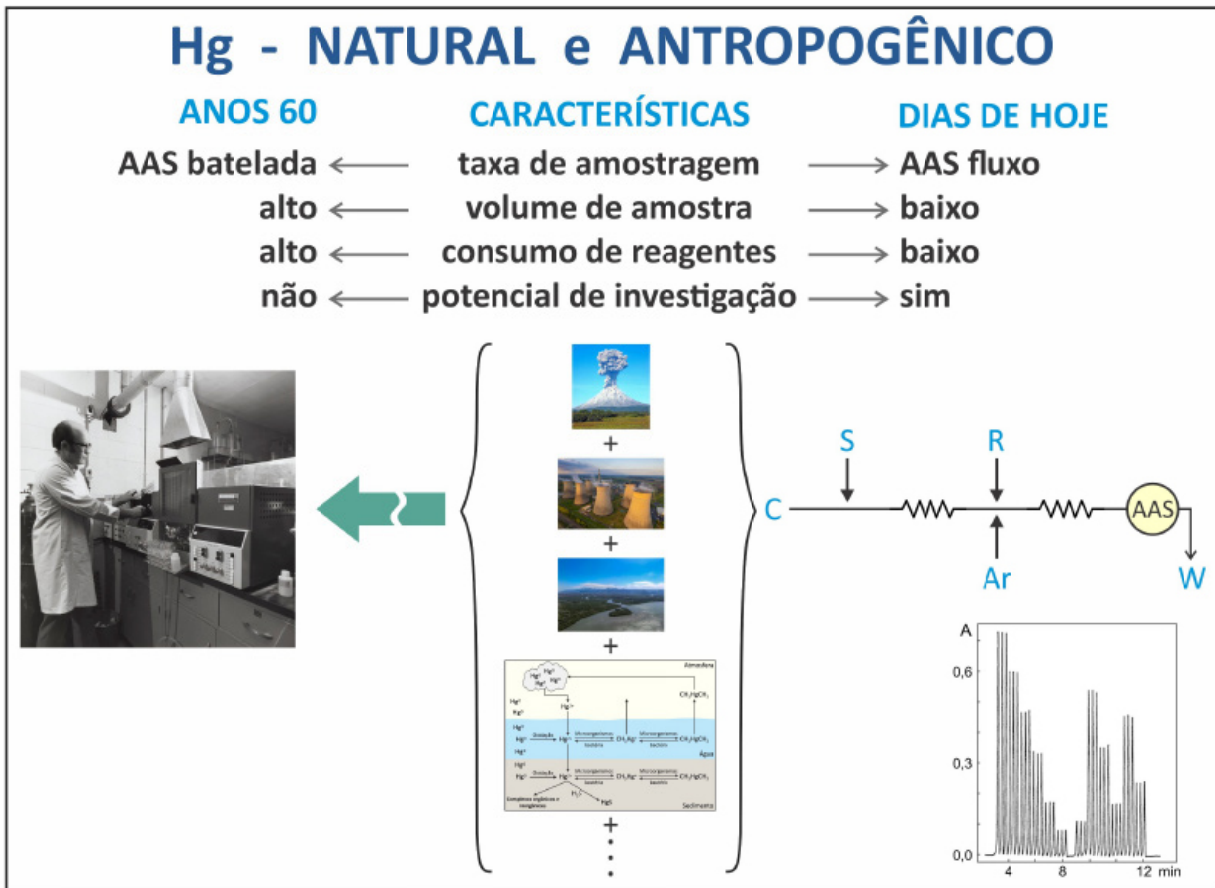


Determinação de mercúrio total em águas por espectrometria de absorção atômica sem chama baseada em fluxo

José Roberto Ferreira^{1,2}  José Albertino Bendassoli²  Luiz Carlos Ruiz Pessenda² 
Francisco José Krug²  Elias Ayres Guidetti Zagatto² 

¹Ciências Ambientais, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, Secretaria de Agricultura e Abastecimento - APTA/SAA. Piracicaba/SP, Brasil.
²Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo - CENA/USP. Piracicaba/SP, Brasil.
E-mail: jrferreira@sp.gov.br

Resumo Gráfico



Resumo

Propõe-se um analisador de injeção em fluxo para a determinação de mercúrio total em águas naturais por espectrometria de absorção atômica sem chama. Após uma digestão úmida de 30 minutos com ácido nítrico a 90 °C, em um recipiente de Teflon fechado, uma alíquota da amostra é introduzida em um fluxo portador ácido e, no próximo ponto de confluência, adicionam-se simultaneamente uma solução de cloreto estanoso a 2,0% (m/v) e um fluxo de argônio. Após a separação das fases gás/líquido, o vapor de mercúrio evoluído é direcionado para uma célula de fluxo de vidro cilíndrica sem janela (caminho óptico de 16 cm, diâmetro interno de 0,5 cm). São apresentados detalhes do design e da operação do analisador. Teores de mercúrio $\geq 0,25 \pm 0,08 \mu\text{g/L}$ podem ser determinados de forma eficaz a uma taxa de amostragem de 90 análises por hora. Boa repetibilidade (desvio padrão relativo de aproximadamente 2,0%) foi obtida para 1,50 $\mu\text{g/L}$ de Hg, e os resultados mostraram concordância com os obtidos pelo procedimento manual análogo ($t = -0,10$; $P = 0,92$; $n = 6$).

Palavras-chave: Determinação Automatizada. Mercúrio Total. Águas. Efluentes Industriais. Espectrometria de Absorção Atômica.

INTRODUÇÃO

Após o conhecido acidente na Baía de Minamata, no Japão, causado pela liberação de mercúrio (Hg) em águas residuais de indústrias químicas e de plástico¹, a importância e a relevância desse metal tornaram-se onipresentes em relação à saúde ambiental e humana. Isso se justifica ao considerar que, quando presente no ambiente, o mercúrio se acumula em organismos vivos, amplificando-se ao longo da cadeia alimentar e causando danos aos consumidores^{1,2}.

A crescente industrialização, com potencial para a geração e liberação desse poluente, bem como a necessidade de compreender o comportamento do metal no ambiente, demonstra a importância de desenvolver métodos precisos, exatos e sensíveis para a determinação de Hg em diferentes substratos de relevância ambiental, clínica e agrônômica. Tudo isso, somado à necessidade de aumentar a taxa analítica^{3,4}. Vale lembrar que, desde o trabalho pioneiro de Hatch e Ott⁵, a espectrometria de absorção atômica (AAS) sem chama tem sido amplamente utilizada para a determinação de Hg.

Essa tendência é cada vez mais significativa, já que o mercúrio está comumente associado a diversos problemas toxicológicos, incluindo neurotoxicidade e comprometimentos no desenvolvimento². Conforme destacado anteriormente, a AAS sem chama atende à necessidade de determinação precisa e viável

de mercúrio em diversas matrizes, garantindo conformidade com as agências reguladoras. Contudo, em procedimentos analíticos em batelada, as medições por AAS são, em geral, trabalhosas, muitas vezes levando a erros operacionais, o que tende a se intensificar em análises de rotina em larga escala³.

Em procedimentos automatizados, observou-se um aumento significativo na capacidade analítica dos laboratórios, bem como melhorias nos parâmetros analíticos de mérito, incluindo maior produtividade de amostras. Isso está alinhado aos princípios da Química Analítica Verde⁶. Consequentemente, o número de métodos para determinação de mercúrio tem aumentado significativamente⁷.

Uma atenção especial tem sido dada à análise em fluxo, que explora a inserção de uma pequena alíquota de amostra em um fluxo carregador contínuo⁸. Além disso, a digestão da amostra pode ser realizada dentro do caminho analítico durante o transporte da amostra, enquanto esta flui em direção à detecção⁹. Em função dos baixos teores de Hg em águas naturais e da sensibilidade da AAS sem chama para sua determinação, diversas abordagens têm sido implementadas. Merecem destaque o acessório do modelo 95 da *Agilent* para geração de vapor frio e formação de hidretos¹⁰, bem como um analisador específico para Hg, conhecido como *Flow Injection Mercury System*¹¹. Além dis-

so, técnicas analíticas mais sensíveis que a AAS sem chama, como a espectrometria de fluorescência atômica (AFS)¹² e a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), têm sido propostas^{9,13}. Embora o ICP-MS e a AFS apresentem sensibilidade semelhante para Hg, o primeiro é mais caro, mas oferece a vantagem de ser um analisador multielementar^{13,14}.

Deve-se enfatizar que a AAS sem chama continua sendo utilizada para a determinação de Hg, e que um analisador comercial dedicado para Hg com a mesma configuração da AFS pode ser obtido simplesmente substituindo o modo de detecção¹⁵.

Dependendo do teor de matéria orgânica nas matrizes, é necessário um tratamento prévio da amostra com ácido nítrico em uma bomba de digestão¹⁶ para a determinação de mercúrio total. A viabilidade de explorar a solubilização de amostras em batelada para

análises de efluentes industriais e/ou outras fontes poluidoras favoreceu o uso do analisador de fluxo proposto. Um aspecto notável é que esse analisador é compatível com as concentrações máximas de mercúrio total em corpos de água doce Classe 3 e efluentes, conforme preconizado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do Brasil, estabelecidas em 2,0 e 10,0 µg/L de Hg, respectivamente¹⁷.

O objetivo deste trabalho foi, portanto, desenvolver um procedimento automatizado para a determinação de Hg em águas utilizando um espectrômetro de absorção atômica clássico (Perkin-Elmer, modelo 503) conectado a um analisador de injeção em fluxo simples, composto por uma bomba peristáltica, um injetor proporcional de acrílico¹⁸ (Fig. 1a), uma câmara de separação gás/líquido construída artesanalmente (Fig. 1b) e uma célula de fluxo sem janela (Fig 1c).

METODOLOGIA

Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água de um sistema Milli-Q (condutividade específica < 0,1 µS/cm) e reagentes químicos de qualidade grau analítico (AR). O ácido nítrico foi purificado por destilação isotérmica. A limpeza do material de vidro envolveu lavagem com água da torneira e imersão por uma noite em uma solução de ácido nítrico (1:4 HNO₃:H₂O). Antes do uso, o material foi abundantemente lavado com água deionizada e seco à temperatura ambiente em capela de fluxo de ar vertical. Foi utilizado argônio de alta pureza (99,96%).

O reagente redutor R (R, Fig. 1a) consistiu em uma solução de 10% (m/v) de SnCl₂·2H₂O, preparada pela dissolução de 10,0 g do sal em cerca de 20 mL de uma solução de HCl:H₂O (1:1) e completando o volume para 100 mL com água. O reagente R foi purificado por borbulhamento de argônio por 10 minutos.

The A solução padrão estoque de 100 mg/L de Hg foi preparada adicionando-se 13,54 mg de HgCl₂ e 200 µL de uma solução de HNO₃

(1:1) a 20 mL de água, completando-se o volume para 100,0 mL com água. Soluções padrão de trabalho, na faixa de 0,00–10,00 µg/g de Hg, foram preparadas em HNO₃ 0,014 mol/L⁻¹.

As amostras de água natural foram coletadas de rios na região metropolitana de São Paulo utilizando frascos de polietileno de 500 mL, para garantir contaminação mínima, e preservadas com a adição de 1,0 mL de uma solução de HNO₃ 7,0 mol/L. Para amostras com baixo teor de matéria orgânica, foi realizado um procedimento simplificado de digestão úmida, que envolveu a adição de 10 mL de HNO₃ e 10 mL da amostra em uma bomba de Teflon de 60 mL, seguido de aquecimento por 30 minutos a 90 °C e um período de repouso para atingir a temperatura ambiente¹⁹.

Aparelhagem

Um espectrômetro de absorção atômica (AAS) Perkin-Elmer modelo 503 com lâmpada de cátodo oco de mercúrio foi conectado a um registrador radiométrico REC 61 com uma unidade de alta sensibilidade REA 112, permi-

tindo o registro gráfico dos sinais obtidos, proporcionais às concentrações de Hg nas amostras. O fator de amortecimento foi ajustado para 2 segundos, suficiente para alcançar níveis aceitáveis de ruído analítico. O AAS foi integrado a um sistema de injeção em fluxo, que compreendia uma bomba peristáltica Ismatec modelo mp13 GJ4 com tubulação de Tygon, responsável por impulsionar os líquidos através do caminho analítico. Esses líquidos foram descartados ao final do processo. A alíquota de amostra inserida foi processada em linha durante o transporte até o ponto de detecção, onde o Hg^0 produzido foi monitorado a 253,7 nm. Esse processo de derivatização é conhecido como espectrometria de absorção atômica com injeção em fluxo (FI AAS).

A alça de amostragem L (Fig. 1a), cujo diâmetro interno e comprimento definem o volume de amostra injetado, consistiu em um tubo de vidro enrolado com diâmetro interno de 0,8 mm e volume de 2,0 mL. Os outros componentes do sistema de injeção em fluxo, como o injetor proporcional, conectores, tubos de polietileno, entre outros, foram descritos em outra fonte¹⁸.

A câmara de separação SC (Fig. 1b), com 5,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro interno, foi construída em vidro borossilicato e projetada para ser o menor possível. Essa câmara foi um componente essencial do sistema de fluxo, onde ocorria a separação das fases líquida e vapor de Hg. Além disso, atenuava interferências analíticas no sinal e aumentava a concentração de Hg^0 . Uma tampa de borracha de silicone, localizado no topo da SC, permitia a entrada e a saída da fase líquida através dos orifícios y e v, respectivamente. Enquanto isso, o vapor de Hg^0 gerado após a confluência do reagente com a amostra dispersa era introduzido na SC e empurrado pelo fluxo de argônio através da linha de transferência z-k em direção à detecção. Com essa configuração, o vapor de Hg^0 alcançava a célula de fluxo pela parte inferior em seu meio.

A célula de fluxo cilíndrica FC, de vidro e sem janela (Fig. 1c), foi posicionada ao longo do feixe óptico do espectrômetro. Ela foi fixada na parte superior do queimador, no suporte

normalmente utilizado no *kit* gerador de hidretos da Perkin-Elmer¹¹ para AAS com vapor frio e sem chama. A versão original dessa célula era usada com o mesmo comprimento, mas com um diâmetro maior (1,0 cm) e janelas de quartzo em ambos os lados¹¹.

O analisador de injeção em fluxo

Quando o FI AAS (Fig. 1a) está na posição de amostragem, a amostra é aspirada para preencher a alça de amostragem, e seu excesso é descartado para o desperdício (W). A comutação manual do injetor para a posição alternativa introduz o *loop* de amostragem no Cs, originando uma zona de amostra¹⁴ que é transportada em direção à SC. Na confluência x, a solução de SnCl_2 e o fluxo de argônio convergem com a zona de amostra, iniciando a redução do Hg^{2+} para Hg^0 , que é transferido da fase líquida para a fase gasosa. A rápida redução de Hg^{2+} ocorre dentro da linha x-y e da câmara SC. A partir daí, o Hg^0 vaporizado é transportado pelo argônio através da linha z-k até o centro da célula de fluxo (FC) de 16 cm (Fig. 1c) para ser detectado. A absorvância transiente e reprodutível é registrada como um pico, cuja altura fornece a base para a medição.

A fase líquida, juntamente com algumas bolhas de gás, é removida da SC pela bomba peristáltica e descartada. O vapor de Hg^0 que flui por ambas as extremidades da FC é aspirado do ambiente do laboratório através da chaminé do equipamento, semelhante ao sistema de exaustão usado na AAS com chama. A taxa de fluxo no CS foi selecionada como 11,6 mL/min, considerando a baixa taxa de bombeamento do reagente R (0,46 mL/min). Nessas condições, a diluição da amostra na confluência x foi minimizada. O fluxo de argônio foi estimado pela técnica da bolha de sabão e controlado por um medidor de alta precisão. A linha i-x foi mantida a mais curta possível (15 cm), a linha x-y (50 cm) foi dimensionada para fornecer boas condições de mistura e melhorar o desenvolvimento da reação, enquanto a linha z-k foi mantida curta (15 cm) para evitar que vapor de água atingisse a célula de fluxo.

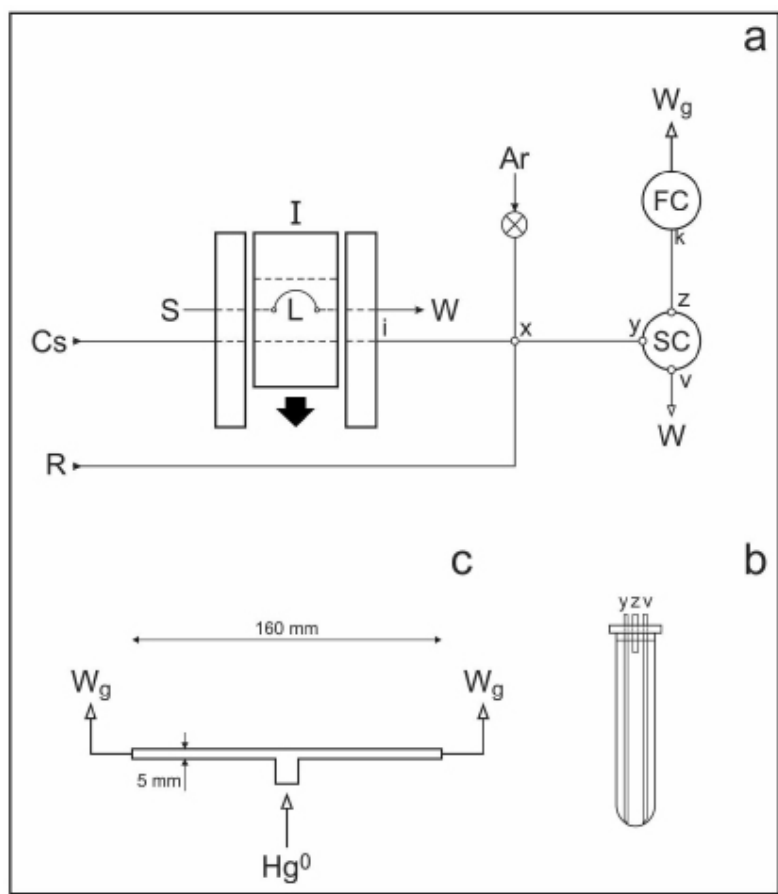


Figura 1 - (a) Diagrama do FI AAS com detalhes da câmara de separação de fases (SC) de vidro (b) e da célula de fluxo de vidro sem janela (FC) (c). P: bomba peristáltica; S: amostra; L: loop de amostragem; I: injetor proporcional; Cs: fluxo portador da amostra a 11,6 mL/min; R: reagente redutor a 0,46 mL/min⁻¹; W: solução descartada; Wg: Hg⁰ descartado; Ar: argônio a 3,6 L/h; i-x, z-k, x-y: linhas de transmissão com 15, 15 e 50 cm. Para mais detalhes, consulte o texto.

A SC foi projetada com um baixo volume morto para a fase líquida, enquanto a FC foi dimensionada considerando a necessidade de um diâmetro interno reduzido e um caminho óptico longo, além da facilidade de montagem. Posteriormente, o volume injetado de S foi selecionado experimentalmente como 2,0 mL. Nessa configuração, uma taxa de aspiração de amostra de 5,0 mL/min mostrou-se compatível com as variáveis do diagrama, permitindo a análise de 90 amostras por hora.

Procedimentos

Inicialmente, o design e as dimensões da SC e da FC foram investigados pela inserção de 1,0 mL de soluções padrão de Hg na faixa

de 0,0–5,0 µg/L no fluxo carregador Cs, uma solução de HNO₃ a 0,15% (v/v). Consideraram-se a possibilidade de água atingir a célula de fluxo, a repetibilidade das medições e o formato dos picos registrados, pois essas características podem fornecer informações relevantes sobre a sensibilidade analítica e o tempo de lavagem.

As taxas de fluxo de CS e R foram selecionadas como 11,6 e 0,46 mL/min, respectivamente. A taxa de saída da SC (Fig. 1b) foi ligeiramente maior que a soma das taxas de fluxo de CS e R. A concentração de SnCl₂ foi definida como 10% (m/v), com base em experimentos preliminares envolvendo a interrupção da bomba peristáltica^{20,21}, que indicaram

uma redução quase quantitativa do mercúrio. A influência do fluxo de argônio no sinal analítico registrado foi investigada na faixa de 2,5–5,0 L/h, sendo selecionada a taxa de 3,6 L/h. Após variações na concentração de SnCl_2 entre 1,0% e 10,0% (m/v), optou-se por uma solução de 2,0% (m/v). Para estudar a influência da composição do fluxo carregador (CS), variaram-se sua natureza (HNO_3 , HCl , H_2SO_4), e sua acidez (0,05, 3,0 e 7,0 mol/L).

O volume de S foi selecionado entre 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL, utilizando anças de amostragem feitos de tubos de polietileno com diâme-

tro interno de 0,8 mm ou tubos de vidro enrolados com diâmetro interno maior. Optou-se pela alça de amostragem de vidro com volume de 2,0 mL.

A estabilidade do sistema de fluxo proposto foi avaliada por meio de várias padronizações realizadas ao longo de um período contínuo de 8 horas de operação. A precisão analítica foi estimada como o desvio padrão relativo de sete determinações de Hg em uma amostra típica (1,53 $\mu\text{g/L}$ de Hg), e a exatidão foi avaliada pela análise de cinco amostras de água previamente analisadas pelo método convencional¹⁹.

RESULTADOS

Os resultados deste trabalho estão resumidos nas Figuras 2, 3 e 4, bem como na Tabela 1. Vale mencionar que o volume de amostra (2,0 mL), injetado por meio de uma alça de amostragem de vidro, e a concentração do reagente R (2,0% m/v) foram definidos em testes preliminares, pois seus valores não são críticos. Com esses ajustes, foram estabelecidos o comprimento do caminho analítico e uma condição hidrodinâmica estável, integrando as fases líquida (Hg^{2+}) e vapor (Hg^0). A análise da Figura 2 revela que o fluxo ideal de argônio foi de 3,6 L/h, alcançando excelente linearidade e boa sensibilidade analítica. Com essa taxa de fluxo do gás arraste, a melhor relação entre as taxas de fluxo do carregador de amostra e do reagente confluyente (Cs/R) foi estabelecida para diferentes concentrações de Hg, sendo R

igual a 0,46 mL/min e Cs igual a 11,6 mL/min¹ (Figura 3). A estabilidade do sistema analítico proposto pode ser observada no comportamento da linha de base gerada durante uma análise de rotina em grande escala, envolvendo duas curvas analíticas obtidas com seis padrões de Hg e determinações de Hg em cinco amostras (Figura 4). Além disso, o formato dos sinais gerados é uma indicação adicional da excelente funcionalidade do sistema de derivatização FI AAS. Nessas condições, foi estabelecida uma taxa de amostragem de 90 análises por hora. Essas figuras de mérito estão associados aos resultados precisos e exatos obtidos com o sistema proposto. De fato, eles não diferiram estatisticamente daqueles obtidos pelo método analítico manual de referência¹⁹ (Tabela 1).

DISCUSSÃO

A simplicidade do sistema de fluxo proposto permite explorar seu potencial apenas modificando as taxas de fluxo de Ar, Cs e R, bem como o volume de amostra injetado. Os parâmetros relacionados à química envolvida não são críticos, mas são fortemente influenciados pelas condições hidrodinâmicas estabelecidas²⁰. Em geral, essas condições são aprimoradas em analisadores de fluxo com confluência. Neste caso, o gás argônio e a solução reagente são adicionados simultaneamente por conflu-

ência ao Cs, onde a amostra (S) já foi inserida. Os resultados dos experimentos relacionados (Figs. 2 e 3) permitem inferir que a resposta do sistema é diretamente proporcional ao volume da amostra.

O fluxo de Ar foi testado nas sequências de 2,5, 3,0, 3,6, 4,5 e 5,0 L/h. Em geral, observou-se sempre boa linearidade nas curvas analíticas. No entanto, as melhores condições analíticas não foram observadas em uma ordem regular ascendente ou descendente do fluxo

de gás (Fig. 2). Esse aspecto reflete que a zona de amostra não é homogênea, sendo composta por fases gasosa e líquida, e que as condições de mistura dependem significativamente do fluxo de Ar. A melhor resposta do sistema, e, portanto, a maior sensibilidade, foi alcançada com um fluxo de argônio de 3,6 L/h. Embora menos evidente em concentrações mais baixas de Hg, o sinal analítico variou com a razão de fluxo Cs/R, atingindo um máximo em aproximadamente 25 (Fig. 3). Assim, os fluxos de R e Cs foram definidos como 0,46 e 11,6 mL/min, respectivamente. Após esse máximo, a absorvância diminuiu, resultando em uma perda consequente de sensibilidade.

Com relação à concentração do reagente R, observaram-se apenas pequenas variações (cerca de 10%) na inclinação da curva analítica quando a concentração de SnCl₂ foi variada entre 1,0% e 10,0% (m/v). Isso confirma que a concentração de R é excessiva em comparação com a do método recomendado¹⁹. Como soluções diluídas de SnCl₂ devem ser evitadas²², foi selecionada uma concentração de 2,0% (m/v). Embora a composição do Cs possa ser ajustada, a acidez da amostra deve sempre corresponder à dos padrões, a fim de evitar qualquer efeito de matriz prejudicial na dispersão da amostra, na vaporização de Hg⁰ ou na detecção.

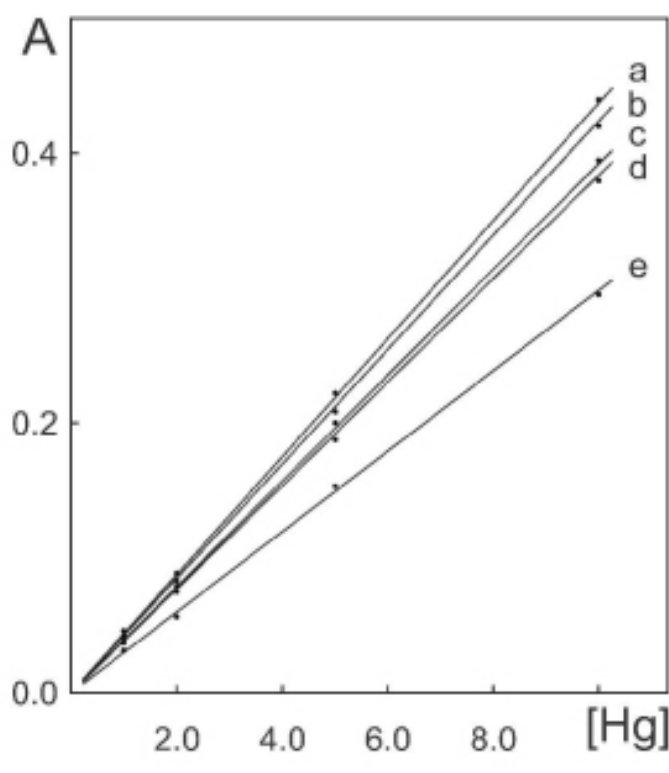


Figura 2 - Influência do fluxo de argônio nas curvas analíticas; a, b, c, d, e: Fluxos de Ar de 3,6; 3,0; 2,5; 4,5; 5,0 L/h. Eixo das abscissas: Concentração de Hg em µg/L.

Com o sistema de analisador de fluxo projetado conforme descrito, foram alcançadas boas condições de mistura, resultando em perfis de pico registrados bastante uniformes (Fig. 4). Isso demonstra que a razão Cs/R exerce uma influência significativa na resposta do sis-

tema. Alterações nessa razão podem deteriorar as condições de mistura, comprometendo a precisão e a sensibilidade analítica.

O fluxo de Ar foi ajustado com precisão, pois há um valor ótimo quase independente da concentração de Hg (Fig. 2). Taxas de fluxo

mais altas (4,5 e 5,0 L/h) ou mais baixas (3,0 e 2,5 L/h) podem reduzir a altura do pico registrado, provavelmente porque a fração de mercúrio volatilizada na SC é diminuída, fazendo com que o Hg^0 seja diretamente descartado, sem alcançar a FC. Alturas de pico menores também foram observadas para fluxos de Ar mais altos (Figs. 2 e 3), devido ao aumento da dispersão do plug de amostra na fase gasosa.

O método de Hatch e Ott¹ exigia o uso de uma coluna dessecadora de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ em pó, que precisava ser substituída sistematicamente após quatro ou cinco determinações para evitar a entrada de água na FC. No sistema proposto (Fig. 1a), não há necessidade de dessecador, pois não foi observada pulverização de água atingindo a FC.

Uma alça de amostragem maior foi ne-

cessário para minimizar tanto a dispersão da amostra na fase líquida quanto a dispersão do Hg^0 na fase gasosa. Para isso, o volume interno do caminho analítico (bobina de reação mais SC) deve ser considerado. Com um volume de amostra inserido de 2,0 mL, o coeficiente de dispersão²¹ foi estimado como 0,97. O volume interno da SC deve ser o menor possível, especialmente no que diz respeito à fase líquida. O volume dessa fase dentro da SC é determinado pela posição do tubo pelo qual o líquido é drenado e descartado (Fig. 1b). Por outro lado, o volume da fase gasosa não é tão crítico, já que é menor do que o volume morto da FC. Testes preliminares indicaram que o volume interno da SC não pode ser arbitrariamente minimizado, pois isso comprometeria a separação gás/líquido.

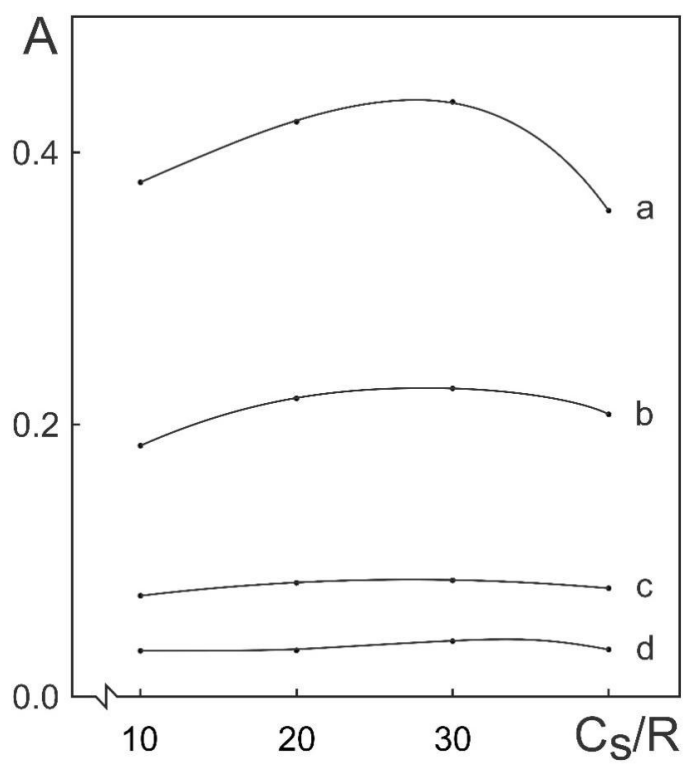


Figura 3 - Efeito da razão entre as taxas de fluxo C_s/R na resposta do sinal para 10,00 (a), 5,00 (b), 2,00 (c) e 1,00 (d) $\mu\text{g/L}$ Hg.

A célula de fluxo foi projetada de acordo com as características do feixe óptico e o espaço disponível no espectrômetro. Caminhos ópticos mais longos não melhoraram a sensibilidade, pois a colimação do feixe de luz foi um fator limitante na medição. Além disso, tubos mais finos são difíceis de ajustar no suporte do espectrômetro, sendo menos recomendados para trabalhos de rotina.

Ao comparar a célula de fluxo proposta com a da Perkin Elmer, que possui uma janela de quartzo em cada extremidade, destaca-se uma diferença importante: aqui, a célula de fluxo não possui janelas. Esse detalhe permite uma entrega mais rápida de Hg^0 pela unidade de detecção, aumentando a velocidade analítica e reduzindo o *carry-over* entre picos consecutivos. Além disso, observa-se uma cauda mais estreita no formato dos picos registrados.

O procedimento proposto possibilita a análise de 90 amostras por hora. Essa taxa pode ser aumentada utilizando-se uma alça de amostragem menor (1,0 mL), embora haja uma ligeira diminuição na inclinação da curva analítica.

Com a preparação simplificada das amostras usando ácido nítrico nas bombas de digestão¹⁶, foi observado um baixo valor de branco (Fig. 4). Por outro lado, o procedimento de digestão recomendado¹⁹ envolve agentes oxidantes fortes, como permanganato de potássio e/ou persulfato, que frequentemente contêm altos níveis de impurezas de Hg. Isso aumenta os valores de branco, prejudicando a sensibilidade analítica. Essa desvantagem pode ser minimizada com o uso de reagentes de alta pureza e alto custo e/ou etapas de purificação trabalhosas. No entanto, isso limitaria a aplicabilidade do procedimento em análises de rotina.

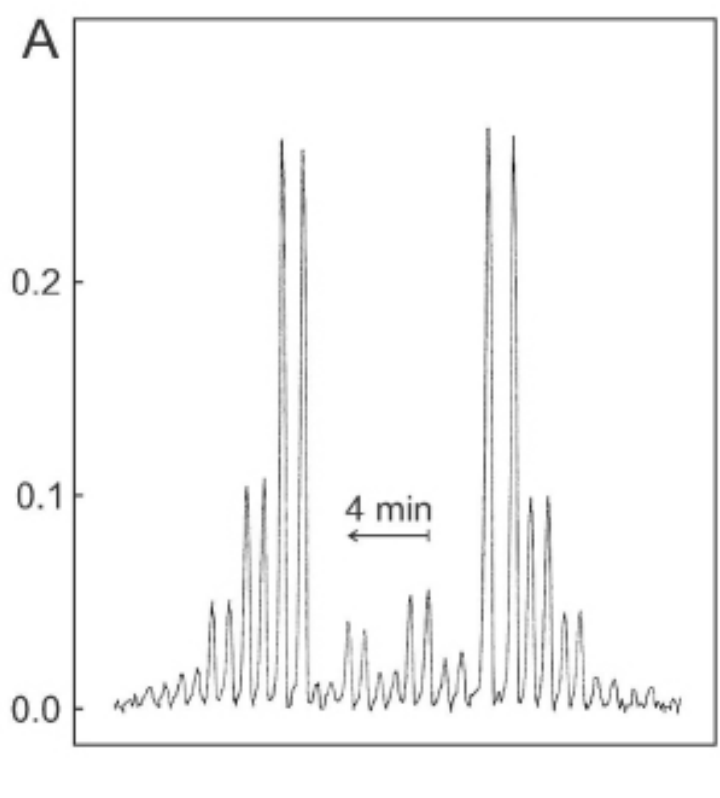


Figura 4 - Saída do registrador de uma parte de uma execução rotineira para a determinação de Hg em águas naturais. Da esquerda para a direita, os picos duplicados referem-se a: seis soluções padrão (0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 e 5,00 $\mu\text{g/L}$ de Hg); cinco amostras; as soluções padrão novamente.

A curva analítica apresentou linearidade até 10 µg/L de Hg, com boa repetibilidade nas medições, frequentemente superior a 97% na faixa de 0,25 a 5,00 µg/L de Hg, bem como boa estabilidade do sistema, refletida no traçado da linha de base. No que

diz respeito à exatidão, a análise da Tabela 1 mostra que os resultados obtidos com o procedimento FI AAS proposto são consistentes com aqueles obtidos pelo método manual em batelada sem chama¹⁹ ($t = -0,1$; $P = 0,92$).

Tabela 1 - Mercúrio total (µg/L Hg) em águas de rios determinado pelos procedimentos manual e automatizado.

Amostra	Procedimento	
	FI AAS	Referência ¹⁹
1	18,3 ± 0,2	21,1 ± 0,8
2	16,1 ± 0,1	14,1 ± 0,2
3	5,8 ± 0,1	5,2 ± 0,3
4	9,1 ± 0,2	11,7 ± 0,2
5	3,3 ± 0,1	2,7 ± 0,3

As potencialidades e as figuras de mérito do analisador FI AAS proposto para a determinação de Hg foram destacados. Dada a abundância de métodos e procedimentos para essa determinação^{7,23}, informações importantes e esclarecimentos são necessários para explicar o estado da arte, passado e atual, da metodologia analítica associada a esse metal.

No seu ciclo natural, o Hg transita pelos compartimentos litosfera, atmosfera, hidrosfera e biota²⁴. Ele permanece na atmosfera por um tempo de residência considerável, o que permite seu transporte por longas distâncias a partir das fontes de origem²⁵. Esse fenômeno é semelhante aos "rios voadores" formados na floresta amazônica e precipitados na região sul do Brasil²⁶. O retorno do Hg à superfície terrestre não ocorre de forma pontual, mas sim em gradientes, estabelecendo as mais diversas concentrações do metal ao longo da superfície (solo, água) onde precipita. A direção em que esse ciclo opera estabelece a litosfera como seu maior reservatório^{24,25}. É nos solos e sedimentos que o Hg sofre transformações em suas formas inorgânicas e orgânicas²⁵. Essa dinâmica, conduzida por microrganismos no ambiente²⁷, resulta na formação, por exemplo, de

etil, fenil e metilmercúrio, processo conhecido como especiação química. O metilmercúrio é a forma mais tóxica para os organismos e aquela que confere ao Hg a propriedade de se concentrar e magnificar nas cadeias alimentares²⁸. Vale lembrar que o Hg na atmosfera também passa por outra forma de especiação, ocorrendo como Hg⁰, Hg¹⁺ and Hg²⁺, nas formas livres e particuladas, quando adsorvido em partículas atmosféricas conhecidas como aerossóis. No caso do Hg, a contribuição antropogênica para o ambiente (queima de combustíveis fósseis, mineração de ouro) não pode ser negligenciada. Acredita-se que aproximadamente 30% do Hg presente na atmosfera provenha dessa fonte²⁹. É importante enfatizar que essa ocorrência é observada em diferentes níveis de concentração (ppt, ppb, ppm).

Com os avanços recentes na química analítica, frações em nível de ppt também podem ser detectadas com alta confiabilidade em matrizes ambientais, como água³⁰, solo, sedimentos, plantas³¹ e fluidos biológicos (sangue, urina)³². Atualmente, existem instrumentos e recursos disponíveis para realizar estudos de monitoramento da saúde humana e ambiental.

Como a toxicidade depende da forma química, o método proposto apresenta apli-

cação restrita, pois opera em concentrações na ordem de ppb e não considera a especiação química do Hg. As instalações analíticas mencionadas aqui estão disponíveis apenas em centros de pesquisa de excelência e no setor privado, devido ao alto custo e à infraestrutura complexa necessária para sua implementação. Contudo, esse aspecto não diminui o mérito da proposta, já que ela desempenha seu papel na determinação de Hg total em níveis aceitáveis para as matrizes escolhidas, dentro dos limites estabelecidos pelas políticas ambientais. Além disso, o sistema é robusto, econômico e está alinhado com os objetivos da Química Verde, especialmente no que diz respeito à redução da quantidade de reagentes e à consequente diminuição de resíduos líquidos.

Este artigo apresenta uma realidade importante e demonstra claramente que o método para determinação de Hg deve ser selecionado em função da matriz considerada e

dos objetivos pretendidos. Outros métodos mais sensíveis frequentemente enfrentam limitações nas etapas de coleta, transporte, preservação e pré-tratamento da amostra²³.

A ênfase na especiação química ressalta que os critérios de manuseio da amostra são cruciais para garantir que os estados de oxidação e as formas químicas das espécies de interesse não sejam alterados³³. A proposta apresentada utiliza uma técnica clássica para a determinação de Hg em águas e efluentes industriais, alcançando de forma satisfatória os propósitos mencionados anteriormente.

Uma melhoria simples e imediata desta proposta, com potencial para expandir significativamente suas aplicações, pode ser alcançada substituindo a detecção por AAS pela detecção por AFS¹². Essa inovação sutil e econômica permitiria ampliar a faixa de trabalho do sistema proposto para concentrações na faixa ppt-ppm, incluindo a faixa de trabalho atual do sistema apresentado.

CONCLUSÃO

Dada a relevância da determinação de mercúrio na agricultura, no meio ambiente e na saúde humana, bem como a robustez da AAS sem chama, a determinação desse elemento tem passado por contínua evolução. O procedimento original, realizado manualmente, foi amplamente utilizado na década de 1960 e tem sido continuamente substituído por métodos automatizados. Corroborando com essa tendência, outras técnicas, como AFS e ICP-MS, emergiram, principalmente devido à crescente necessidade de melhorar a sensibilidade, a taxa analítica e de alcançar a especiação do Hg. Atualmente, o interesse por esses aspectos continua a crescer, especialmente para avaliar a toxicidade do mercúrio.

Os resultados desta pesquisa evidenciaram que é possível determinar mercúrio utilizando um antigo espectrômetro de absorção atômica acoplado a um analisador de fluxo tradicional e simples. Esse acoplamento permite uma drástica redução no volume da amostra, tornando-se relevante na análise de águas

naturais e residuais, por exemplo. De fato, o sistema tolera níveis relativamente altos de matéria orgânica e, acima de tudo, está em conformidade com os níveis recomendados pelo CONAMA para águas Classe-3 e efluentes industriais, definidos como 2,0 e 10 µg/L de Hg, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que, após tantos anos, a AAS ainda ocupa um lugar de destaque na determinação desse elemento químico.

A automação analítica na determinação de Hg é de grande importância, pois essa espécie representa uma ferramenta essencial para o monitoramento dos recursos hídricos em instituições que realizam essa atividade, em pesquisas e para os interessados. Na prática, ela possibilita a análise de um elevado número de amostras com baixo consumo de reagentes e baixa geração de resíduos, aspecto alinhado aos princípios da química verde.

Além disso, esforços para ampliar a faixa de concentração para a determinação de Hg trazem mais possibilidades de aplicação em

diferentes matrizes de interesse para a saúde e o meio ambiente. Nesse contexto, o uso do *manifold* de fluxo proposto com detecção por AFS é uma ação imediata e de baixo custo. De fato, novas melhorias devem sempre ser incentivadas. Com os mesmos objetivos e princípios, a ideia pode ser estendida para

outros metais tóxicos, como As, Bi e Sn, que também podem ser determinados por AFS com chama. Tanto para o Hg quanto para os outros elementos mencionados, essas medições são consistentes com as excelentes propriedades do AFS, destacando-se a ampla faixa de linearidade e a alta sensibilidade.

FINANCIAMENTO: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, proc. 310544/2021-1.

Declaração de autor CRediT

Conceitualização: Krug, FJ; Ferreira, JR. Metodologia: Bendassoli, JA; Ferreira, JR; Pessenda, LCR. Validação: Krug, FJ. Análise estatística: Zagatto, EAG. Análise formal: Bendassoli, JA. Investigação: Zagatto, EAG; Ferreira, JR. Recursos: Zagatto, EAG. Redação - preparação do rascunho original: Ferreira, JR; Zagatto, EAG. Redação - revisão e edição: Zagatto, EAG. Visualização: Bendassoli, JA; Krug, FJ; Pessenda, LCR. Supervisão: Ferreira, JR. Administração do projeto: Zagatto, EAG; Ferreira, JR.

Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito.

REFERÊNCIA

1. The Minamata environmental creation development steering committee. Ten things to know about Minamata disease, <https://www.minamatadiseasemuseum.net>. Acesso em 06 nov. 2024.
2. Yoshino, K.; Yamada, K.; Kanaya, G.; Komorita, T.; Okamoto, K.; Tanaka, M.; Tada, Y.; Henmi, Y and Yamamoto, M. Food web structures and mercury exposition pathway to fish in Minamata bay. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2023, 85:360-375. <https://doi.org/10.1007/s00244-023-01040-y>
3. Rooney, R.C. Use of sodium borohydride for cold-vapour atomic-absorption determination of trace amounts of inorganic mercury. Analyst 1976. 101: 678-82. <https://doi.org/10.1039/AN9760100678>
4. Coyle, P. and Hartley, T. Automated determination of mercury in urine and blood by the Magos reagent and cold vapor atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. 1981. 53 (2): 354-6. <https://doi.org/10.1021/ac00225a053>
5. Hatch, W.R. and Ott, W.L. Determination of submicrograms of mercury by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chem. 1968. 40 (14): 2085-7. <https://doi.org/10.1021/ac50158a025>
6. M. Brankovic, Green chemical analysis: main principles and current efforts towards greener analytical methodologies. Anal. Methods 2023. 15: 6631-42. <https://doi.org/10.1039/d3ay01644g>
7. El-Awady, A.A.; Miller, R.B. and Carter, M.J. Automated method for the determination of total and inorganic mercury in water and wastewater samples. Anal. Chem. 1976. 48(1): 110-6. <https://doi.org/10.1021/ac60365a051>
8. Oda, C.E and Ingle, J.D. Speciation of mercury with cold vapor atomic absorption spectrometry by selective reduction. Anal. Chem. 1981. 53(14): 2305-9.
9. Bettinelli, M.; Spezia, S.; Ronchi, A and Minoia, C. Determination of total urinary mercury by on-line sample microwave digestion followed by cold vapour inductively coupled plasma mass spectrometry or atomic absorption spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2002. 16:1432-39. <https://doi.org/10.1002/rcm.736>
10. Agilent95-hydride generation. The determination of mercury by cold vapor atomic absorption. Atomic Absorption Application Note, Agilent Technology, 6 pp. www.agilent.com/chem. Acesso em 02 maio 2024.
11. Perkin-Elmer, Inc., Recommended analytical conditions and general information for flow injection mercury/hydride analyses using the Perkin Elmer FIAS-100/400, 940 Winter Street Waltham, MA 02451 USA. www.perkinelmer.com. Acesso em 04 maio 2024.
12. Tavares, G.A.; Ferreira, J.R.; Magalhães, C.E.C.; Silva, N.C. and Taddei, M.H.T. Mercury in the Moji-Guaçu river basin, SP-Brazil: the link between marginal lagoons and river contribution, assessed by 210Pb data profile. Ambio 2003. 32(1): 47-51. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-32.1.47>
13. Silva, R.F.; Rocha, S.D.; Menegario, A.A.; Pedrobon, J.H.; Sulato, E.T.; Luko, K.S.; Elias, L.P.; Oliveira, L.M.S. and Sargentini, E. Determination of mercury in liver of marine tetrapods by cold vapor atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. Comparison between the two techniques. Quim. Nova 2021. 44 (1): 64-9. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170675>
14. Armstrong, H.E.L.; Corns, W.T.; Stockwell, P.B.; O'Connor, G.; Ebdon, L. and Evans, E.H. Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methyl mercury in marine samples. Anal. Chim. Acta 1999. 390: 245-53. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00228-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00228-7)
15. www.psanalytical.com/information/methods/html. Acesso em 05 set. 2024.
16. PARR acid digestion bombs, Bulletin 4745, Moline Parr Instrument, 1978.
17. CONAMA, Brazilian National Environmental Council, Resolution 357, Chapter IV.
18. Reis, B.F.; Arruda, M.A.Z.; Zagatto, E.A.G. and Ferreira, J.R. An improved monosegmented continuous-flow system for sample introduction in flame atomic spectrometry. Anal. Chim. Acta 1988. 206 (1-2): 253-62.
19. American Public Health Association, American Water Work Association, and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th ed. American Public Health Association, New York. 1975, p. 156-9.
20. Trojanowicz, M. and Kolacinska, K. Recent advances in flow injection analysis. Analyst 2016. 141: 2085-139. <https://doi.org/10.1039/c5an02287a>

org/10.1039/c5an02522b.

21. Zagatto, E.A.G.; Oliveira, C.C.; Townshend, A. and Worsfold, P.J. *Flow Analysis with Spectrophotometric and Luminometric Detection*, Amsterdam: Elsevier, 2012, 471 p.p. [ISBN: 978-0-12-385924-2].
22. Nham, T.T. Agilent application note. Determination of mercury with on-line addition of stannous chloride using an axial ICP-OES, 2010., 4 pp.
23. Ma, R.; Woods, G; and McLeod, C.W. Microcolumn field sampling and flow injection analysis: a strategy for enhanced trace analysis and element speciation, *Anal. Spectrosc. Libr.* 1999. 9: 439-458. [https://doi.org/10.1016/S0926-4345\(99\)80018-2](https://doi.org/10.1016/S0926-4345(99)80018-2)
24. Oliveira, L.C.; Serudo, R.L.; Botero, W.G.; Mendonça, A.G.R.; Santos, A.; Rocha, J.C. and Carvalho Neto, F.S. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio rio Negro-AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio, *Quim. Nova* 2007. 30(2): 274-280. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200006>
25. Araujo, P.C. 2017. Avaliação dos Teores de Mercúrio na Atmosfera em Áreas de Mineração Artesanal ou de Pequena Escala de Ouro no Brasil e Riscos à Saúde Humana. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Soropédica, RJ. 2017. 84 p.p.
26. <https://revistapesquisa.fapesp.br/eneas-salati-o-pai-dos-rios-voadores-da-amazonia/> (on-line published in February, 2nd , 2022).
27. Miranda, M.R.; Coelho-Souza, S.A.; Guimarães, J.R.D.; Raquel, R.S. C & Oliveira, D. Mercúrio em sistemas aquáticos: Fatores ambientais que afetam a metilação. *Oecol. Bras.* 2007. 11 (2): 240-251.
28. Azevedo, L.S. Bioacumulação de mercúrio em espécies ícticas na porção inferior do rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goitacazes RJ. 2006. 48p.p.
29. Wedlas Jr, P.B.; Holanda, B.S.; Moreira, F.S.A.; Silva, J.C. e Fernandes, A.R. Mercúrio no meio ambiente: uma revisão sobre seus efeitos toxicológicos e as principais fontes de emissão, *Revista DAE* 2021. 69 (230): 127-139. <https://doi.org/10.36659/dae.2021.036>
30. Leopold, K.; Foulkes, M.; Worsfold, P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—A review. *Anal. Chim. Acta* 2010. 663: 127–131.
31. Ali, J.; Tuzen, M.; Shaikh, Q.; Jatoi, W.B.; Feng, X.; Sun, G.; Saleh, T.A. A review of sequential extraction methods for fractionation analysis of toxic metals in solid environmental matrices. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 173, 2024, 117639. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117639>
32. Ivanenko, N.B.; Geneev, A.A.; Solvyev, N.D and Moskvín, I.N. Determination of trace elements in biological fluids. *J. Anal. Chem.* 2011. 66(9):784-799.
33. Ure, A.M and Davidson, C.M. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic & Professional, London. 1995, 405 p.p.

Recebido: 05 junho 2024.
Aceito: 02 dezembro 2024.
Publicado: 18 dezembro 2024.