

Artigo

Avaliação da Concentração de Mercúrio em Amostras de Biodiesel por Geração Fotoquímica de Vapor

Lisboa, M. T.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (3), 609-624. Data de publicação na Web: 28 de junho de 2018

<http://rvq.sbgq.org.br>

Evaluation of Mercury Concentration in Biodiesel Samples by Photochemical Vapor Generation

Abstract: In this paper, the photochemical vapor generation coupled with atomic absorption spectrometry was used to assess the concentration of Hg in biodiesel samples. The main parameters to assess the best conditions for the photochemical vapor generation of Hg were investigated (sample mass, formic acid concentration, irradiation time and gas flow rate). Volatile species of Hg were generated in biodiesel samples prepared in 20% (v/v) formic acid and 76% (v/v) ethanol. Analytical curves were generated using inorganic (Hg^{2+}) and organic standards (CH_3Hg^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$) in ethanol and showed correlation coefficients higher than 0.99. The limits of detection and quantification, in $\mu\text{g L}^{-1}$, were 0.01 and 0.05, respectively. Due to the lack of biodiesel samples with a certified concentration of Hg, the accuracy was evaluated by assessing the recoveries of species of Hg added to the samples, obtaining values ranged from 101.0 to 111.9% of recoveries. The relative standard deviation values were lower than 0.1%, indicating an excellent precision of the method. No Hg was detected in the biodiesel samples, considering the obtained limit of detection. The proposed method is sensitive and the sample pre-treatment is simple and practical.

Keywords: Mercury; Biodiesel; Photochemical vapor generation; AAS.

Resumo

Neste trabalho, foi utilizada a geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica para avaliar a concentração de Hg em amostras de biodiesel. Os principais parâmetros para avaliar as melhores condições para a geração fotoquímica de vapor de Hg foram investigados (massa da amostra, concentração de ácido fórmico, tempo de irradiação e vazão do gás). As espécies voláteis de Hg foram geradas em amostras de biodiesel preparadas em 20% (v/v) ácido fórmico e 76% (v/v) etanol. As curvas analíticas foram preparadas usando padrões inorgânicos (Hg^{2+}) e orgânicos (CH_3Hg^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$) em etanol e mostraram coeficientes de correlação maiores que 0,99. Os limites de detecção e quantificação, em $\mu\text{g L}^{-1}$, foram 0,01 e 0,05, respectivamente. Devido à falta de amostras de biodiesel com uma concentração certificada de Hg, a exatidão foi avaliada através das recuperações de espécies de Hg adicionadas às amostras, obtendo-se valores de recuperação entre 101,0 a 111,9%, sendo estes valores aceitáveis para as condições empregadas para as análises. Os valores do desvio padrão relativo foram inferiores a 0,1%, indicando uma excelente precisão do método. Não foi detectado Hg nas amostras de biodiesel, considerando o limite de detecção obtido. O método proposto mostrou boa sensibilidade e o preparo da amostra é simples e prático.

Palavras-chave: Mercúrio; Biodiesel; Geração fotoquímica de vapor; AAS.

* Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui), CEP 96160-000, Capão do Leão-RS, Brasil.

✉ marianavieira@pq.cnpq.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180045](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180045)

Avaliação da Concentração de Mercúrio em Amostras de Biodiesel por Geração Fotoquímica de Vapor

Meibel T. Lisboa, Anderson S. Ribeiro, Mariana A. Vieira*

Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui), CEP 96160-000, Capão do Leão-RS, Brasil.

* marianavieira@pq.cnpq.br

Recebido em 14 de janeiro de 2018. Aceito para publicação em 25 de junho de 2018

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Instrumentação

2.1. Reagentes e materiais

2.3. Tratamento da amostra

2.4. Estudos do sistema PVG- CV AAS

2.5. Parâmetros de mérito

3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito da concentração de ácido fórmico

3.1. Efeito da massa da amostra

3.3. Efeito da vazão do gás carreador

3.4. Efeito do tempo de irradiação da amostra

3.5. Parâmetros de mérito

4. Conclusão

1. Introdução

A alta demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, bem como os problemas de poluição causados devido ao vasto uso dos combustíveis de origem fóssil, têm resultado em uma crescente necessidade de se utilizar fontes de energias renováveis de menor impacto ambiental. Neste contexto, os biocombustíveis que são derivados de biomassa renovável podem substituir, parcial

ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia.¹

O biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo. É um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação, onde os triacilgliceróis presentes nos óleos e gordura animal reagem com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), gerando dois produtos: o éster e o glicerol.² Uma importante questão na utilização de um

combustível é a avaliação qualitativa e quantitativa de elementos em sua composição. Estes podem ser incorporados durante a extração de óleo ou gordura e durante a produção, lavagem, refino, transporte e armazenamento do biodiesel.³ No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), na Resolução ANP nº 45 de 2014 estabelece os limites máximos de concentração para alguns elementos no biodiesel que é comercializado em todo território nacional: Na + K (5 mg kg^{-1}); Ca + Mg (5 mg kg^{-1}); S (10 mg kg^{-1}) e P (10 mg kg^{-1}).⁴ No entanto, as especificações para o biodiesel não contemplam a determinação e os níveis máximos permitidos para Hg, As e Si. Estes elementos podem estar presentes nas fontes primárias de obtenção do biodiesel, tornando-o vulnerável a contaminações em seu processo de obtenção e danoso ao ecossistema.^{5,6} Assim, é de suma importância quantificar Hg e outros metais que possam interferir no propósito da utilização do biodiesel como uma fonte “verde” de combustível.

Segundo Almeida e colaboradores⁷, a rota provável para a contaminação do biodiesel e seu coproduto por Hg pode ocorrer por diversos fatores, como a incorporação do metal durante o crescimento da planta, uso intensivo de fertilizantes, contaminação do solo por esgotos e até mesmo emissões de forma natural ou por ações antropogênicas. O Hg é liberado pelo processo de combustão dos combustíveis, tornando-o uma importante fonte de poluição atmosférica. É também considerado um elemento altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações, devido ao seu poder acumulativo no meio ambiente e sua toxicidade depende da forma química em que ele se encontra: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+ > \text{CH}_3\text{Hg}^+ > \text{Hg}^0 > \text{Hg}^{2+}$.⁸

Diversas técnicas para a determinação de Hg podem ser empregadas, tais como a espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CV AFS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); a espectrometria de massas com plasma

indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS), sendo esta última a mais popular.⁹ Na CV AAS, as espécies de Hg são normalmente mineralizadas a Hg^{2+} por meio de um ataque ácido e, em seguida, reduzidas para a sua forma elementar (Hg^0) por meio de reação com agentes redutores como o SnCl_2 ou o NaBH_4 .⁸ A fim de reduzir ou eliminar a utilização de agentes redutores e contribuir com a química verde, a geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica com vapor frio (PVG-CV AAS) é uma técnica emergente que vem sendo utilizada com êxito na determinação de Hg e outros elementos em diferentes tipos de amostras, como material biológico^{10,11}, álcool combustível^{11,12}, glicerina oriunda do processo de biodiesel¹³, nafta e petróleo¹⁴, entre outras.

A geração fotoquímica de vapor (PVG, do inglês *photochemical vapor generation*) baseia-se na exposição da amostra em presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular a um campo de radiação ultravioleta, resultando na formação de produtos intermediários. Nesse sistema, a amostra é misturada com um fluxo de gás inerte e introduzida em um separador gás-líquido, onde as espécies voláteis resultantes são direcionadas até a cela de absorção para posterior detecção.^{15,16} A eficiência do sistema PVG em promover a geração de vapor de Hg^0 independe da espécie de Hg presente na solução (orgânico ou inorgânico), porque os mesmos são degradados pela clivagem das ligações Hg-C, seguido por redução de Hg^{2+} para Hg^0 , como demonstrado em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa.^{17,18}

Desta forma, este estudo teve como objetivo, avaliar a viabilidade de quantificar Hg em amostras de biodiesel de soja (B100) utilizando a geração fotoquímica de vapor como meio de introdução das amostras na técnica de CV AAS.

2. Parte Experimental

2.1. Instrumentação

Para as medidas de sinal de absorvância do Hg, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica modelo AA-6300 (Shimadzu, Japão) equipado com uma lâmpada de cátodo oco de Hg (Hamamatsu photonics K.K, Japão) e corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério. Foi selecionado o comprimento de onda de 253,7 nm, fenda espectral de 0,7 nm e corrente da lâmpada de 4,0 mA.

Um atomizador de tubo de quartzo (QTA) foi posicionado no caminho óptico do espectrômetro e mantido a temperatura ambiente. O reator fotoquímico foi construído com uma lâmpada de UV de baixa pressão de vapor de Hg (254 nm, 15W, Cole Parmer, EUA) e o percurso analítico pelo qual as soluções percorreram foi construído com tubos de quartzo envoltos na lâmpada de UV, com um volume interno de aproximadamente 26,0 mL, formando assim uma bobina de reação. A Figura 1 mostra o reator fotoquímico utilizado neste trabalho. Ressaltamos que o sistema é todo envolto com papel alumínio e são utilizados óculos de proteção para evitar exposição à radiação pelo operador quando a lâmpada está ligada.

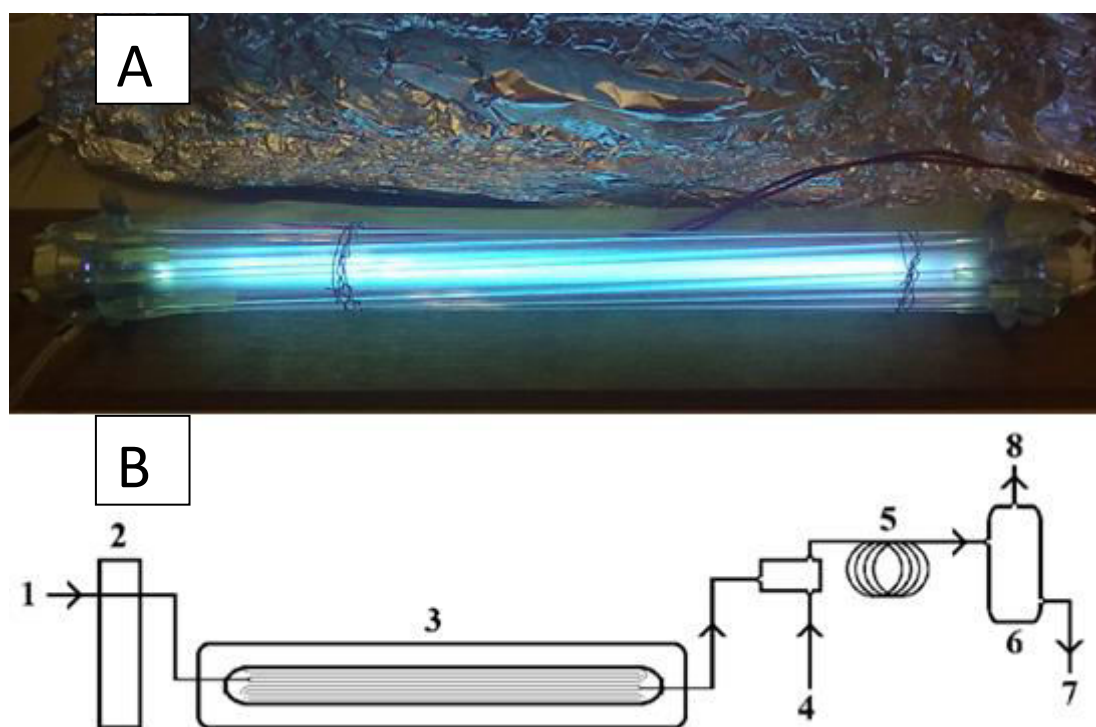


Figura 1. A) Reator fotoquímico. B) Sistema de geração fotoquímica: 1: amostra, 2: bomba peristáltica, 3: reator fotoquímico, 4: entrada de gás Ar, 5: bobina de reação, 6: separador gás-líquido, 7: descarte, 8: tubo T de quartzo

As soluções foram transportadas pelo reator fotoquímico através de uma bomba peristáltica Ismatec modelo CP-78017-35 (Cole Parmer, Vernon Hills, EUA) com uma vazão de 7,0 mL min⁻¹ que equivale a uma

velocidade de rotação da bomba peristáltica de 70 rpm e tempo de irradiação da amostra de 3,7 minutos. A vazão do gás de arraste Ar foi controlada por meio de um fluxômetro modelo 03217-10 de 150 mm (Cole Parmer,

EUA), o qual foi ajustado em uma vazão de $62,6 \text{ mL min}^{-1}$. As amostras irradiadas foram conduzidas a um separador gás-líquido e as espécies voláteis formadas foram transportadas diretamente para o atomizador com o auxílio do gás argônio com uma pureza de 99,996% (Linde, Barueri, SP, Brasil).

2.2. Reagentes e Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada. Uma solução estoque de 1.000 mg L^{-1} de Hg^{2+} foi preparada pela diluição de uma ampola Titrisol (Merck, Darmstadt, Alemanha) em 0,5% (v/v) de HNO_3 . Soluções das espécies organometálicas de Hg foram obtidas de forma similar, onde 1000 mg L^{-1} de CH_3Hg^+ e 400 mg L^{-1} de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ foram preparadas pela dissolução do sal de cloreto de metilmercúrio (Fluka Analytical, Steinheim, Alemanha) e cloreto de etilmercúrio (Analytical Supelco, Bellefonte, EUA), respectivamente em metanol.

Também foram utilizados reagentes como álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 99,5% (v/v) (Synth) que foi destilado em um sistema de destilação convencional de vidro e ácido fórmico (HCOOH) 85% (v/v) (Synth) que foi destilado em um destilador de quartzo MA-075 (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil). Esse procedimento foi necessário para assegurar a remoção de impurezas dos reagentes que podem afetar a eficiência da geração de vapor no sistema fotoquímico. As amostras de biodiesel foram pesadas em uma balança analítica Ohaus Adventurer modelo AR 2140 (Pine Brook, NJ, EUA) com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g.

2.3. Tratamento da amostra

Para os estudos, utilizaram-se três amostras de biodiesel de soja (B100) denominadas de Biodiesel 1, Biodiesel 2 e Biodiesel 3. Todas as amostras foram gentilmente fornecidas por diferentes plantas de produção de biodiesel localizadas no estado do Rio Grande do Sul.

Para as análises, as mesmas foram preparadas da seguinte maneira: aproximadamente 2,0 g de amostra foram pesadas diretamente em tubos de polipropileno (PP), onde foram adicionados 11,8 mL de HCOOH 85% (v/v) e o volume final de 50 mL foi completado com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, resultando em uma concentração final de 20% (v/v) de HCOOH e 76,0% (v/v) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

2.4. Estudos do sistema PVG-CV AAS

Para obtenção de uma maior eficiência do sistema de geração fotoquímica de vapor, os seguintes parâmetros foram estudados: concentração de HCOOH no intervalo de 5,0 a 30,0% (v/v); massa de amostra (0,25 a 2,00 g); vazão do gás carreador Ar ($62,6$ a $126,0 \text{ mL min}^{-1}$) e tempo de irradiação (2,7 a 8,7 min). Para estes estudos, foram utilizadas soluções padrão contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} sem e com a presença da amostra de biodiesel 1 em um volume final de solução de 50 mL.

Para o estudo da vazão do gás carreador Ar, foi utilizado um fluxômetro. O tempo de irradiação foi calculado conforme as variações de velocidade de rotação da bomba peristáltica. Para cada velocidade, uma vazão de solução é obtida (Tabela 1) e o tempo de irradiação é então calculado levando em consideração o comprimento do tubo de quartzo envolto no reator fotoquímico, que possui um volume interno de 26 mL.

Tabela 1. Tempo de irradiação das soluções em função da velocidade da bomba peristáltica para o sistema PVG-CV AAS

Velocidade de rotação da bomba peristáltica (rpm)	Vazão da solução (mL min ⁻¹)	Tempo de irradiação (min)
30	3,0	8,7
40	4,0	6,5
50	5,0	5,2
60	6,0	4,3
70	7,0	3,7
80	8,0	3,2
90	9,0	2,9

2.5. Parâmetros de Mérito

$$LD = 3(S/a) \quad (1)$$

$$LQ = 10(S/a) \quad (2)$$

Os parâmetros de mérito avaliados para a validação do método desenvolvido foram: limites de detecção e quantificação, linearidade, precisão e exatidão. Todos os cálculos empregados estão baseados nas orientações do guia de validação do INMETRO.¹⁹

Duas curvas analíticas foram construídas de modo a avaliar qual apresentaria a melhor sensibilidade. A primeira curva foi obtida com padrões de Hg²⁺ em meio de 20% (v/v) de HCOOH e 76% (v/v) de CH₃CH₂OH (meio alcoólico) e a segunda curva foi obtida nas mesmas condições, mas na presença da matriz (biodiesel). A faixa linear de calibração utilizada em ambos os casos foi de até 10,0 µg L⁻¹ de Hg²⁺. Foram preparados padrões de calibração nas seguintes concentrações: 2,5; 5,0; 7,5 e 10 µg L⁻¹ de Hg²⁺.

Também, foram construídas curvas analíticas com padrões de Hg²⁺, CH₃Hg⁺ e C₂H₅Hg⁺, em uma faixa linear de 2,5 a 10,0 µg L⁻¹ em meio de 20% (v/v) de HCOOH e avolumadas a 50,00 mL com CH₃CH₂OH.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.¹⁹

onde S é a estimativa de desvio-padrão de 10 leituras do branco analítico e “a” é a inclinação da curva analítica.

A linearidade foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de correlação da curva analítica (R). Foram consideradas como satisfatórias as curvas com valores de R maiores ou iguais a 0,99. A precisão foi avaliada através da estimativa do desvio padrão relativo das leituras (DPR) e calculada pela Equação 3.¹⁹

$$DPR (\%) = (S/X) \times 100 \quad (3)$$

onde S é igual a estimativa de desvio-padrão das medidas, X é igual a concentração média. Foram usados como valores de referência aceitáveis, os descritos pela AOAC.²⁰

Devido à inexistência de materiais de referência certificados para Hg em amostras de biodiesel, a exatidão foi avaliada através do teste de adição e recuperação do analito. Foram feitas adições nas amostras de biodiesel em três níveis de concentração, usando uma mistura contendo as três diferentes espécies de Hg nas concentrações totais de 3,0; 6,0 e 9,0 µg L⁻¹ (por exemplo, se

a concentração total foi de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$, foi adicionado $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada espécie). Os valores de recuperação foram calculados com auxílio da equação 4:

$$\text{Rec (\%)} = (C/C_{\text{ADI}}) \times 100 \quad (4)$$

onde C é a concentração média das recuperações obtidas para n repetições e C_{ADI} é a concentração adicionada. Considerou-se o intervalo de recuperação de 80 a 120% como suficiente para aceitação da exatidão do método empregado.¹⁹

3. Resultados e Discussão

De modo a avaliar a potencialidade da técnica de geração fotoquímica de vapor acoplada a AAS para a avaliação da concentração de Hg em amostras de biodiesel, alguns parâmetros essenciais para obtenção de uma maior eficiência do sistema foram investigados. Todos os estudos foram

conduzidos utilizando soluções padrão de Hg^{2+} como descrito na parte experimental (Secção 2.3.) e o sistema com o reator fotoquímico mostrado na Figura 1.

3.1. Efeito da concentração de ácido fórmico

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular são comumente utilizados em estudos que envolvem a PVG através da exposição à radiação UV, devido a uma elevada eficiência em produzir radicais reativos que se combinam com alguns elementos, como Hg, As, Se, entre outros, formando espécies voláteis.^{21,22} Dentre estes ácidos, o ácido fórmico apresenta-se como um excelente precursor para a geração de espécies voláteis, principalmente de Hg, como relatado em estudos anteriores para diferentes tipos de amostras.^{11,17} Sendo assim, o efeito da concentração de HCOOH no sinal de absorvância do Hg foi avaliado e a Figura 2 apresenta os resultados obtidos.

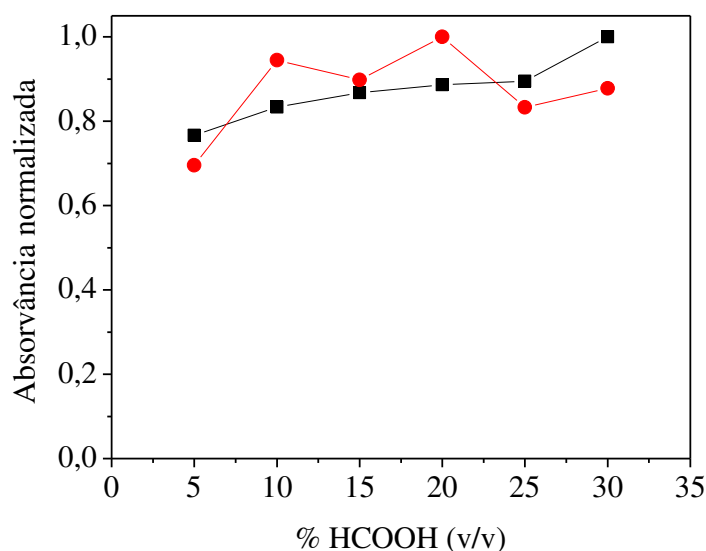


Figura 2. Efeito da concentração de HCOOH no sinal de absorvância de Hg após PVG-CV AAS em (-■-) padrão aquoso com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} + 1,0 g de biodiesel 1 e (-●-) padrão aquoso com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Tempo de irradiação: 3,7 minutos; Vazão do gás carreador: $95,4 \text{ mL min}^{-1}$

De acordo com os resultados mostrados na Figura 2, foi observado um aumento no sinal de absorvância de Hg na solução contendo a amostra. Para o padrão aquoso, o sinal foi maior para a concentração de 20% (v/v) de HCOOH e após esta, houve uma queda. Desta forma, ficou evidente que em meio da amostra, há um aumento significativo da concentração de radicais formados após a exposição à radiação UV, aumentando desta forma a sensibilidade. Assim, foi fixada a concentração de 20% (v/v) de HCOOH para os estudos seguintes.

3.2. Efeito da massa da amostra

Por se tratar de uma matriz que normalmente não apresenta quantidades detectáveis de Hg, foi realizado um estudo para avaliar a quantidade de amostra a ser utilizada, de modo a obter uma maior sensibilidade durante o processo de redução fotoquímica e também um melhor limite de detecção. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para este estudo.

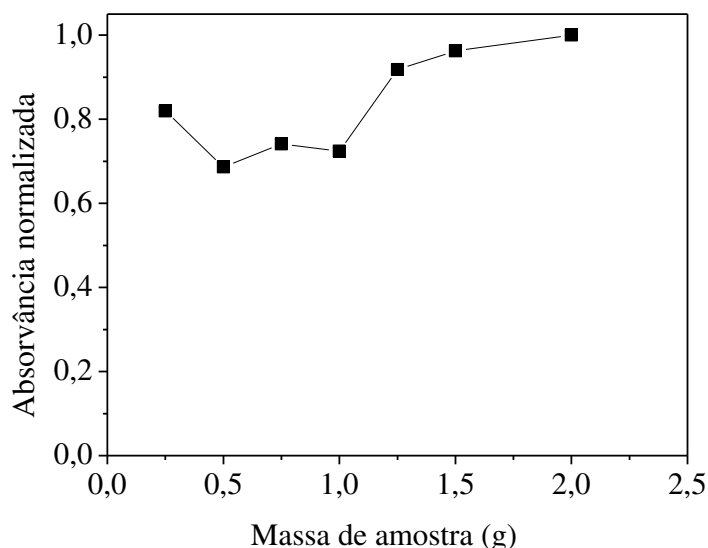


Figura 3. Efeito da massa da amostra no sinal de absorvância de Hg após PVG-CV AAS. Soluções contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} em 20% (v/v) de HCOOH e 76% (v/v) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Tempo de irradiação: 3,7 minutos; Vazão do gás carreador: $95,4 \text{ mL min}^{-1}$

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, foi observado que os sinais de absorvância para Hg foram melhores para massas de amostras acima de 1,25 g, e o sinal mais intenso foi observado em 2,0 g de amostra, sendo esta a escolhida para os estudos subsequentes.

3.3. Efeito da vazão do gás carreador

A vazão do gás carreador é importante durante o processo de geração fotoquímica de vapor, uma vez que este tem a função de transportar as espécies voláteis geradas até a cela de absorção. Desta forma, um estudo para avaliar a melhor vazão do gás Ar foi realizado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.

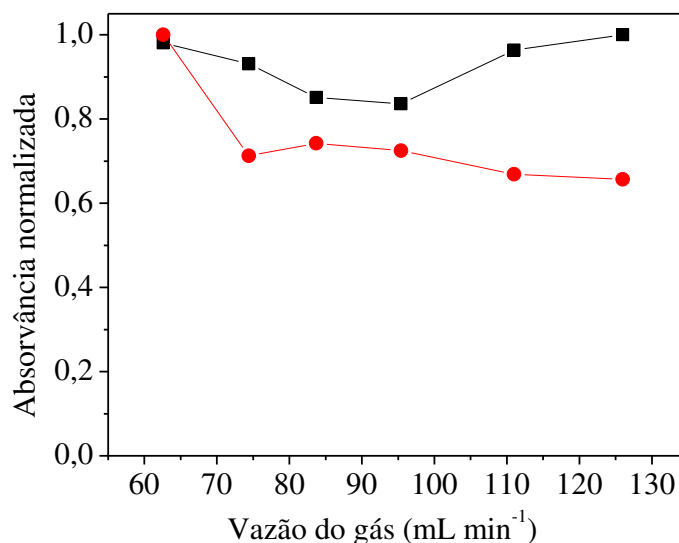


Figura 4. Efeito da vazão do gás carreador no sinal de absorvância de Hg após PVG-CV AAS. (-■-) padrão aquoso com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} + 2,0 g de biodiesel 1; (-●-) padrão aquoso com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Soluções preparadas em 20% (v/v) de HCOOH e 76% (v/v) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; Tempo de irradiação: 3,7 minutos

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, observou-se um maior sinal nos dois meios avaliados quando a menor vazão do gás foi utilizada ($62,6 \text{ mL min}^{-1}$). À medida que a vazão do gás aumenta, o sinal de absorvância tende a diminuir em função do efeito de diluição da nuvem atômica que chega até a cela de absorção. Sendo assim, a vazão de $62,6 \text{ mL min}^{-1}$ foi escolhida como a condição adequada para a obtenção de um bom sinal analítico de Hg nos dois meios estudados, sem prejudicar a sensibilidade das medidas e também a frequência analítica, que foi em torno de 6 amostras por hora. Ressalta-se que as amostras de biodiesel não receberam nenhum tratamento prévio, mas sim uma simples diluição. Desta forma, a baixa frequência analítica é compensada pela simplicidade do método com um número bastante reduzido de etapas. Além disso, o Hg é extremamente volátil e quando se faz necessário a mineralização da amostra, a etapa de preparo geralmente é onerosa e pode se tornar um grande desafio, quando não conduzido em equipamentos

apropriados e por profissionais altamente treinados podendo inviabilizar as análises.

3.4. Efeito do tempo de irradiação da amostra

O tempo de exposição das amostras à radiação UV no percurso analítico do reator fotoquímico é considerado um parâmetro fundamental a ser avaliado na PVG-AAS, já que a quantidade de radiação UV recebida irá determinar a extensão da formação dos radicais produzidos, que está diretamente relacionada à eficiência de redução do Hg^{2+} . Sendo assim, o efeito do tempo de irradiação foi estudado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

A Figura 5 mostra o estudo realizado para avaliar a influência do tempo de irradiação da amostra no sinal de absorvância do Hg, através da variação velocidade de rotação da bomba peristáltica, na faixa de 30 a 90 rpm, o que corresponde a um tempo de irradiação de 8,7 a 2,9 min e a uma vazão de amostra de $3,0$ a $9,0 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente.

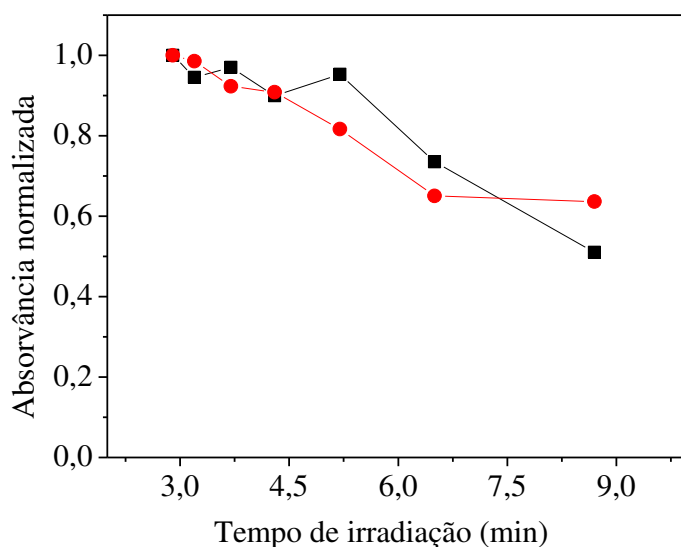


Figura 5. Efeito do tempo de irradiação da solução no sinal de absorvância de Hg por PVG-CV AAS em (-■-) padrão aquoso com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} + 2,0 g de biodiesel 1 e (-●-) padrão aquoso com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} . Soluções preparadas em 20% (v/v) de HCOOH e 76% (v/v) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; Vazão do gás carreador: $62,6 \text{ mL min}^{-1}$

Os resultados apresentados na Figura 5 mostraram que um tempo de irradiação de 2,9 min seria o ideal, o qual representa uma vazão de amostra de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$ e uma velocidade de rotação da bomba peristáltica de 90 rpm. No entanto, também foi observado que quando se utiliza altas velocidades de rotação, os tubos acabam sendo danificados e comprometem a eficiência do sistema. Por conta disso, para que não houvesse perda de sensibilidade em nenhum dos dois meios avaliados, foi adotado um tempo de irradiação de 3,7 min, que corresponde a uma vazão de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ e uma velocidade de rotação da bomba de 70 rpm.

Este estudo demonstra que com o aumento da velocidade da bomba peristáltica, embora diminua o tempo de irradiação, houve um maior processamento da amostra no sistema fotoquímico em um menor tempo, fornecendo uma nuvem

atômica mais concentrada, refletindo no aumento do sinal e conseqüentemente, na maior sensibilidade do sistema PVG-CV AAS para a redução de Hg.

Este fato mostra que o reator fotoquímico utilizado apresenta uma eficiência elevada para geração dos radicais.

3.5. Parâmetros de mérito

Depois de estabelecidas as melhores condições de trabalho do sistema de geração fotoquímica de vapor, foram construídas duas curvas analíticas de modo a avaliar a capacidade das mesmas em fornecer resultados exatos visando a quantificação de Hg nas amostras de biodiesel. Os parâmetros de mérito obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de mérito para as curvas analíticas obtidas em diferentes meios

	a ($L \mu g^{-1}$)	R	LD ($\mu g L^{-1}$)*	LQ ($\mu g L^{-1}$)*
Meio alcoólico	0,0119	0,9975	0,01	0,05
Meio de biodiesel	0,0095	0,9993	0,06	0,21

*LD e LQ instrumental

a: coeficiente angular

R: coeficiente de correlação da curva analítica

Os resultados demonstraram uma boa linearidade das curvas, com coeficientes de correlação linear (R) maiores que 0,99 e os valores das inclinações das curvas demonstraram que a curva em meio alcoólico apresentou uma maior sensibilidade quando comparada a curva na presença da amostra, com uma diferença de 20% entre os valores

obtidos, sendo aconselhável utilizar esta curva para a calibração.

Com o objetivo de avaliar o sistema PVG-CV AAS frente à calibração com diferentes espécies de Hg, foram construídas curvas analíticas com padrões de Hg^{2+} , CH_3Hg^+ e $C_2H_5Hg^+$. Os valores de inclinação e coeficientes de correlação linear obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de mérito para as curvas analíticas das diferentes espécies de Hg

	a ($L \mu g^{-1}$)	R
Hg^{2+}	0,0120	0,9975
CH_3Hg^+	0,0138	0,9990
$C_2H_5Hg^+$	0,0128	0,9922

a: coeficiente angular

R: coeficiente de correlação da curva analítica

De acordo com os dados da Tabela 3, fica evidente a eficiência do sistema PVG-CV AAS em promover a redução para Hg^0 , tanto para as espécies organometálicas quanto para a forma inorgânica de Hg. Os valores de inclinação demonstram que não houve diferença significativa nos valores de inclinação encontrados, o que reafirma a possibilidade de calibração apenas com padrões de Hg inorgânico, que se comparado com os padrões organometálicos, são mais baratos e estáveis.

De modo a avaliar a exatidão, foram realizados testes de adição e recuperação nas amostras de biodiesel com uma mistura das diferentes espécies de Hg, conforme mencionado no item 2.5, na parte experimental, assegurando assim a capacidade do método desenvolvido para a determinação de Hg total, independente da espécie de Hg que possa estar presente ou não nas amostras de biodiesel. A Tabela 4 mostra os valores de concentração obtidos após as leituras em triplicata.

Tabela 4. Resultados para os testes de adição e recuperação no biodiesel pela adição de misturas das diferentes espécies de Hg e calibração com padrão de Hg²⁺ utilizando o sistema PVG-CV AAS (média ± desvio padrão, n= 3)

Valor adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)	Recuperação (%)
Biodiesel 1			
0	<LD	-	-
3,0	3,36 ± 0,02	0,6	111,9
6,0	6,59 ± 0,01	0,1	109,8
9,0	9,40 ± 0,02	0,2	104,4
Biodiesel 2			
0	<LD	-	-
3,0	3,04 ± 0,08	2,6	101,3
6,0	6,06 ± 0,03	0,5	101,0
9,0	9,78 ± 0,06	0,6	108,6
Biodiesel 3			
0	<LD	-	-
3,0	3,04 ± 0,04	1,3	101,3
6,0	6,09 ± 0,06	0,9	101,5
9,0	9,60 ± 0,09	0,9	106,7

DPR: desvio padrão relativo

Os valores de recuperação encontrados ficaram na faixa de 101,0 a 111,9% indicando a boa exatidão do método. A precisão foi confirmada a partir dos valores de desvio padrão relativo (DPR) que ficaram menores que 0,1%. Estes resultados estão dentro dos valores de referência aceitáveis pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC).²⁰

Durante as análises não foi detectada nenhuma quantidade de Hg significativa nas três amostras de biodiesel investigadas, pois os valores obtidos ficaram abaixo do limite de detecção instrumental obtido, de acordo com os dados da Tabela 2. No entanto, foram encontrados trabalhos que realizaram a determinação de Hg em amostras de óleo diesel e de gasolina de postos em diferentes

regiões do Brasil. Cassela e colaboradores²³ encontraram concentrações de Hg em amostras de óleo diesel na faixa de 2,6 a 6,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Vale ressaltar que de acordo com as leis vigentes, todo o óleo diesel comercializado no território nacional deve possuir cerca de 10% de biodiesel em sua composição. Jesus e colaboradores²⁴, Torres e colaboradores²⁵ e Brandão e colaboradores²⁶ encontraram concentrações de Hg em amostras de gasolina na faixa de 0,11 a 0,90 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Como citado anteriormente, existem na literatura diversas técnicas analíticas para determinação de Hg em diferentes tipos de amostras. Estas normalmente fazem uso da geração química de vapor convencional utilizando SnCl_2 ou NaBH_4 como agentes

redutores. É nítido o interesse em aplicar estas técnicas para determinação elementar em amostras de biocombustíveis e combustíveis, devido à sensibilidade fornecida pelas mesmas e os bons valores de limite de detecção.

A Tabela 5 apresenta os limites de detecção e quantificação, as técnicas analíticas empregadas, o tratamento da amostra e o nível de concentração de Hg obtidos em diferentes amostras de combustíveis e biocombustíveis (etanol combustível, glicerina, gasolina, óleo diesel e

biodiesel). Pode-se perceber que a técnica de geração fotoquímica de vapor acoplada à CV AAS que foi utilizada neste trabalho mostrou-se sensível para a detecção de Hg, apresentando resultados similares em relação aos valores de limites de detecção obtidos para as amostras de etanol combustível^{7,12}, glicerina¹³, gasolina²⁴⁻²⁶ e biodiesel²⁷ e até melhores que aqueles os obtidos para amostras de óleo diesel²³. O preparo da amostra é relativamente simples, o que sugere sua viabilidade para a análise de amostras oleosas.

Tabela 5. Comparação de métodos para a determinação de Hg em diferentes amostras de combustível e biocombustível

Amostra	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)	Técnica	Preparo da amostra	Concentração de Hg encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
*Biodiesel	0,01	0,05	< 0,1	PVG-CV AAS	2 g de biodiesel + 11,8 mL de HCOOH + CH ₃ CH ₂ OH	<LD	-
Etanol combustível	0,05	-	< 4,5	PVG-CV AAS	25 mL de etanol combustível + 1,3 mL de HCOOH ou 2,5 mL de H ₃ CCOOH	< LD	[12]
Biodiesel	0,03	-	< 8	FI-CV AAS com redutor SnCl ₂	1 mL de biodiesel + 3,0 mL de HNO ₃ 65% (v/v) + 1,5 mL Triton X-100	Biodiesel 1: 2,2 ± 0,2 Biodiesel 2: 3,7 ± 0,1	[27]
Etanol combustível	0,05	0,17	< 3,5	CV AAS com redutor NaBH ₄	50% (v/v) etanol combustível + 50% (v/v) água deionizada	< LD	[7]
Glicerina	0,05	0,19	< 6,7	PVG-CV AAS	5 g de glicerina + 5,9 mL de HCOOH + CH ₃ CH ₂ OH	< LQ	[13]
Gasolina	0,1	0,3	< 8	PVG-GF AAS	66% de gasolina + 34% de propanol	Gasolina 1: 0,11 Gasolina 2: 0,14 Gasolina 3: 0,18	[24]
Gasolina	0,08	-	< 2,4	CV-GF AAS com coluna de Au e redutor NaBH ₄	25 mL de gasolina + 25 mL de CH ₃ CH ₂ OH	5 tipos de gasolina: 0,40 a 0,90	[25]
Gasolina	0,10	-	< 6	CV AAS com redutor NaBH ₄	20 mL de gasolina + 15 mL de propanol + 1 mL de HNO ₃ 50%	0,11 a 0,27	[26]
Óleo diesel	0,6	1,9	< 11,7	CV AAS com redutor NaBH ₄	20 mL de óleo diesel + 2,5% de Triton X-100 + 15% (v/v) HNO ₃	Diesel 1: 2,6 ± 0,3 Diesel 2: 6,8 ± 0,8	[23]
Biodiesel	0,9	-	< 5,4	GF AAS	0,5 g de biodiesel + 0,25 mL de HNO ₃ + Triton X-100 + álcool isopropílico	Biodiesel: 23,2 ± 0,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$	[28]

DPR: Desvio padrão relativo

*Presente trabalho.

PVG- CV AAS: Geração fotoquímica de vapor acoplada à Espectrometria de absorção atômica com vapor frio

FI-CV AAS: Espectrometria de absorção atômica com vapor e injeção em fluxo

CV AAS: Espectrometria de absorção atômica com vapor frio

PVG-GF AAS: Geração fotoquímica de vapor acoplada à Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

CV-GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com vapor frio

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

4. Conclusão

O método desenvolvido usando a técnica de PVG-CV AAS apresentou adequada sensibilidade, com elevada precisão e exatidão, parâmetros estes atestados pelos excelentes valores de desvio-padrão e de recuperação obtidos, respectivamente.

A grande vantagem de se utilizar a geração fotoquímica de vapor para introdução da amostra na técnica de CV AAS está na simplificação do método, onde não é requerido um tratamento extensivo da amostra, apenas uma simples etapa de diluição em meio de ácido fórmico e álcool etílico. Os limites de detecção obtidos foram comparáveis àqueles dos métodos convencionais usados para determinar Hg por geração química de vapor em amostras como etanol combustível, glicerina, entre outras.

Embora as especificações atuais não contemplem a determinação e os níveis máximos permitidos para Hg, o método desenvolvido é eficaz e viável para a análise de amostras oleosas como o biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão da bolsa de doutorado, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

(CNPq) pelo apoio financeiro através do projeto Universal 14/2014 (Processo 447552/2014-7) e pela bolsa de Produtividade em Pesquisa (Processo 310917/2013-1) e também a L'OREAL Brasil pelo auxílio financeiro através do Prêmio para Mulheres na Ciência de 2011.

Referências Bibliográficas

¹ Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova* **2007**, *30*, 1369. [CrossRef]

² Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. *Química Nova* **2009**, *32*, 1596. [CrossRef]

³ Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P. *Manual de Biodiesel*, São Paulo, 2006.

⁴ Resolução ANP nº 45 DE 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 12 junho 2018.

⁵ Vieira, M.A.; De Oliveira, L.C.C.; Gonçalves, R.A.; Souza, V. R.; Campos, R. C. Determination of As in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 5942. [CrossRef]

⁶ De Oliveira, L. C. C.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Lisboa, M. T.; Gonçalves, R. A.; De Campos, R. C. Determination of Silicon in Vegetable Oil and Biodiesel by High-

- ⁷ Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Sample Dilution with Xylene. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 7041. [CrossRef]
- ⁸ Almeida, I. L. S.; Coelho, N. M. M. Direct Determination of Inorganic Mercury in Ethanol Fuel by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 6003. [CrossRef]
- ⁹ Aranda, P. R.; Gásquez, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, R. A. G. Method development for Cd and Hg determination in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry with emulsion sample introduction. *Talanta* **2012**, *101*, 353. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ Leopold, K.; Foulkes, M.; Worsfold, P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *663*, 127. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; Sturgeon, R. E. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388*, 837. [CrossRef]
- ¹² Oreste, E. Q.; De Oliveira, R. M.; Ribeiro, A. S.; Silva, M. M. Determination of Hg in Biological Samples and Ethanol Fuel by Photochemical Vapor Generation after Pre-Concentration in a Gold Trap. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 1779. [CrossRef]
- ¹³ Silva, C. S.; Oreste, E. Q.; Nunes, A. M. N.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27*, 689. [CrossRef]
- ¹⁴ Lisboa, M. T.; Clasen, C. D.; Oreste, E. Q.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A. Comparison between Vapor Generation Methods Coupled to Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Hg in Glycerin Samples. *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 1635. [CrossRef]
- ¹⁵ De Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Silva, M. M. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* **2013**, *110*, 227. [CrossRef]
- ¹⁶ Wu, P.; He, L.; Zheng, C.; Hou, X.; Sturgeon, R. E. Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, *25*, 1217. [CrossRef]
- ¹⁷ He, Y.; Hou, X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E. Critical evaluation of the application of photochemical vapour generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388*, 769. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁸ Bendicho, C.; Lavilla, I.; Pena-Pereira, F.; Romero, V. Green chemistry in analytical atomic spectrometry: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27*, 1831. [CrossRef]
- ¹⁹ Sturgeon, R. E.; Luong, V. Photo- and thermo-chemical vapor generation of mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, *28*, 1610. [CrossRef]
- ²⁰ Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Orientação sobre validação de métodos analíticos. Documento de caráter orientativo, DOQ-CGCRE-08, 2010, 20p.
- ²¹ Association of Official Analytical Chemists – AOAC (US). AOAC Official methods of analysis. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. Washington: AOAC, 2012.
- ²² Golimowski, J.; Golimowska, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta* **1996**, *325*, 111. [CrossRef]
- ²³ Guo, X; Sturgeon, R. E; Mester, Z; Gardner, G. UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 2092. [CrossRef]
- ²⁴ Cassela, R. J.; Vicentino, P. O.; Brum, D. M. Development of a method for total Hg

determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking. *Talanta* **2015**, *132*, 733. [\[CrossRef\]](#)

²⁵ De Jesus, A.; Sturgeon, R. E.; Liu, J.; Silva, M. M. Determination of mercury in gasoline by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* **2014**, *117*, 100. [\[CrossRef\]](#)

²⁶ Torres, D. P.; Dittert, I. M.; Höhn, H.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *Microchemical Journal* **2010**, *96*, 32. [\[CrossRef\]](#)

²⁷ Brandão G. P.; Campos, R. C.; Luna, A. S. Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media.

Spectrochimica Acta Part B **2005**, *60*, 625. [\[CrossRef\]](#)

²⁸ Aranda, P. R.; Pacheco, P. H.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Gil, R. A. Total and inorganic mercury determination in biodiesel by emulsion sample introduction and FI-CV-AFS after multivariate optimization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, *24*, 1441. [\[CrossRef\]](#)

Aranda, P. R.; Gásquez, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Gil, R. A. Method development for Cd and Hg determination in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry with emulsion sample introduction. *Talanta* **2012**, *101*, 353. [\[CrossRef\]](#)