o vulnerável a contaminações em seu processo de obtenção e danoso ao ecossistema (LEPRI *et al.*, 2011). Assim, é de suma importância quantificar este e outros metais que possam interferir no propósito da utilização do biodiesel como uma fonte “verde” de combustível.

O sucesso de uma análise quantitativa depende de uma série de fatores que vão desde o preparo da amostra até a sua subsequente introdução no equipamento. Fenômenos como o mau manuseio e ineficiência na introdução da solução de análise podem fazer com que haja perda do analito e com que sua real concentração não seja determinada. Pode-se observar algumas desvantagens dependendo do preparo da amostra empregado, como o tempo gasto para sua respectiva preparação, o grande risco de contaminação externa (aumentando os erros sistemáticos) e a perda dos analitos por volatilização. Desta forma, algumas técnicas de introdução da amostra foram desenvolvidas para que esses problemas

fossem minimizados. Para a quantificação de elementos voláteis, a geração química de vapor (CVG) mostra-se uma técnica bastante eficiente, porém é necessário que haja a reação do analito com um agente redutor, o que torna esta técnica relativamente dispendiosa e vulnerável a interferências (GUO *et al.*, 2003; ZHENG *et al.*, 2005; HE *et al.*, 2007).

A fim de contornar esta questão do uso dos agentes redutores e obter, ainda, melhores resultados analíticos, Guo *et al.* (2003) realizaram pela primeira vez a redução do analito utilizando radiação ultravioleta (UV) e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (fórmico, acético, malônico e propiônico). O êxito do estudo foi significativo, e diversos autores (QUADROS e BORGES, 2014; ZHENG *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2005; JESUS *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2007) vêm adotando esta técnica para a introdução de amostras, que ficou conhecida como geração fotoquímica de vapor (PVG). Além de ser menos dispendiosa que a CVG, a PVG pode apresentar menores valores de limite de detecção (LOD), os resíduos gerados são menos agressivos ao meio ambiente, é aplicável a uma quantidade ampla de elementos e o consumo de amostra é reduzido, gerando menos resíduos (HE *et al.*, 2007; TAKASE *et al.*, 2002).

Alguns estudos (ARANDA *et al.*, 2012; ARANDA *et al.*, 2009; LYRA *et al.*, 2010; TORMIN *et al.*, 2015) já foram realizados com a finalidade de quantificar metais em biodiesel, mas nenhum objetivou determinar Hg neste tipo de amostra *via* geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica (PVG-AAS). Desse modo, este estudo visou avaliar a viabilidade de quantificar Hg em amostras de biodiesel por AAS, bem como verificar o comportamento deste metal neste tipo de matriz que, por ser altamente complexa, foi introduzida ao equipamento com a técnica de PVG. A comprovação da eficácia do método possibilitará quantificar metais em biodiesel de maneira relativamente simples e com baixo custo operacional, quando comparado com os métodos tradicionais de quantificação.

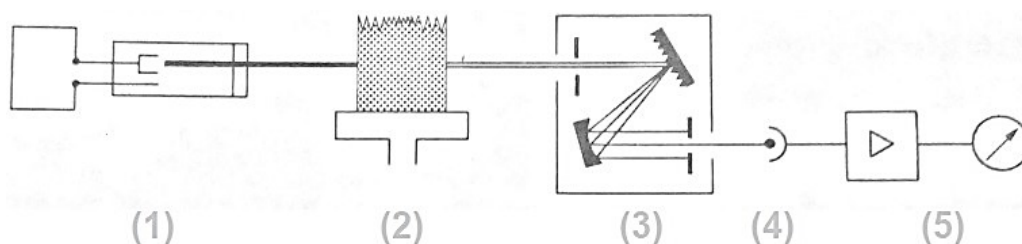
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A técnica de AAS tem como princípio a medição da absorção de radiação proveniente de uma fonte espectral, num comprimento de onda específico, por átomos livres no estado gasoso gerados num atomizador. Ao absorver radiação, os átomos são excitados em um fenômeno que se relaciona com a concentração das espécies absorventes de acordo com o que preconiza a lei de Beer (BORGES *et al.*, 2005; WELZ, 1985).

Os principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica são a fonte de radiação, o atomizador, o monocromador e o detector (Figura 1) (WELZ, 1985). As fontes de radiação são tipicamente divididas em dois tipos: lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) e lâmpada de catodo oco (HCL) (WELZ, 1985). Conforme o estudo realizado por Gilmutdinov *et al.* (1996), embora a emissão de radiação por HCL seja mais estável, para alguns elementos como o As, Hg, Se e Te obtém-se um melhor desempenho (aumento de detectabilidade) se empregada a EDL, caracterizada por emitir alta intensidade de energia radiante (WELZ, 1985).

Figura 1 - Esquemática de um espectrômetro de absorção atômica - **1** Fonte de radiação, **2** Atomizador (nesse caso, a chama), **3** Monocromador, **4** Detector, **5** Sistema de medida elétrica com dispositivo de leitura



Fonte: Adaptado de Welz, 1985.

Basicamente, a EDL consiste em um tubo de quartzo pressurizado com um gás nobre e preenchido com a espécie a partir da qual deseja-se produzir linhas espectrais. O tubo da lâmpada fica situado dentro de uma bobina geradora de radiofrequência e excitada por uma potência de até 200 W (WELZ, 1985).

A escolha de um determinado atomizador em AAS é dada de acordo com a forma com que o analito é convertido em espécies gasosas. Os atomizadores mais utilizados são a chama (F AAS) e o forno de grafite (GF AAS) (WELZ, 1985) e a seleção da técnica a ser utilizada varia de acordo com a matriz e o analito.

Segundo Hill e Fisher (2000), atualmente o espectrômetro de absorção atômica é um dos equipamentos mais utilizados na área de química analítica devido seu amplo campo de aplicação para a determinação de metais e metaloides, fornecendo alta sensibilidade.

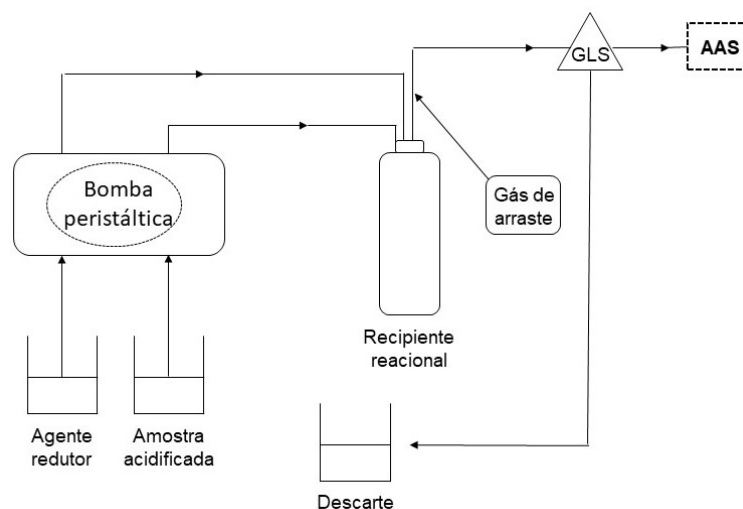
2.2. Sistemas de introdução da amostra

Mesmo selecionando o modo de atomização mais adequado para determinada análise, a técnica de AAS permite o uso de sistemas de introdução da amostra com desempenhos diferentes, uma vez que quando se faz uso de nebulizadores pneumáticos apenas 5%, ou menos, da amostra introduzida é transformada em aerossol útil para a determinação (TAKASE *et al.*, 2002). A dificuldade também aparece quando a amostra é viscosa, contém partículas sólidas (que podem entupir o capilar) ou quando o volume disponível da mesma é limitado (TAKASE *et al.*, 2002). Com estas características, segundo He *et al.* (2007), quando a análise é feita em matrizes complexas ou com amostras que contêm baixas concentrações do analito, a maneira com que estas são introduzidas é ainda mais importante.

2.2.1. Geração Química de Vapor (CVG)

A CVG surgiu como alternativa para a quantificação de elementos voláteis, visando oferecer mais sensibilidade e alta eficiência de introdução da amostra uma vez que o analito é separado da matriz, reduzindo o risco de interferências (GUO *et al.*, 2004; ZHENG *et al.*, 2010). A técnica consiste em converter o analito em uma espécie volátil através de uma reação química com um agente redutor (usualmente NaBH_4) e, depois, encaminhá-lo até a célula de atomização (TAKASE *et al.*, 2002). A Figura 2 ilustra o sistema CVG no qual a amostra acidificada e o agente redutor são transportados, através de uma bomba peristáltica, até um recipiente reacional. Com o auxílio de um gás inerte (gás de arraste), a solução final é conduzida até o separador gás-líquido (GLS) e o que foi gerado de vapor é determinado pelo espectrômetro de absorção atômica e o que permaneceu na forma líquida é encaminhado até um recipiente de descarte.

Figura 2 – Esquemática do sistema CVG utilizado para a introdução de amostras.



Fonte: O autor

De acordo com a revisão de diversos estudos realizada por Tsalev (2000), a CVG é aplicável de maneira vantajosa para elementos como As, Sb, Se e Hg. Porém, para elementos como In, Tl e Cu, fenômenos como baixa sensibilidade e baixo rendimento na formação de hidretos mostraram-se presentes. Takase *et al.* (2002) relatam a aplicação bem sucedida da CVG a outros metais e metaloides, como Bi, Ge, Pb, Se, Cd, Sn e Te.

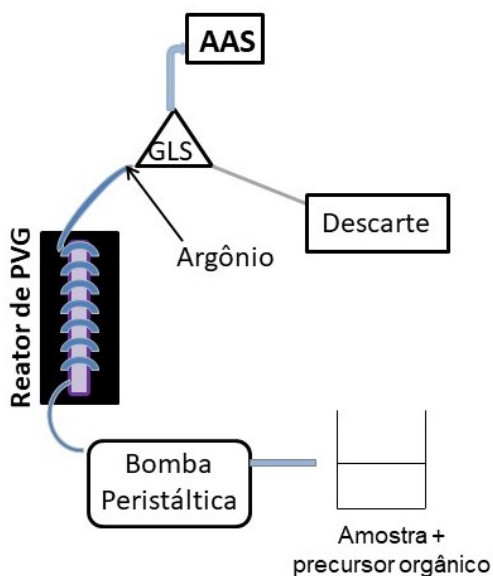
Por conta da volatilidade do Hg elementar (pressão de vapor de 0,0016 mbar a 20 °C), é possível quantificar este metal por AAS sem o uso de um atomizador, sendo apenas necessário reduzir seus íons e transferir-los para a fase vapor (WELZ, 1985). Esta técnica é conhecida como geração de vapor frio (CV) (WELZ, 1985). Mais especificamente, a técnica consiste em reduzir o Hg presente na amostra a Hg^0 , que posteriormente é carregado para a célula de absorção, já que o vapor formado pela reação é o vapor atômico (TAKASE *et al.*, 2002; HAN *et al.*, 2007).

A formação das espécies voláteis faz com que a CVG possibilite a análise de amostras de alta complexidade, como aquelas com alto teor salino, que possam acarretar em interferências espectrais em métodos convencionais (GUO *et al.*, 2003). No entanto, há algumas desvantagens ao fazer o uso dos agentes redutores, pois eles podem acarretar em interferências provenientes da interação com metais de transição, ter alto custo e/ou serem instáveis (GUO *et al.*, 2003; ZHENG *et al.*, 2005; HE *et al.*, 2007). A geração fotoquímica de vapor apresenta-se como uma técnica de introdução de amostras capaz de contornar estes problemas.

2.2.2. Geração Fotoquímica de Vapor (PVG)

Quando a geração de vapor se dá através de uma reação fotoquímica, a técnica é denominada geração fotoquímica de vapor. Nestes sistemas (Figura 3), precursores orgânicos de baixa massa molecular devem ser introduzidos na amostra, uma vez que quando irradiados por fótons provenientes de uma fonte de radiação UV, tendem a se decompor e a formar radicais que podem reagir com o analito iônico, reduzindo-o e/ou convertendo-o em espécies voláteis (HAN *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2003; RYBÍNOVÁ *et al.*, 2016). A partir de uma bomba peristáltica, a amostra contendo o precursor orgânico é submetida à radiação UV por um período de tempo otimizado. Posteriormente, a mesma é transferida para um GLS a partir de um gás de arraste, onde, assim como na técnica de CVG convencional, o analito volatilizado é conduzido ao espectrômetro de absorção atômica para determinação e o líquido é transferido até um recipiente de descarte.

Figura 3 – Esquematização de um reator fotoquímico para a introdução de amostras.



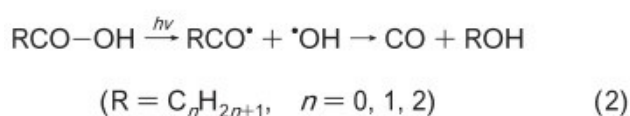
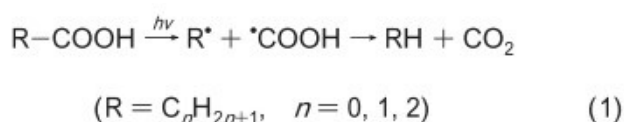
Fonte: O autor

De acordo com a literatura, a formação dos radicais é mais eficiente quando ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (usualmente fórmico, acético, propiônico ou malônico) são utilizados. Assim, esta técnica dispensa o uso de agentes redutores para a formação das espécies voláteis e mantém o ganho de sensibilidade quando comparada com os outros sistemas de introdução de amostra, pois a eficiência do transporte do vapor químico formado pode atingir 100%, podendo diminuir os valores de LOD (TAKASE *et al.*, 2002). Outra vantagem é que o

sistema de PVG pode ser acoplado a técnicas de separação (como cromatografia líquida ou gasosa), assim como a técnicas espectrométricas (HE *et al.*, 2007).

He *et al.* (2007) descreveram a técnica de PVG como versátil, relativamente simples, pouco dispendiosa e aplicável a uma maior quantidade de elementos quando comparada com a CVG. Por outro lado, nem tudo está esclarecido, pois devido à complexidade das reações fotoquímicas, o mecanismo destas reações ainda não é bem conhecido (HE *et al.*, 2007). Além disso, de acordo com Sturgeon e Grinberg (2012), alguns compostos como oxigênio dissolvido e agentes oxidantes como o NO_3^- produzem interferências durante a quantificação *via* PVG de alguns elementos. No caso do Hg, presença de oxigênio dissolvido causa atenuação na produção de Hg^0 (STURGEON e GRINBERG, 2012).

Alguns autores, como Guo *et al.* (2003) e Sturgeon e Grinberg (2012), propuseram possíveis mecanismos para as reações fotoquímicas, porém ainda há muito a ser investigado. O mecanismo proposto por Guo *et al.* (2003) está apresentado nas Equações abaixo. Ele apresenta duas propostas para a reação de formação de radicais que acontece com ácidos carboxílicos de baixa massa molecular quando expostos à radiação UV. De acordo com esses autores, a reação (1) ocorre em maior frequência do que a (2) e, no caso do ácido fórmico, a reação (1) ocorre na ordem de 6 vezes mais frequentemente do que a (2).



Fonte: Guo *et al.* (2003).

Os autores também realizaram um levantamento em relação aos produtos obtidos, por outros pesquisadores, pela geração fotoquímica de vapor utilizando diferentes ácidos carboxílicos (Tabela 1). Desta maneira, fica evidente que a espécie volátil gerada pela PVG pode ser dependente do ácido carboxílico utilizado, porém, no caso do Hg, a espécie volátil de Hg^0 é gerada independentemente se são empregados os ácidos fórmico, acético ou propiônico. Os produtos foram

identificados *via* cromatografia a gás com espectrometria de massas (GC-MS) ou CV-AAS.

Tabela 1 - Produtos da geração fotoquímica de vapor, identificados por GC-MS ou CV-AAS, utilizando diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molecular.

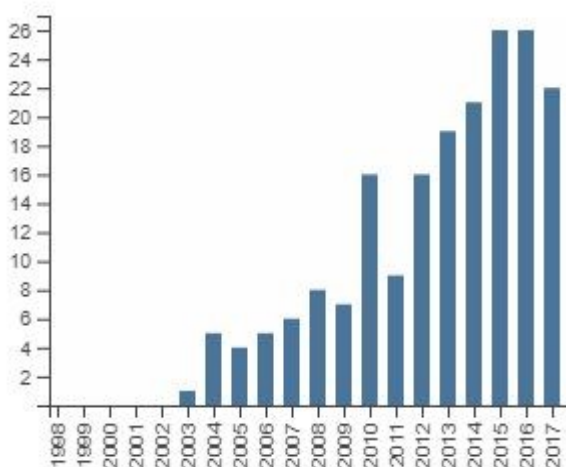
Analito	Fórmico	Acético	Propiônico
Hg ²⁺	Hg ⁰	Hg ⁰	Hg ⁰
CH ₃ HgCl	Hg ⁰	Hg ⁰	Hg ⁰
Se ⁴⁺	SeH ₂ /SeCO	Se(CH ₃) ₂	Se(C ₂ H ₅) ₂
I ⁻	HI	ICH ₃	IC ₂ H ₅

Fonte: Adaptado de Sturgeon e Grinberg (2012).

Han *et al.* (2007) afirmam em seu estudo que, quando submetido à radiação UV, o íon Hg²⁺ em solução aquosa pode ser reduzido a Hg⁰ não apenas na presença de ácidos carboxílicos (foram avaliados os ácidos acético, oxálico e malônico), mas também por álcoois de baixa massa molecular (metanol, etilenoglicol e glicerol) e aldeídos (como formaldeído e acetaldeído). O estudo feito pelos autores foi realizado na presença e na ausência de TiO₂ como fotocatalisador. Na ausência deste, o uso do ácido acético apresentou menores valores de LOD do que os demais agentes redutores testados. Sturgeon e Grinberg (2012) relatam que, possivelmente, na presença da radiação UV os álcoois e os aldeídos são foto-oxidados aos seus correspondentes ácidos carboxílicos como intermediários.

Embora esta técnica seja muito útil para a introdução de matrizes complexas em instrumentos espectrométricos (uma vez que o analito é separado da amostra), há um número relativamente pequeno de publicações com sistemas PVG, que geralmente são restritos a elementos metálicos como Hg (LIU *et al.*, 2013; JESUS *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2007), Ni (ZHENG *et al.*, 2010; QUADROS e BORGES, 2014), Fe (ZHENG *et al.*, 2010) e Co (QUADROS e BORGES, 2014) e a metaloides, como o As (GAO *et al.*, 2015), Se (GUO *et al.*, 2003) e Te (QUADROS e BORGES, 2014). A Figura 4 demonstra o aumento no número de publicações contendo o tópico “*photochemical vapor generation*”. Embora as quantidades absolutas sejam relativamente pequenas, observa-se o interesse crescente de grupos de pesquisa sobre o tópico.

Figura 4 - Quantidade anual de publicações contendo o termo “*photochemical vapor generation*” entre os anos de 2003 e 2017.



Fonte: Web of Science (2017).

Guo *et al.* (2003) publicaram o primeiro artigo sobre PVG-AAS, no qual descreveram a utilização de um reator com uso de radiação UV acoplado a um espectrômetro de absorção atômica para gerar vapor atômico de Se (IV), com a inclusão de ácido orgânico de baixa massa molecular na amostra (composta por água deionizada, selênio IV e ácido orgânico), obtendo baixos limites de detecção (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$). Em seu estudo, foram realizadas diversas otimizações, tanto relacionadas com o reator fotoquímico (como o tempo de irradiação e vazão do gás de arraste) quanto com o preparo da amostra, a fim de verificar quais condições forneceriam melhores resultados analíticos. Para verificar o sucesso da geração de vapor, os produtos voláteis foram analisados por GC-MS, que revelou que o Se (IV) inorgânico foi convertido em diferentes formas de espécies voláteis, dependendo do precursor orgânico utilizado.

Zheng *et al.* (2010) quantificaram Te, As, Sb e Bi em amostras de água de rio utilizando a PVG acoplada a um equipamento de espectrometria de fluorescência atômica (AFS), obtendo valores de LODs (entre 0,08 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) comparáveis com aqueles obtidos na geração de hidretos, mostrando que a PVG é bastante eficiente mesmo em outros sistemas de detecção diferentes da AAS. Estes autores também realizaram uma comparação sobre as vantagens de utilizar a PVG em vez de CVG e concluíram que para as análises feitas via PVG o uso do ácido orgânico faz com que a técnica seja mais barata e com que tanto os reagentes quanto os produtos possuam características ambientalmente amigáveis.

O Hg foi um dos primeiros elementos a ser determinado *via* PVG. Zheng *et al.* (2005) utilizaram ácido fórmico para reagir com Hg^{2+} e metilmercúrio (CH_3Hg^+) em solução aquosa, que foi submetida à irradiação UV e à luz natural a fim de gerar vapor de Hg e detectá-lo via AFS. No estudo, notou-se que quando submetidos à radiação UV, tanto o Hg^{2+} quanto o metilmercúrio foram convertidos a Hg^0 para a determinação de Hg total. Por outro lado, apenas o Hg^{2+} pôde ser convertido em Hg^0 na região visível. Os LODs obtidos na determinação de Hg total foram de 0,003 e 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para UV e VIS. A verificação de exatidão do método foi realizada utilizando materiais de referência certificados (CRMs) de água.

Jesus *et al.* (2013) determinaram Hg em amostras de nafta e petróleo condensado por PVG-AAS. Microemulsões de amostras foram preparadas com o auxílio de água e n-propanol. O álcool dispensou o uso do precursor orgânico, uma vez que ele próprio foi capaz de gerar espécies voláteis de Hg. As curvas de calibração obtidas, tanto para padrões orgânicos quanto inorgânicos, não apresentaram diferença significativa de sensibilidade. O LOD obtido foi de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, porém não foi encontrado Hg nas amostras de nafta em concentrações superiores ao limite de detecção obtido. O teste de adição e recuperação foi realizado para as espécies inorgânicas e orgânicas de Hg, apresentando resultados satisfatórios (92 a 113%), comprovando a exatidão do procedimento analítico realizado.

Vieira *et al.* (2007) também determinaram Hg total e metilmercúrio, por AAS, em amostras biológicas utilizando a PVG. Notou-se que a eficiência da redução fotoquímica foi estimada em 95% comparada com a resposta obtida com o SnCl_2 . O método foi validado com CRMs e os resultados obtidos estiveram de acordo com os valores certificados. Foram obtidos LODs na ordem de ng g^{-1} .

A PVG também pode auxiliar em técnicas de análise de especiação, como proposto por Liang, Wang e Huang (2004), que empregaram a fotólise-UV, um dispositivo de redução fotocatalítica (utilizando TiO_2 como catalisador) e uma célula eletroquímica geradora de vapor na interface entre um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) e um equipamento de AFS para a especiação de selênio em amostras de alho.

2.3. Biodiesel

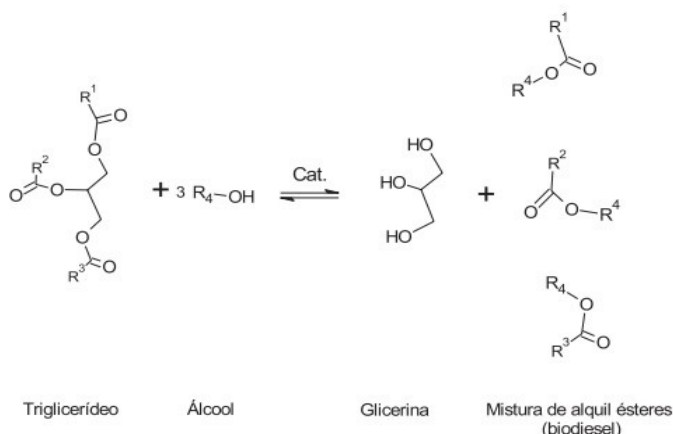
Hoje em dia a maioria da energia produzida mundialmente é oriunda de recursos não renováveis, como o carvão e o petróleo (AKSOY *et al.*, 1990). De

acordo com Kulkarni e Dalai (2006), além destes combustíveis fósseis causarem poluição atmosférica, suas reservas estão diminuindo a cada dia. A partir da preocupação em relação à futura falta destes recursos devido ao aumento no consumo energético populacional, começou-se a produzir combustíveis provenientes de fontes renováveis, contribuindo para o desenvolvimento sustentável (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). Atualmente o biodiesel pode ser caracterizado como um exemplo do emprego da biomassa como produtora de energia (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Com base na lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira, definido como "*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.*"

As fontes de biomassa para iniciar o processo de produção do biodiesel são divididas em residual (óleo de fritura), animal (sebo e óleo de peixe) e oleaginosa (soja, palma, canola, nabo, coco e até mesmo amendoim) (KNOTHE, VAN GERPEN e KRAHL, 2005; ARAÚJO, 2005). Assim, a obtenção do biodiesel é feita a partir de reações de transesterificação dessas biomassas que são constituídas, em sua maior parte, por triglicerídeos (formados por ésteres de ácidos graxos e glicerina). Na presença de um catalisador (usualmente alcóxidos, hidróxido de sódio ou potássio), o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) gerando uma mistura de alquil ésteres (biodiesel) e glicerina, conforme ilustrado na Figura 5 (ANP; KNOTHE, VAN GERPEN e KRAHL, 2005; LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Figura 5 - Reação de transesterificação de triglicerídeo.



Fonte: Lôbo, Ferreira e Cruz (2009)

Amostras de biodiesel derivadas de diferentes biomassas contêm proporções desiguais de ácidos graxos em suas cadeias (Tabela 2), o que faz com que haja diferença em suas propriedades físico-químicas (KNOTHE, VAN GERPEN e KRAHL, 2005), podendo influenciar em suas interações com a radiação UV utilizada na técnica de PVG. O biodiesel derivado da soja, por exemplo, contém, em sua maioria, o ácido graxo C18:2 (18 átomos de carbono e duas insaturações na cadeia; Tabela 2).

Tabela 2- Composição porcentual (aproximada) de ácidos graxos em biodiesel de soja, sebo e fritura.

Biodiesel	Sebo	Soja	Fritura
Mirístico (C14:0)	5,4	0,1	Não consta
Palmitico (C16:0)	32,8	11,4	12,0
Palmitoleico (C16:1)	4,3	Não consta	0,8
Esteárico (C18:0)	4,1	3,2	Não consta
Oleico (C18:1)	35,1	21,8	53,0
Linoleico (C18:2)	15,7	54,9	33,0
Linolenico (C18:3)	1,6	8,3	1,0
Eicosanoico (C20:0)	0,5	0,2	Não consta

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

Apesar de conter alto valor de produção, o uso do biodiesel resulta em muitas vantagens quando comparado com diesel de petróleo. Dentre os benefícios, destaca-se ser derivado de fontes renováveis (reduzindo, assim, a dependência do petróleo), ser biodegradável e emitir quantidades reduzidas de poluentes (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO_x) como o CO₂, material particulado e hidrocarbonetos, apresentando emissões 48, 47 e 67%, respectivamente, menores se comparadas ao diesel (ANP; KNOTHE, VAN GERPEN e KRAHL, 2005; KULKARNI e DALAI, 2006).

No processo final da obtenção do biodiesel, compostos como a glicerina e ácidos graxos livres, resíduos de álcool e de catalisadores, e a água podem estar presentes no produto final, contaminando-o e resultando na deterioração do combustível (KNOTHE, VAN GERPEN e KRAHL, 2005; LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). Além disso, segundo Lepri *et al.* (2011), o biodiesel pode ser contaminado por íons metálicos durante o processo de produção, oriundos do óleo vegetal utilizado para realizar sua síntese. De acordo com Vieira *et al.* (2009), fertilizantes podem agir como fontes potenciais de metais e isso faz com que suas características de fonte não poluente, bem como a qualidade do combustível, sejam depreciadas. Assim, para garantir a qualidade do biodiesel, existem padrões de qualidade que estipulam

a quantidade máxima de contaminantes. Na União Europeia, existe a norma EN 14214, estabelecida pelo CEN (*Comité Européen de Normalisation*), enquanto que, nos Estados Unidos, o padrão, realizado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), é dado pela norma ASTM D6751 (MONTERO e STOYTCHIEVA, 2011; LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). No Brasil, a resolução ANP nº 45/2014 “*estabelece as especificações do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional*” (ANP). Atualmente, nenhuma dessas normas estipula a quantidade máxima de Hg nas matrizes de biodiesel.

De acordo com Lepri *et al.* (2011), metais como o Ca, Co, Fe, Mg, Mn e Ni podem causar a degradação oxidativa de óleos vegetais, enquanto metais como o Pb, Cd, Hg, Pd e As podem causar efeitos nocivos aos seres humanos. Por isso, a determinação destes elementos é de extrema importância, mas, por suas concentrações serem a níveis traço (na ordem de ppb), demandam métodos analíticos altamente sensíveis. A técnica de CVG mostra-se promissora para este tipo de análise; entretanto, por ser tratar de uma amostra altamente complexa com alto teor de compostos orgânicos, existe um desafio ao trabalhar com esta, uma vez que mesmo com a técnica adequada interferências podem estar presentes (LEPRI *et al.*, 2011; KORN *et al.*, 2007).

Diversos estudos já foram realizados para a determinação de metais em matrizes desta natureza. Aranda *et al.* (2012) determinaram Cd e Hg em biodiesel de soja. A amostra, que formou uma emulsão preparada com Triton X-100 e álcool isopropílico como co-surfactante, foi analisada por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) após devidas otimizações. Os resultados foram comparados com os obtidos após a digestão da amostra em micro-ondas. Quando amostras aquosas foram usadas para a calibração, o método de adição e recuperação não se mostrou eficiente, uma vez que a recuperação foi menor do que 90% quando comparado com as quantidades de Hg e Cd encontradas após a digestão no micro-ondas. Já quando se utilizou Triton X-100 e álcool isopropílico no preparo da amostra, melhores valores de recuperação foram obtidos, porém as determinações quantitativas foram alcançadas apenas com o método de adição de padrão. Os limites de detecção foram de 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Hg.

Aranda *et al.* (2009) visaram quantificar, via injeção em fluxo seguido de geração de vapor a frio acoplado à espectrometria de fluorescência atômica (FI-CV-AFS), Hg total e inorgânico em biodiesel de soja. O vapor de Hg foi gerado utilizando uma solução acidificada de SnCl_2 . O procedimento de tratamento da amostra foi realizado a partir da formação de uma emulsão o/w com biodiesel, HNO_3 e Triton X-100. Em seguida, o tubo de amostra foi submetido à irradiação UV para decompor o metilmercúrio e posterior determinação. O Hg inorgânico foi determinado sem irradiação UV. A faixa de concentração para o Hg, através do método de adição de padrão, foi de 1,0 a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o LOD para o método foi de 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados, novamente, foram comparados com a digestão da amostra no micro-ondas. Não houve diferença significativa entre as concentrações encontradas de Hg total para as duas diferentes maneiras de preparo de amostra. Uma vez que o preparo da emulsão é mais rápido e simples do que o processo de digestão, torna-se viável a aplicação do método realizado pelos autores.

Estudos visando a determinação de metais alcalinos e alcalinos terrosos em amostras de biodiesel também foram realizados. Os autores Lyra *et al.* (2010) determinaram Na, K, Mg e Ca via F AAS utilizando o procedimento de micro emulsão como preparo da amostra. A metodologia utilizada foi comparada com o método de referência brasileiro NBR 15556:2008 e não foi observada diferença estatística entre estes. Os autores relatam que o procedimento por eles proposto é uma boa alternativa para a determinação destes metais.

A quantificação de metais em biodiesel não é restrita a métodos espectrométricos. Tormin *et al.* (2015) utilizaram métodos eletroanalíticos para a comparação entre análises realizadas em sistemas eletroquímicos convencionais e análises realizadas via injeção por batelada (BIA). Para isso, estes autores realizaram, por voltametria, a determinação dos íons metálicos Pb (II), Cu (II) e Hg (II) em amostras de biodiesel de soja, canola e semente de algodão. O estudo foi realizado utilizando um eletrodo de ouro. Os valores de LOD obtidos no sistema BIA foram de 1,0, 0,5 e 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, Cu e Hg, respectivamente. A verificação da exatidão do método foi realizada a partir da técnica de adição e recuperação, que resultou em recuperações de 90 a 110%. Ainda de acordo com Tormin *et al.* (2015), o método é preciso (baixos valores de desvio padrão relativo e RSD), sensível e rápido.

Lepri *et al.* (2011) realizaram um levantamento de estudos que visaram determinar elementos traços em amostras de biodiesel e óleos vegetais a partir de técnicas de espectrometria atômica, sendo que o objetivo principal de alguns autores foi verificar se as concentrações encontradas estavam de acordo com as especificações. Diversos analitos como Na, P, Mg, Ca, As, Hg, Cu, Cd, Pb e Fe foram determinados em matriz de biodiesel, com emprego de diferentes técnicas de preparo de amostras e diferentes instrumentos para detecção, mas nenhum deles utilizou a PVG como método de introdução de amostra.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade do uso da geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica para a determinação de Hg em amostras de biodiesel.

3.2. Objetivos Específicos

- Otimizar parâmetros inerentes à geração fotoquímica de vapor, como o tempo de exposição à radiação UV e a concentração do precursor orgânico utilizado para a produção de radicais;
- avaliar o procedimento de calibração adequado para a quantificação de Hg nas amostras de biodiesel;
- determinar a concentração de Hg em amostras de biodiesel, verificando o efeito oriundo do uso de diluentes orgânicos, como álcoois de cadeia curta;
- determinar os parâmetros de mérito inerentes ao método;
- avaliar se a presença de insaturações nas cadeias carbônicas de biodiesel afeta a sensibilidade da PVG.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

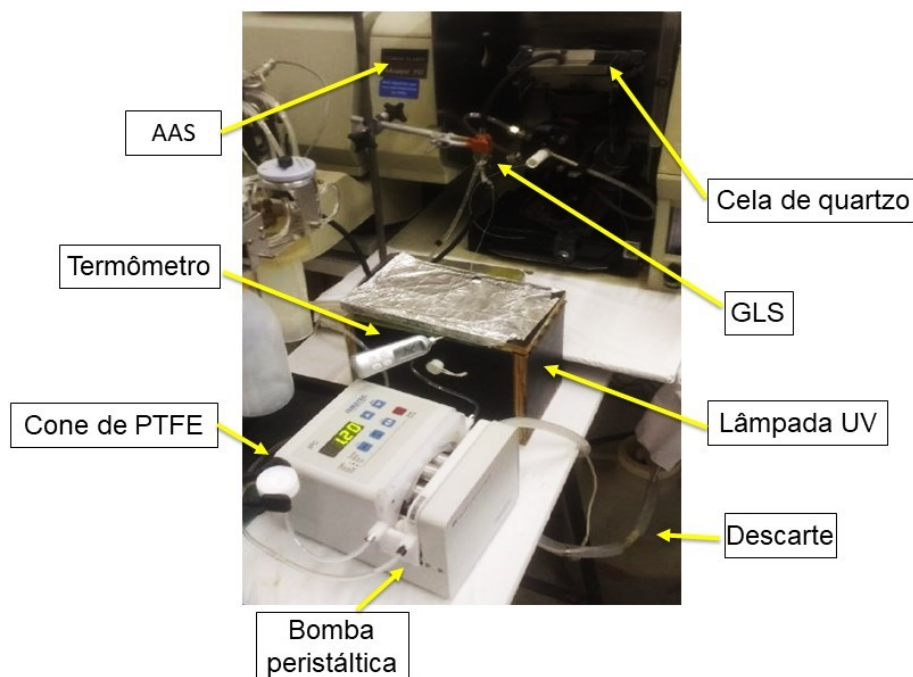
4.1. Instrumentação

Para o desenvolvimento do estudo utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 100 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) e uma lâmpada EDL em comprimento de onda de 253,7 nm.

Antes de introduzir as soluções no sistema (500,0 μL), fez-se necessário garantir que não havia a presença de duas fases (uma orgânica e outra aquosa) nestas, pois isto pode afetar na efetividade da redução do analito. Deste modo, com o auxílio de uma micropipeta, antes de cada medição a solução de análise era homogeneizada por sucessivas sucções, ou seja, a solução era pipetada e descartada dentro do próprio tubo *falcon* que a continha por diversas vezes até haver a formação de uma única fase, sempre tendo muita cautela para que apenas uma parte da ponteira ficasse em contato com a solução, para preservar a micropipeta. Posteriormente, a solução foi introduzida no sistema com uso da mesma micropipeta através de um cone de politetrafluoretileno (PTFE), a partir do qual, com o auxílio de uma bomba peristáltica em rotação otimizada, foi conduzida ao capilar de PTFE, posicionado ao redor de uma lâmpada de emissão UV de Hg com potência nominal de 4,0 W. A temperatura da lâmpada foi monitorada (24 ± 2 °C), pois o aumento de temperatura pode ocasionar a redução na eficiência de formação das espécies voláteis.

Depois do processo de irradiação, a solução era conduzida para um GLS, no qual uma pequena vazão de argônio (99,996%, White Martins, São Paulo) fluía para carrear o analito a uma cela de quartzo em forma de T, situada no espectrômetro de absorção atômica, onde ocorreu a absorção de Hg pela radiação emitida pela EDL. As espécies que não geraram vapor foram diretamente separadas e carregadas até um recipiente de descarte. A Figura 6 ilustra todos os componentes do sistema PVG utilizado.

Figura 6 - Reator fotoquímico utilizado no estudo.



Fonte: O autor

4.2. Materiais e reagentes

Para o preparo das amostras utilizaram-se reagentes com, no mínimo, grau de pureza analítico. As amostras de biodiesel eram provenientes de biomassas de soja, sebo e de fritura e também se fez o uso de biodiesel purificado (Biodiesel Blank B100, Conostan – Oil Analysis Standards, Baie D’Urfé, Canadá). Como precursor orgânico, utilizou-se ácido fórmico 85% P.A (Vetec, Rio de Janeiro) e, para evitar a formação de uma solução bifásica, avolumou-se as amostras com n-propanol 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro). Em alguns momentos utilizou-se, também, uma solução estoque de Hg inorgânico na concentração de 1000 mg L^{-1} (Spex Industries, Eddison, EUA), para o posterior preparo de padrões diluídos com água deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

4.3. Procedimento analítico

Durante todo o estudo realizado tomou-se devidos cuidados (preparo de todas as soluções em capelas de exaustão e uso constante de luvas e avental de manga longa) ao trabalhar com o Hg por conta de sua alta toxicidade, evitando inalação e contato com a pele. As soluções residuais contendo Hg foram armazenados em um recipiente apropriado para posterior descarte. Além dos

cuidados inerentes ao contato com as soluções, evitou-se, também, observar diretamente a lâmpada UV quando em operação, uma vez que a radiação UV pode produzir danos à visão.

Com exceção do padrão de Hg inorgânico, que deve ser mantido a temperaturas mais baixas, todos os reagentes utilizados neste estudo foram armazenados à temperatura ambiente e todas as soluções foram preparadas em tubos tipo *falcon* de polipropileno.

Para a otimização do tempo de exposição à radiação UV, prepararam-se duas soluções distintas, onde uma delas continha 50% (v/v) de biodiesel obtido de tanques de combustíveis, 20% (v/v) de ácido fórmico e $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg inorgânico, cuja solução foi preparada a partir da diluição com água deionizada de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} , e avolumada com n-propanol para 20,0 mL. A outra, por sua vez, foi preparada de maneira similar, porém isenta da presença de biodiesel. No reator fotoquímico, as soluções foram submetidas à radiação UV por diferentes períodos de tempo, compreendidos entre 0 (lâmpada desligada) e 64 s. Quando a solução começava a ser irradiada pela lâmpada UV, um cronômetro era acionado e o tempo parava de ser cronometrado após a solução sair do reator fotoquímico. Após cada cronometragem os valores absorvância integrada foram determinados e todos os posteriores estudos foram realizados com o tempo de exposição que forneceu maior sensibilidade.

Para a otimização da concentração do precursor orgânico prepararam-se dois grupos de soluções distintos, onde o que os diferencia é a presença de 50% (v/v) de biodiesel, proveniente de tanque de combustível, em um deles. Todas as soluções (um total de onze) continham ácido fórmico, que teve sua concentração variada na faixa de 0 e 50% (v/v), $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg inorgânico, preparado como descrito anteriormente, e n-propanol (volume final de cada solução igual a 5,0 mL). Com o tempo de irradiação otimizado, as soluções foram introduzidas no equipamento com o auxílio do reator fotoquímico e as absorvâncias integradas foram determinadas.

Para a execução das curvas de adição de padrão, as soluções (todas de volume final igual a 5,0 mL) foram preparadas contendo 50% (v/v) de biodiesel (de fritura, soja, sebo ou mistura de soja com sebo), 20 ou 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg inorgânico, cuja sua respectiva concentração foi variada de 0 a $150 \mu\text{g L}^{-1}$, previamente diluído com água deionizada em um sistema Milli-Q e preparado a

partir de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} , e avolumadas com n-propanol. As soluções para a construção da curva de simulação de matriz foram preparadas de maneira similar, porém o biodiesel utilizado foi o biodiesel purificado, sem a presença de metais, a concentração de ácido fórmico foi de 40% (v/v) e a concentração de Hg inorgânico foi variada entre 0 e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Já a curva utilizando padrões externos foi efetuada através de uma solução contendo 20% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg inorgânico, que, também, teve sua concentração variada entre 0 e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

No intervalo entre cada leitura limpava-se o reator fotoquímico com 1,5 mL de uma solução diluída, com água deionizada, de detergente neutro Extran® (Merck, Darmstadt, Alemanha), 3,0 mL de ácido nítrico 65% P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) previamente destilado e posteriormente diluído com água deionizada resultando na concentração final de 2% (v/v), e 8,0 mL de água deionizada em um sistema Milli-Q com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Esta etapa é muito importante para garantir que não haja resíduos, oriundos de soluções anteriormente analisadas, que possam acarretar em erros em futuros resultados analíticos.

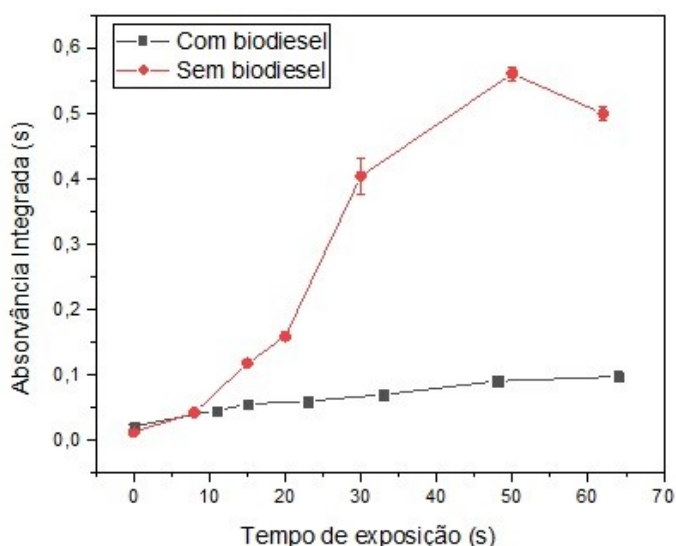
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Influência do tempo de exposição à radiação UV

Para a investigação do tempo de exposição à radiação UV, ilustrado na Figura 7, preparou-se uma solução, avolumada com n-propanol, contendo 50% (v/v) de biodiesel oriundo de tanques de combustíveis, 20% (v/v) de ácido fórmico e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg inorgânico. A partir do reator fotoquímico ilustrado na Figura 6, a mistura foi exposta à radiação UV por diferentes períodos e a absorvância integrada foi determinada.

A fim de obter um parâmetro de comparação, realizou-se, também, o processo de investigação do tempo de exposição para uma solução aquosa contendo 20% (v/v) de ácido fórmico, 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg inorgânico e n-propanol. É bastante notável como a geração de vapor é menos eficaz na presença de biodiesel, cujos motivos deste fenômeno serão debatidos mais adiante.

Figura 7 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV sobre o sinal de absorvância para Hg obtido a partir de soluções contendo: ■, 50% (v/v) de biodiesel, 20% (v/v) de ácido fórmico, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e n-propanol (preto); soluções contendo ●, 20% (v/v) de ácido fórmico, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e n-propanol (vermelho).



Conforme esboçado na Figura 7, quando o biodiesel estava presente em solução observou-se aumento do sinal com o aumento do tempo de irradiação da amostra na faixa estudada. Isso sugere que, com o auxílio do ácido fórmico, mais radicais são gerados (e, conseqüentemente, mais vapor atômico de Hg) para interagir com o analito. Desta forma, na faixa analisada, o tempo de 64 s mostrou-se o mais apropriado para a realização de posteriores estudos. Todavia, não há uma

diferença significativa de sensibilidade entre os pontos de 48 e 64 s e, por questões de frequência analítica, decidiu-se trabalhar com a exposição por 48 s para amostras contendo biodiesel, que inclusive resultou em melhor precisão entre as medidas.

Tempos de exposição maiores para as soluções contendo biodiesel poderiam ser investigados, porém as análises seriam muito extensas. O uso de um fotocatalisador, como utilizado no estudo de Han *et al.* (2007), poderia contornar este inconveniente. Posteriores estudos pretendem avaliar o uso de TiO₂ como fotocatalisador.

Quando a solução aquosa é exposta à radiação UV por mais de 50 s, o valor de absorvância integrada começa a apresentar declínio, mostrando que possivelmente começou a haver a degradação das espécies radicalares. O mesmo não pôde ser observado quando o biodiesel estava presente no meio reacional, o que sugere que, de fato, a presença deste torna a interação do precursor orgânico com a radiação UV menos efetiva, ao ponto de não haver degradação dos mesmos em tempo similares.

Assim como nas amostras contendo biodiesel, o tempo de exposição ótimo para a solução aquosa é de aproximadamente 50 s, pois a partir da Figura 7 nota-se que neste tempo o sinal máximo para Hg foi gerado, sem aparente degradação das espécies.

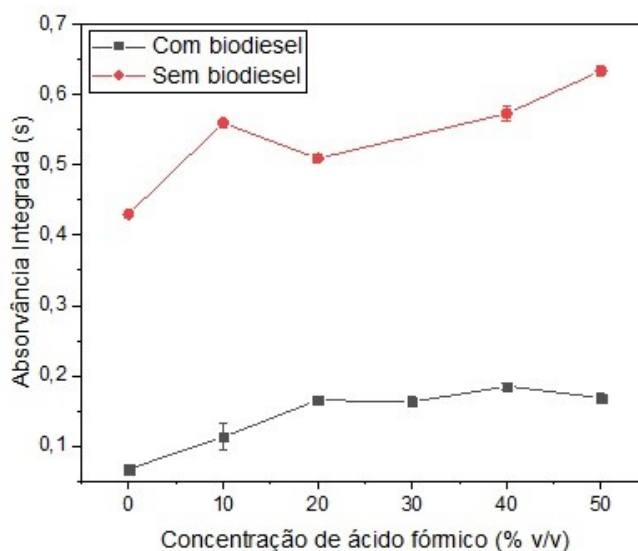
5.2. Influência da concentração do precursor orgânico

Uma vez otimizado o tempo de exposição à radiação UV, investigou-se a concentração ótima de precursor orgânico (ácido fórmico) para a geração dos radicais. As soluções preparadas (um grupo contendo solução aquosa e outro contendo biodiesel) continham os mesmos reagentes, nas mesmas concentrações utilizadas no estudo anterior, com exceção do ácido fórmico que teve sua concentração variada entre 0 e 50% (v/v).

A Figura 8 revela que mesmo na ausência de ácido fórmico foi possível obter sinal para Hg, sugerindo que a simples irradiação com fótons UV é suficiente para promover a redução. Além disso, com base no estudo realizado por Han *et al.* (2007) e nos resultados obtidos por Jesus *et al.* (2013), supõe-se que a presença de n-propanol no meio também possa ter auxiliado no processo de redução do analito, uma vez que quando submetido à radiação UV o álcool possui a capacidade de

gerar radicais. Todavia, percebe-se pela Figura que a sensibilidade foi significativamente maior na presença de ácido fórmico.

Figura 8 - Comparação entre os valores de absorvância obtidos em função da concentração (% v/v) de ácido fórmico em soluções contendo: ●, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, n-propanol e ácido fórmico (preto); ■, 50% (v/v) de biodiesel, Hg 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, ácido fórmico e n-propanol (vermelho) com tempo de exposição à radiação UV de 48 s.



A partir da Figura 8 nota-se que entre as concentrações de 20 e 50% (v/v) de ácido fórmico não foi observada variação significativa de sinal para a solução contendo biodiesel, o que sugere que a população de radicais seria suficiente para promover a máxima eficiência de geração de Hg atômico. Ainda é possível observar um leve declínio entre as concentrações de 40 e 50% (v/v), que pode ter ocorrido devido à degradação das espécies radicalares que, assim como no caso do tempo de exposição à radiação UV, pode ocorrer caso a concentração do precursor seja excessiva.

Analisando todos estes parâmetros, a concentração selecionada para posteriores investigações utilizando biodiesel foi de 40% (v/v) de ácido fórmico, pois esta não aparentou resultar na degradação das espécies e, entre as concentrações estudadas, foi aquela que gerou maior valor de absorvância integrada, revelando maior sensibilidade analítica.

Analisando-se, também, a curva correspondente à solução aquosa na Figura 8, nota-se que a concentração de 50% (v/v) de ácido fórmico, na faixa estudada, fornece maiores valores de absorvância, porém a diferença entre 10 e 50% (v/v) não

é significativa. Além disso, mais uma vez é notório o decréscimo de sinal quando a solução de estudo contém biodiesel.

5.3. Estratégias de calibração

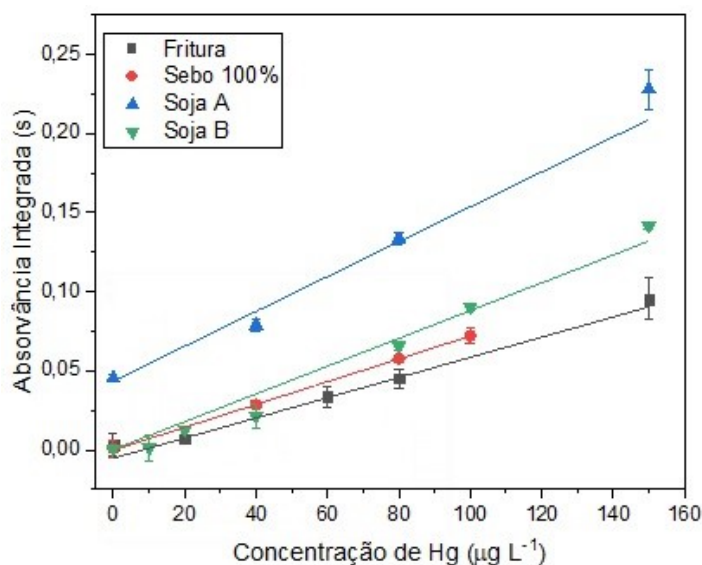
Concluídas as otimizações partiu-se para a quantificação, que consistiu, basicamente, na construção de três diferentes curvas de calibração: adição de padrão, simulação de matriz, para tentar reproduzir as condições da amostra, e calibração por padrão externo.

5.3.1. Adição de padrão

Realizaram-se sete diferentes curvas de adição de padrão, a fim de verificar o comportamento analítico das amostras de biodiesel, *via* PVG, oriundas de diferentes biomassas. Avaliou-se, também, se o emprego de 20% (v/v) de ácido fórmico produz resultados analíticos tão inferiores àqueles obtidos com o dobro da concentração deste e se existem concentrações consideráveis de Hg nas amostras.

Para a verificação do efeito das diferentes matrizes de biodiesel (Figura 9), fez-se uso do biodiesel de fritura, sebo e soja. Para isso, preparou-se as soluções com 50% (v/v) de biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico, conforme otimizado, padrão inorgânico de Hg e n-propanol. Os valores de intercepto e sensibilidade da curva, bem como de R^2 (coeficiente de correlação, que expressa o quão linear está a reta), podem ser encontrados na Tabela 3.

Figura 9 - Curvas de adição de padrão para diferentes matrizes de biodiesel. Soluções preparadas com 50% (v/v) de biodiesel, 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol.



Sabendo-se que, possivelmente, há tendência das insaturações interagirem com a radiação UV, visou-se avaliar se a presença destas nas amostras de biodiesel dificultaria a interação da radiação com o precursor orgânico, diminuindo a sensibilidade da técnica de PVG. Conforme pode ser constatado na Tabela 2, o biodiesel de fritura e de soja são, em sua maior parte, compostos pelos ácidos oleico e linoleico, que contém, respectivamente, uma e duas insaturações. Já o biodiesel de sebo é composto majoritariamente pelos ácidos palmítico e oleico, contendo, nessa ordem, nenhuma e uma insaturação.

Tabela 3 - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão nas soluções compostas por biodiesel de fritura, sebo 100% ou soja A (50% (v/v)), 40% (v/v) de ácido fórmico, Hg e n-propanol.

Curva	Intercepto (s)	Sensibilidade (L s μg^{-1})	R ²
Fritura	-0,00531	6,38156x10 ⁻⁴	0,98084
Sebo 100%	-1,13185x10 ⁻⁴	7,20639x10 ⁻⁴	0,99976
Soja A	0,0435	0,0011	0,98264
Soja B	2,99986x10 ⁻⁴	8,7764x10 ⁻⁴	0,98358

Tendo em vista que as amostras de biodiesel são quimicamente diferentes em termos das matrizes que as compõem, espera-se, de fato, que em uma curva de adição de padrão seus comportamentos sejam distintos. A partir da análise da Figura 9 juntamente com a Tabela 3, nota-se que as sensibilidades das curvas são próximas, porém os biodieseis de soja A e de soja B apresentam maior sensibilidade analítica. Sabendo-se que o biodiesel oriundo dessa biomassa apresenta uma quantidade consideravelmente maior de ácidos graxos do tipo C18:2 em sua cadeia do que o de sebo, pode-se considerar que uma maior presença de insaturações nos ácidos graxos que compõem as amostras de biodiesel não depreciam a sensibilidade da PVG.

Com base nos resultados obtidos poder-se-ia supor que de algum modo o aumento de insaturações aumentaria a sensibilidade da técnica quando se trabalha com matrizes de biodiesel, mas esta hipótese não é válida uma vez que o biodiesel de sebo, que contém uma menor quantidade de ácidos graxos com insaturações do que o de fritura, apresentou maior sensibilidade do que este último. Por fim, deve-se enfatizar que as composições dos óleos utilizados para a produção das amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho não foram avaliadas e que os dados utilizados para embasar esta discussão são oriundos de informações da literatura.

Como pode ser observado na Figura 8, quando se trabalha com soluções contendo biodiesel, a diferença de absorvância integrada utilizando concentrações entre 20 e 40% (v/v) de ácido fórmico não é elevada. Com isso, teve-se interesse em estudar o comportamento das curvas de calibração utilizando uma concentração menor em relação àquela obtida na otimização, uma vez que se seus comportamentos fossem similares ou muito próximos, seria possível utilizar menores volumes de ácido, o que tornaria o preparo de amostra menos dispendioso. Para isso, preparou-se dois grupos de soluções contendo 50% (v/v) de biodiesel, n-propanol, padrão inorgânico de Hg e ácido fórmico, nas quais em um dos grupos inseriu-se 20% (v/v) deste e, em outro, 40% (v/v). Para esta análise, foram realizadas quatro curvas de adição de padrão (Figura 10) utilizando duas matrizes diferentes de biodiesel.

A Figura 10 à esquerda ilustra o comportamento obtido para um biodiesel oriundo da mistura de soja e sebo. Neste caso, embora as sensibilidades das curvas utilizando 20 e 40% (v/v) de ácido fórmico estejam na ordem de 10^{-4} (Tabela 4), a solução contendo 20% (v/v) deste apresentou maior sensibilidade, tornando possível a diminuição de sua concentração sem prejuízo à sensibilidade do método.

Figura 10 – Curvas de adição de padrão obtidas para soluções contendo: ■, 20 e ●, 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão inorgânico de Hg, n-propanol e 50% (v/v) de biodiesel, à esquerda, de soja com sebo ou, à direita, de sebo.

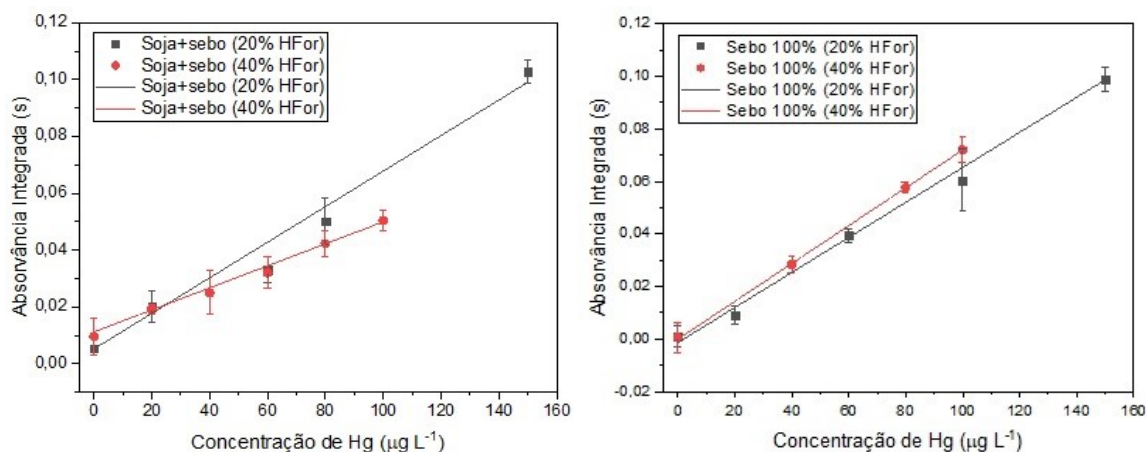


Tabela 4 - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão nas soluções compostas por biodiesel de soja com sebo ou de sebo (50% (v/v)), 20 e 40% (v/v) de precursor orgânico, padrão inorgânico de Hg e n-propanol.

Curva	Intercepto (s)	Sensibilidade (L s μg^{-1})	R ²
Soja+sebo (20% (v/v) HFor)	0,00525	$6,25084 \times 10^{-4}$	0,98936
Soja+sebo (40% (v/v) HFor)	0,01123	$3,86653 \times 10^{-4}$	0,99566
Sebo 100% (20% (v/v) HFor)	-0,00139	$6,67139 \times 10^{-4}$	0,99537
Sebo 100% (40% (v/v) HFor)	$-1,13185 \times 10^{-4}$	$7,20639 \times 10^{-4}$	0,99976

As curvas ilustradas à direita na Figura 10 foram construídas com as mesmas especificações daquelas à esquerda, porém, desta vez, utilizou-se o biodiesel de sebo para o preparo das soluções. Estas curvas foram construídas a fim de averiguar se a concentração otimizada de ácido fórmico seria influenciada pela origem do biodiesel, uma vez que o biodiesel de soja com sebo provou que a concentração de 20% (v/v) fornece maior sensibilidade.

Conforme exposta na Figura 10 e na Tabela 4, a diferença de sensibilidade entre as curvas foi inferior a 10%; porém, para curva preparada com 40% (v/v) do precursor orgânico, houve um discreto ganho de sensibilidade. Através destas observações, pode-se presumir que a concentração ideal de ácido fórmico possa ser ligeiramente influenciada pela composição do biodiesel.

Por cautela, optou-se por adotar a concentração de 40% (v/v) de precursor orgânico para a determinação de Hg nas amostras de biodiesel, uma vez que esta foi a concentração otimizada. Desta maneira, realizou-se duas curvas de adição de padrão a fim de verificar as concentrações de Hg nas amostras de biodiesel e, ainda, se os resultados seriam coerentes com os determinados por alguns autores, podendo, assim, servir como parâmetro de comparação para a viabilidade da PVG na análise deste analito em biodiesel. É importante salientar que as curvas foram realizadas uma única vez, o que impossibilita a determinação da incerteza da concentração obtida.

As soluções para as curvas de adição de padrão foram preparadas com 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão inorgânico de Hg, n-propanol e 50% (v/v) de biodiesel de soja B e da mistura de soja com sebo (Figura 11).

Os valores de LOD e limite de quantificação (LOQ) do método foram calculados a partir da razão entre o desvio padrão obtido após 10 medições sucessivas da solução do branco (composto por 50% (v/v) de biodiesel purificado, 40% (v/v) de ácido fórmico e n-propanol) e o coeficiente angular de cada curva de

calibração, sendo este valor multiplicado por 3 para a obtenção do LOD ou multiplicado por 10 para a obtenção do LOQ. Embora os valores de LOD obtidos neste estudo (Tabela 5) tenham sido maiores do que aqueles obtidos por outros autores (ARANDA *et al.*, 2012; ARANDA *et al.*, 2009; TORMIN *et al.*, 2015), o fato da PVG ser uma técnica simples, barata, consumir menores volumes de reagentes e, principalmente, o fato de não exigir preparo de amostras (como digestão em micro-ondas) para a análise de biodiesel (que podem acarretar em perda do Hg por volatilização), torna seu emprego para a introdução de amostras promissor.

As concentrações de Hg determinadas nas amostras de biodiesel de soja B e da mistura de soja e sebo a partir da curva de adição de padrão foram, respectivamente, inferiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $29,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes valores foram obtidos a partir da extrapolação das curvas até o eixo das abscissas. A concentração de Hg no biodiesel de soja B é inferior ao LOD do método. Já a concentração de Hg no biodiesel de mistura de soja e sebo foi consideravelmente elevada. A possibilidade de detecção de Hg em amostras de biodiesel sugere, novamente, que a PVG é uma alternativa viável para este analito.

Figura 11 - Curvas de adição de padrão para a determinação de Hg em amostras de biodiesel. Soluções preparadas com 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol, padrão de Hg e 50% (v/v) de biodiesel de ■, soja (preto) ou ♦, soja+sebo (vermelho).

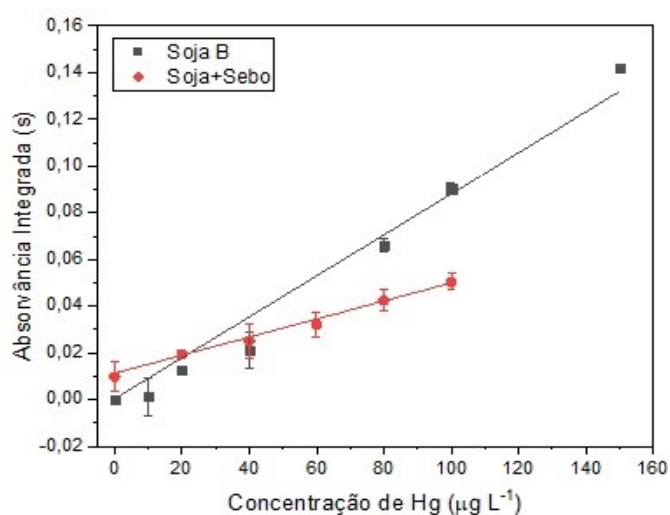


Tabela 5 - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão das amostras de biodiesel de soja e de soja com sebo. Soluções preparadas com 40% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol, padrão de Hg e 50% (v/v) de biodiesel.

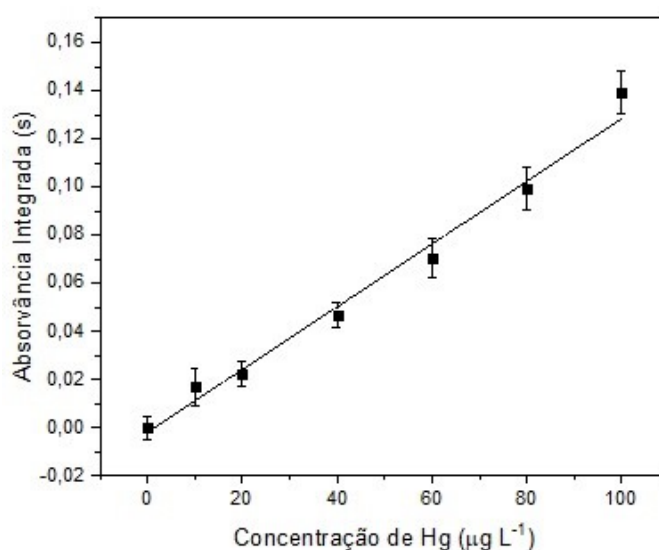
Curva	Intercepto (s)	Sensibilidade (L s μg^{-1})	R ²	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Soja+sebo	0,01123	$3,86653 \times 10^{-4}$	0,99566	4	15
Soja B	$2,99986 \times 10^{-4}$	$8,7764 \times 10^{-4}$	0,98358	2	6

5.3.2. Simulação de matriz

Embora a curva de calibração por adição de padrão tenha se mostrado adequada para a quantificação, o uso de uma curva de calibração por simulação de matriz seria uma alternativa interessante já que, caso o comportamento das amostras seja similar dispensa-se a necessidade de fazer uma curva de adição de padrão para cada amostra de biodiesel.

Para a construção da curva de calibração por simulação de matriz (Figura 12), fez-se o uso de um biodiesel purificado, caracterizado por ser isento da presença de qualquer metal e/ou contaminantes. A composição das soluções de análise foi de 50% (v/v) de biodiesel purificado (conforme já citado, este é isento da presença de metais) e 40% (v/v) de ácido fórmico. Estas, ainda, foram enriquecidas com diferentes concentrações de Hg inorgânico, a partir de uma solução estoque, e avolumadas com n-propanol para 5,0 mL.

Figura 12 - Curva de simulação de matriz realizada a partir de soluções contendo 50% (v/v) de biodiesel purificado, 40% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol.



Para que a curva de simulação de matriz possa ser empregada para todas as matrizes de biodiesel, a diferença de inclinação entre as curvas de simulação e de

adição de padrão deve ser negligenciável (tipicamente inferior a 10%). A curva de simulação apresentada na Figura 12 apresenta sensibilidade igual a $0,0013 \text{ L s } \mu\text{g}^{-1}$. Em comparação com os resultados já apresentados, apenas a inclinação da curva de adição de padrão com biodiesel de soja A mostrou-se próxima à inclinação da curva por semelhança de matriz. Todavia, a correspondência de inclinações com apenas uma em cinco amostras não torna viável conduzir a calibração por semelhança de matriz para analisar diferentes amostras de biodiesel.

A curva de simulação de matriz obtida, ainda, apresentou valor de R^2 igual a 0,98762 e intercepto igual a $-0,00185 \text{ s}$. Os valores de LOD e LOQ (calculados conforme citado anteriormente) foram de, respectivamente, 1 e $4 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.3. Padrão externo

A curva de calibração utilizando padrões externos foi realizada a fim de verificar o efeito da presença da matriz de biodiesel no valor de absorvância integrada e checar se o teste de adição e recuperação, para a verificação de exatidão do método, poderia ser aplicado de maneira satisfatória, isto é, recuperação do analito entre 80 e 120%. O estudo foi realizado submetendo a solução, composta por 20% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e enriquecida com Hg inorgânico, à radiação UV por 50 s.

A Figura 13 apresenta a curva de calibração utilizando padrões externos e, junto a ela, as curvas de adição de padrão realizadas contendo biodiesel e 20% (v/v) de ácido orgânico (as mesmas apresentadas na Figura 10) para mostrar como a atenuação no sinal é considerável, mesmo em condições similares, quando o biodiesel está presente nas soluções. Este fenômeno pode ser devido à viscosidade da solução de biodiesel, que pode dificultar, principalmente, a difusão das espécies voláteis a partir da solução para a fase gasosa, resultando em reabsorção das espécies geradas. Outra possibilidade é que as soluções preparadas sem biodiesel contêm um volume de n-propanol superior àquelas contendo o biodiesel, uma vez que as soluções que o contêm exigem menor quantidade de álcool para avolumá-las. Conforme já citado, o álcool pode auxiliar na formação do vapor de Hg^0 , aumentando a sensibilidade do método.

Os valores de LOD e LOQ para a curva utilizando padrões externos foram determinados de maneira similar às demais curvas. Os valores obtidos foram iguais a 1,0 e $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para o LOD e o LOQ. Estes valores são

menores do que aqueles obtidos para as curvas de adição de padrão nas amostras de biodiesel, porém são próximos aos obtidos para a curva de simulação de matriz.

Pelo fato do comportamento da curva construída com soluções aquosas ser bastante distinto daquele com o biodiesel (Tabela 6), não é possível realizar o teste de adição e recuperação para este estudo, uma vez que os valores de absorvância integrada obtidos para as soluções contendo o biodiesel serão sempre inferiores àqueles alcançados pelo padrão externo. Existem outras maneiras de verificar a exatidão da técnica empregada, como através do uso de CRMs comparando o valor obtido com o certificado ou a partir da comparação com os resultados obtidos por um método analítico alternativo. Futuramente, a averiguação da exatidão será realizada a partir da execução das análises utilizando CVG-AAS.

Pelo fato da presença da matriz de biodiesel gerar diminuição significativa de sensibilidade, a técnica de calibração por adição de analito torna-se a mais confiável para a quantificação de Hg em amostras dessa natureza. Além disso, em todas as curvas construídas foi possível observar boa linearidade, atestada pelos valores de R^2 .

Figura 13 - Valores de absorvância integrada em função da concentração de Hg obtidos para diferentes curva de calibração: ▲, padrão externo (azul), solução contendo 20% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg; ●, adição de padrão (vermelho), solução contendo 50% (v/v) de biodiesel de soja com sebo, 20 % (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg; ■, adição de padrão (preto), solução contendo 50% (v/v) de biodiesel sebo 100%, 20% (v/v) de ácido fórmico, n-propanol e Hg.

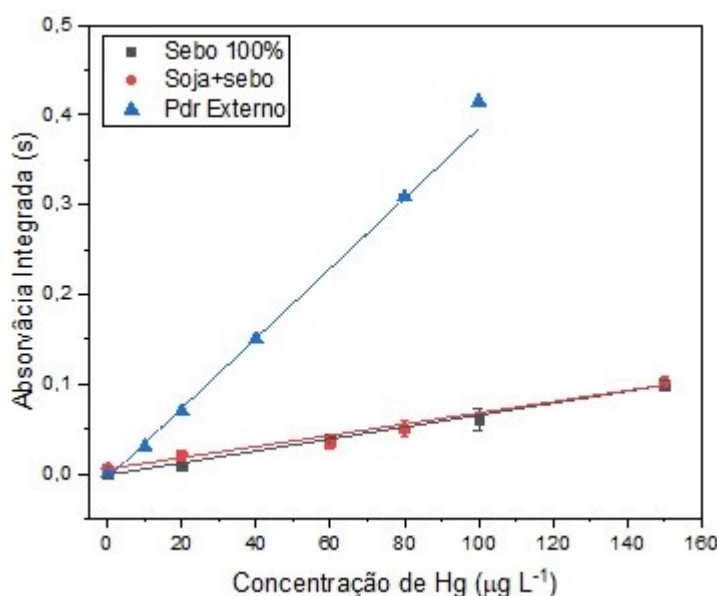


Tabela 6 - Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de adição de padrão (50% (v/v)) de biodiesel, 20% (v/v) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol) e padrão externo (20% (v/v)) de ácido fórmico, padrão de Hg e n-propanol).

Curva	Intercepto (s)	Sensibilidade (L s μg^{-1})	R²
Sebo 100%	-0,00139	$6,67139 \times 10^{-4}$	0,99537
Soja+sebo	0,00525	$6,25084 \times 10^{-4}$	0,98936
Padrão externo	-0,00497	0,0039	0,99696

6. CONCLUSÃO

A técnica de geração fotoquímica de vapor como alternativa para a introdução de amostras de biodiesel mostrou-se sensível para a detecção de Hg. Os dados obtidos sugerem que investigações adicionais devem ser conduzidas, incluindo a caracterização das amostras para avaliar uma possível relação entre insaturações nas cadeias carbônicas e a interação com a radiação UV, bem como o efeito decorrente do uso de n-propanol na geração do vapor atômico.

As investigações mostraram que 40 % (v/v) de ácido fórmico e 48 s de tempo de exposição à radiação UV geram a quantidade máxima de radicais e vapor atômico de Hg. As curvas de calibração por adição de padrão são necessárias para conduzir a quantificação de Hg nas amostras, já que a sensibilidade inerente às curvas varia com a composição do biodiesel e é notoriamente inferior à observada para soluções aquosas sem a matriz. Ainda que estas possam ser consideradas limitações do método, a técnica de PVG oferece atrativos como relativa simplicidade, rapidez e redução na geração de resíduos perigosos, o que sugere sua viabilidade para a análise de amostras oleosas.

As concentrações de Hg total nas amostras de biodiesel foram inferiores a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. As curvas de adição de padrão, simulação de matriz e padrões externos apresentaram valores de LOD de 2 a 4, 1 e 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, e todas elas apresentaram boa linearidade atestada pelo R^2 .

7. REFERÊNCIAS

AKSOY, H *et al.* Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. **Fuel**, v. 69, n. 5, p.600-603, 1990.

ALCANTARA, R. *et al.* Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass And Bioenergy**, v. 18, n. 6, p.515-527, 2000.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis no Brasil**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/folderes/2415-biocombustiveis>>. Acessado em: 23 jun. 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

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

ARANDA, Pedro R. *et al.* Total and inorganic mercury determination in biodiesel by emulsion sample introduction and FI-CV-AFS after multivariate optimization. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 10, p.1441-1445, 2009.

ARAÚJO, Rosângela Moreira de. **Regulação do Biodiesel: Especificação e Controle de Qualidade**. 2005. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelBio_Rosangela.pdf>. Acesso em: 25 out. 2017.

BORGES, D. L. G. *et al.* Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, n. 18, p. 58-67, 2005.

BRASIL. Constituição (2005). Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005. DISPÕE SOBRE A INTRODUÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA; ALTERA AS LEIS NºS 9.478, DE 6 DE AGOSTO DE 1997, 9.847, DE 26 DE OUTUBRO DE 1999 E 10.636, DE 30 DE DEZEMBRO DE 2002; E DÁ OUTRAS PROVIDÊNCIAS. **Introdução do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira**. Disponível em: <http://legislacao.planalto.gov.br/legisla/legislacao.nsf/Viw_Identificacao/lei_11.097-2005?OpenDocument>. Acesso em: 05 nov. 2017.

GAO, Ying *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.

GILMUTDINOV, Albert Kh. *et al.* Spatial Distribution of Radiant Intensity from Primary Sources for Atomic Absorption Spectrometry. Part II: Electrodeless Discharge Lamps. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 4, p.483-497, 1996.

GUO, Xuming *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.

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

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

HE, Yihua *et al.* Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p.769-774, 2007.

HILL, Steve J.; FISHER, Andy S. Atomic Absorption, Methods and Instrumentation, 2000.

JESUS, Alexandre 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.

KASPER, Daniele *et al.* Methodologies for sampling, preservation and storage of water samples for mercury analysis - a review. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p.410-418, 2015.

KNOTHE, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen (Ed.). **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005.

KORN, M *et al.* Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, n. 1, p.1-11, 2007.

KULKARNI, Mangesh G.; DALAI, Ajay K.. Waste Cooking Oil An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p.2901-2913, abr. 2006.

LEERMAKERS, Martine *et al.* Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. **TrAC Trends In Analytical Chemistry**, v. 24, n. 5, p.383-393, 2005.

LEPRI, Fábio G. *et al.* Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques—A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 3, p.175-206, 2011.

LIANG, Jing; WANG, Qiuquan; HUANG, Benli. Electrochemical vapor generation of selenium species after online photolysis and reduction by UV-irradiation under nano TiO₂ photocatalysis and its application to selenium speciation by HPLC coupled with atomic fluorescence spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 2, p.366-372, 2004.

LIU, Rui *et al.* Determination of total mercury in biological tissue by isotope dilution ICPMS after UV photochemical vapor generation. **Talanta**, v. 117, p.371-375, 2013.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

LYRA, Fernanda Henrique *et al.* Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p.180-185, 2010.

Ministério do Meio Ambiente. **Mercúrio**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>>. Acessado em: 23 jun. 2017.

MONTERO, Gisela; STOYTCHIEVA, Margarita (Ed.). **Biodiesel: Quality, Emissions and By-Products**. Intechopen, 2011. 392 p. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-by-products>>. Acesso em: 22 out. 2017.

MURRAY, Michael; A HOLMES, Stacie. Assessment of mercury emissions inventories for the Great Lakes states. **Environmental Research**, v. 95, n. 3, p.282-297, 2004.

QUADROS, Daiane P. C. de; BORGES, Daniel 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.

RYBÍNOVÁ, Marcela *et al.* UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium in dietary supplements. **Microchemical Journal**, v. 124, p.584-593, 2016.

STURGEON, Ralph E.; GRINBERG, Patricia. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 27, n. 2, p.222-231, 2012.

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

TORMIN, Thiago F. *et al.* Voltammetric Determination of Pb, Cu and Hg in Biodiesel Using Gold Screen-printed Electrode: Comparison of Batch-injection Analysis with Conventional Electrochemical Systems. **Electroanalysis**, v. 28, n. 5, p.940-946, 2015.

TSALEV, Dimiter L.. Vapor generation or electrothermal atomic absorption spectrometry? — Both! **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p.917-933, 2000.

URÍA, J.E. Sánchez; SANZ-MEDEL, A.. Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples. **Talanta**, v. 47, n. 3, p.509-524, 1998.

VIEIRA, Mariana 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.

VIEIRA, Mariana Antunes *et al.* Determination of As in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 12, p.5942-5946, 2009.

Web of Science. Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez46.periodicos.capes.gov.br/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=7AYc46Op9N9mU2sZk9m&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary&colName=WOS>. Acesso em: 04 nov. 2017.

WELZ, Bernhard. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2. ed. Weinheim: VCH, 1985. 506 p.

ZAHIR, Farhana et al. Low dose mercury toxicity and human health. **Environmental Toxicology And Pharmacology**, v. 20, n. 2, p.351-360, 2005.

ZHENG, Chengbin *et al.* Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 8, p.746-750, 2005.

ZHENG, Chengbin *et al.* UV Photochemical Vapor Generation Sample Introduction for Determination of Ni, Fe, and Se in Biological Tissue by Isotope Dilution ICPMS. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 9, p.3899-3904, 2010.

ZHENG, Chengbin *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.