BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
n.º 19.600

Recebido em 04/10.
Filde
LIVROS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO
ELETROTÉRMICA EM FORNO DE GRAFITE COM SUPERFÍCIE
MODIFICADA

Rubén Gregório Moreno Moreno

Dissertação para obtenção de grau de
MESTRE

Orientadora:

Prof. Dra. Elisabeth de Oliveira

SÃO PAULO

DEDALUS - Acervo - CQ

30100003819

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

M843d Moreno Moreno, Rubén Gregório
Determinação de mercúrio em amostras ambientais por
espectrometria de absorção atômica com atomização
eletrotérmica em forno de grafite com superfície
modificada / Rubén Gregório Moreno Moreno. -- São
Paulo, 2001.
69p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Oliveira, Elisabeth de

1. Espectrometria por absorção atômica I. T. II. Oliveira,
Elisabeth de, orientador.

543.0858 CDD

"Determinação de Mercúrio em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite com Superfície Modificada"

RUBÉN GREGÓRIO MORENO MORENO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica

Aprovado por:

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ - USP

Profa. Dra. SOALNGE CADORE
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
29 DE MARÇO DE 2001.

**A Deus por ter ficado
comigo nos momentos mais difíceis.**

À memória de meu tio
Fernando Moreno
e a minha prima Luzmila Ochoa

Aos meus pais Gregório e Rosa
e minha irmã Fanny

**À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira,
pelo apoio e orientação deste trabalho,
meu reconhecimento e gratidão**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, pelo apoio e orientação;

Ao Prof. Dr. Jairo J. Pedrotti, pela amizade, oportunidade de trabalho e por todas as sugestões;

Ao Prof. Dr. Ivano Gebhardt Gutz, pela permissão do trabalho no seu laboratório;

A Maria Alipazaga Sebastián, por todo seu apoio e grande parceria.

Aos amigos José, Paulo, Jeferson, Maria, Darilena e Sabrina do laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica, não só por todo auxílio e sugestões, mas principalmente pela amizade;

As amigas Margareth, Alessandra, Luciene e Denise e as Profas. Nina Coichev e Silvia Serrano do B2 superior pelas amizades;

Aos amigos Dosil, Eduardo, Carol e Renato do B12 superior e Mauro Bertotti do B2 superior, Beth, Marcone e Leonardo do B11 superior pela amizade e participação do campeonato de futebol *“torquim 2000”*, fazendo a pesquisa aconchegante;

Aos técnicos Roberto, Renato, Marcel e Gilson do laboratório de graduação B1 inferior, pela grande amizade;

À comunidade de estudantes peruanos da Universidade de São Paulo, pelo apoio moral e os momentos de alegria que fizeram mais aprazíveis os dias em São Paulo;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq pela bolsa de estudos;

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo	I
Summary	II
Glossário	III
Índice de figuras	V
Índice de tabelas	VII

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivos principais	2
---------------------------------	---

2. INTRODUÇÃO

2.1. Revisão da literatura	4
2.2. Ocorrência do mercúrio	11
2.2.1. Natural	11
2.2.2. Antropogênica	11
2.3. Toxicidade de mercúrio	13
2.4. Legislação	14

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação	17
3.2. Reagentes e soluções	17
3.3. Célula de camada delgada	19
3.3.1. A construção do potenciostato	21

3.4. Célula eletroquímica para modificação de tubos de grafite.....	24
3.4.1. Programa de aquecimento para modificação térmica do tubo de grafite.....	27
3.4.2. Programa de aquecimento para tratamento térmico após a deposição eletroquímica do tubo de grafite.....	28
3.4.3. Programa de aquecimento para determinação de mercúrio.....	29
3.5. Sistema de geração de vapor a frio.....	30
3.6. Métodos.....	31
3.6.1. Padronização da metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de água e sedimentos.....	31
3.6.1.1. Preparo da curva analítica de calibração.....	31
3.6.1.2. Procedimento analítico.....	31
3.6.1.3. Determinação do limite de detecção.....	33
3.6.1.4. Determinação da sensibilidade.....	33
3.6.1.5. Avaliação da linearidade.....	34
3.6.1.6. Avaliação da precisão.....	34

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudos voltamétricos.....	36
4.2. Estudo dos filmes obtidos a partir da modificação eletroquímica do tubo de grafite.....	38
4.3. Avaliação da atomização eletrotérmica de Hg em soluções aquosas.....	41
4.3.1. Efeito da massa do modificador do Pd sobre a estabilidade térmica de mercúrio.....	42
4.3.2. Curva de temperatura de pirólise de Hg para o modificador de Pd.....	46

4.3.3. Estabilidade do filme do modificador após deposição eletroquímica.....	48
4.4. Sistema de geração de vapor a frio.....	50
4.4.1. Otimização da temperatura de secagem e atomização para CVAAS.....	50
4.4.2. Otimização do tempo de pré concentração.....	53
4.4.3. Otimização da concentração do NaBH_4	55
4.4.4. Otimização do fluxo do gás carregador.....	56
 4. CONCLUSÕES.....	 64
 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 66

RESUMO

Um procedimento eletroquímico para deposição de paládio no interior de um tubo de grafite para modificação química permanente e um sistema de geração de vapor frio para a determinação de níveis traços de mercúrio em água e sedimento através de espectrometria de absorção atômica é proposto. A célula eletroquímica tubular para as deposições de paládio em fluxo foi construída aproveitando a estrutura original do tubo de grafite o qual opera como eletrodo de trabalho. Um tubo de aço inoxidável, posicionado na saída da célula, é usado como o eletrodo auxiliar. O valor do potencial aplicado no eletrodo de grafite é medido contra um micro eletrodo de referência de Ag/AgCl inserido sobre o eletrodo auxiliar. Soluções de paládio em tampão de acetato ($100 \text{ milimol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,70$), numa vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ foram usados para executar a deposição eletroquímica durante o intervalo de tempo de 60 min. O sistema de geração de vapor frio consiste de um micro-reator de polietileno e frasco separador líquido-gás, volume total de 4,0 mL, que é descartado depois de cada amostragem para evitar inter-contaminação das amostras. Volumes de 1,0 mL de reagente (2,0% m/v NaBH_4 em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH) e 1,0 mL de soluções analíticas ou amostras em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 são levados para o reator e separador líquido-gás usando uma bomba peristáltica. O vapor de mercúrio é transportado ao tubo de grafite modificado eletroquimicamente com fluxo de argônio de 212 mL min^{-1} e pré-concentrado durante 120 s. O limite de detecção obtido foi 93 ng L^{-1} ($n=20, 38$). O desempenho deste sistema foi testado para determinação de mercúrio em água potável, água não potável e sedimentos de lagoa. A confiança de todo procedimento foi confirmada através de testes de recuperação.

SUMMARY

An electrochemical procedure for palladium deposition on the inner of a graphite tube for permanent chemical modification and a cold vapor generation system for the determination of trace levels of mercury in water and sediment by atomic absorption spectrometry are proposed. The tubular electrochemical cell for the deposition of palladium was assembled on the original geometry of a graphite tube that operates as the working electrode. A stainless steel tube, positioned downstream from the working electrode, is used as the auxiliary electrode. The potential value applied on the graphite electrode is measured against a micro reference electrode (Ag/AgCl) inserted into the auxiliary electrode. Palladium solutions in acetate buffer (100 mmol L^{-1} , $\text{pH}=4.70$), flowing at 0.5 mL min^{-1} for 60 min was used to perform the electrochemical deposition. A cold vapor generation system consist of a micro polyethylene reactor and gas-liquid separator flask, total volume of 4.0 mL, that is discarded after each sampling to avoid intercontamination of the samples. Volumes of 1.0 mL of reagent (2.0% m/v NaBH_4 in 0.10 mol L^{-1} of NaOH) and 1.0 mL of reference or sample solutions in 0.25 mol L^{-1} of HNO_3 are carried out to the reactor and gas-liquid separator by using a peristaltic pump. The mercury vapor is transported to the graphite tube electrochemically modified with argon flow (200 mL min^{-1}) and preconcentrated during 120 s. The detection limit obtained was 93 ng L^{-1} ($n=20$, 3δ). The performance of these system was tested for determination of mercury in potable and non-potable water and lake sediments. The reliability of the entire procedure was confirmed by recovery tests.

GLOSSÁRIO

- AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*
- ETAAS, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*
- GFAAS, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
- CVAAS, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio, do inglês, *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*
- d.e., diâmetro externo
- d.i., diâmetro interno
- EDL, lâmpadas de descarga sem eletrodos, do inglês *Electrodeless Discharge Lamp*
- FI, injeção em fluxo, do inglês *Flow Injection*
- HCL, lâmpada de cátodo ôco, do inglês *Hollow Cathode Lamp*
- LD, limite de detecção
- m_0 , massa característica (massa de analito que produz absorbância igual a 0,0044)
- m/v, massa por volume
- PTFE, poli(tetrafluoretileno)
- v/v, volume por volume
- THGA, atomizador de grafite aquecido transversalmente, do inglês *Transversely Heated Graphite Atomizer*
- HGA, atomizador de grafite aquecido longitudinalmente, do inglês *Heated Graphite Atomizer*
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente

- EPA, Agência de Proteção Ambiental, do inglês *Environmental Protection Agency*
- FDA, Administração de Alimentos e Medicamentos, do inglês *Food and Drug Administration*
- OSHA, Administração de Segurança Ocupacional e Saúde, do inglês *Occupational Safety and Health Administration*

LISTA DE FIGURAS

01 - Comparação das sensibilidades dos modificadores.....	7
02 - Célula eletroquímica em fluxo de camada delgada.....	20
03 - Circuito eletrônico do potenciostato.....	23
04 - Célula de fluxo para deposição eletroquímica.....	25
05 - Diagrama de fluxo para a modificação eletrolítica do forno de grafite.....	26
06 - Sistema de geração de vapor a frio.....	30
07 - Pontos de coleta das amostras dos sedimentos.....	32
08 – Voltamogramas hidrodinâmicos de varredura linear obtido em meio de tampão acetato / ácido acético.....	37
09 - Deposição do Pd para 8 minutos.....	39
10 - Deposição do Pd para 12 minutos.....	39
11 - Deposição do Pd para 30 minutos.....	39
12 - Filme de Au.....	40
13 - Filme de Pd/Au.....	40
14 - Variação do sinal de absorbância com respeito à massa do modificador de Pd.....	43
15 - Curva analítica para a determinação de mercúrio utilizando a técnica ETAAS.....	45
16 - Curvas de pirólises para modificador de Pd.....	47
17 - Curvas de temperatura de secagem e atomização para CVAAS.....	51
18 - Efeito do tempo de pré-concentração na absorbância integrada.....	54
19 - Efeito da concentração do NaBH_4 na absorbância integrada.....	55

20 - Efeito do fluxo do gás carregador na absorbância integrada.....	57
21 - Curva analítica para a determinação de mercúrio em amostras de água e sedimentos utilizando o sistema de geração de vapor a frio.....	59

LISTA DE TABELAS

01 - Parâmetros analíticos para a determinação de mercúrio.....	08
02 - Programa de aquecimento para modificação térmica.....	27
03 - Programa de aquecimento para tratamento térmico após modificação eletroquímica.....	28
04 - Programa de aquecimento para a determinação de mercúrio em soluções aquosas.....	29
05 - Programa de aquecimento para determinação de Hg por CVAAS.....	52
06 - Condições analíticas no sistema de geração de vapor a frio..	56
07 - Figuras de mérito obtidas utilizando a técnica de ETAAS.....	60
08 - Figuras de mérito obtidas utilizando a técnica de CVAAS.....	61
09 - Resultados para amostras de água utilizando o sistema de geração de vapor a frio.....	62
10 - Resultados para amostras de sedimentos de lagoas utilizando o sistema de geração de vapor a frio.....	63
11 - Comparação entre os resultados obtidos para amostras de sedimentos de lagoas.....	63

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivos principais.

A finalidade deste trabalho é a determinação de ultra traços de mercúrio em águas interiores e sedimentos por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, após pré-concentração do vapor de mercúrio em tubo de grafite modificado eletroquimicamente com paládio.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Determinação de mercúrio por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica usando modificadores:

O grau de toxicidade do mercúrio e de seus compostos tem despertado atenção crescente na comunidade científica mundial. A preocupação pelo estudo sobre este metal agrupa, na atualidade, muitos pesquisadores em reuniões científicas como “Mercury as a Global Pollutant 5th International Conference”, este último realizado no Rio de Janeiro – Brasil em Junho de 1999. Na química analítica, em particular, este interesse se reflete no desenvolvimento de métodos analíticos, a grande maioria deles envolvendo etapas prévias de pré concentração para a determinação de baixas concentrações do metal ^[1 – 4].

A espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) tem sido cuidadosamente utilizada para a determinação de mercúrio. A volatilidade do mercúrio e os compostos que forma provocam uma grande dificuldade na estabilização durante a vaporização do solvente e consequentemente com isto prejudica a sensibilidade. Não obstante, várias tentativas têm sido feitas para superar este problema. Devido à volatilidade do metal mercúrio em relação aos compostos do mercúrio inorgânico, diversos agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio, mistura de peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico, permanganato de potássio e dicromato de potássio), complexantes ou reagentes de precipitação foram usados para reduzir o mercúrio^[5, 6]. Um dos problemas encontrados com alguns desses reagentes foi que eles não podiam ser aplicados a soluções contendo altas concentrações de compostos orgânicos, pois o reagente é consumido parcialmente pelas espécies orgânicas^[6].

O uso de modificadores químicos durante uma análise por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é, na maioria das vezes, condição essencial para reduzir ou eliminar a volatilização do elemento de interesse e interferências na fase vapor ^[7]. O modificador químico converte o analito em uma forma menos volátil, permitindo maiores temperaturas de pirólise e/ou os concomitantes em uma forma mais volátil, promovendo a separação dos concomitantes. Diversas substâncias vêm sendo usadas como modificadores químicos, porém a mistura Pd + Mg(NO₃)₂ ficou conhecida no começo dos anos 90 como o “modificador universal”, por apresentar um bom desempenho para grande maioria dos elementos determinados por ETAAS ^[8]. Geralmente, altas concentrações da solução do modificador químico, de alta pureza, são acrescentadas às soluções analíticas de referência e às soluções das amostras com o auxílio de um injetor automático. A solução do modificador químico também pode ser introduzida no tubo de grafite, sofrer um tratamento térmico adequado, promovendo a modificação da superfície gráfitica para a amostragem da solução a ser analisada. Nestes casos, a modificação da superfície do tubo deve ocorrer antes de cada amostragem, se o elemento a ser determinado necessitar de altas temperaturas de atomização, o que provocaria a volatilização do modificador ^[9]. Se a temperatura de atomização utilizada for menor do que a temperatura de vaporização do modificador, diversas amostragens podem ser feitas com uma única modificação do tubo de grafite, tornando possível a execução de vários ciclos de aquecimento antes que um outro procedimento de modificação do tubo seja efetuado ^[10 - 13]. Neste caso o modificador é considerado permanente.

Na determinação de mercúrio diferentes substâncias químicas têm sido utilizados para recobrir termicamente a superfície interna do tubo de

grafite, tais como: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ^[6, 14], $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{ácido ascórbico}$ ^[14], $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ^[14], $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ^[14], $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ^[14], $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ^[14], PdCl_2 ^[5, 11, 12, 14 – 30], Pd coloidal ^[14], Cu ^[11, 22, 31], Ag ^[11, 5, 31, 22], Ni ^[6], Pd ^[14, 17, 29, 31, 32], Au ^[5, 19 – 21, 33 – 35], Rh ^[5, 32], Ir ^[5, 11, 32], W ^[11, 36], Zr ^[11, 36] e as misturas Pd/Au ^[5, 21], Rh/Au ^[5], Rh/Pd ^[5, 32, 37], Ir/Pd ^[5, 38], W/Pd ^[36] e W/Rh ^[12, 24], nestes últimos aproveitando suas propriedades de afinidade pelo mercúrio e as altas temperaturas de fusão ^[5].

Além do processo térmico, sistemas eletroquímicos a potencial controlado ^[22] e a corrente controlada ^[5, 32, 39, 40] também vêm sendo utilizados para a modificação permanente da superfície de fornos de grafite ^[10, 22, 13, 40]. Em todos os procedimentos eletroquímicos, utilizam-se células convencionais “in batch” em que o tubo de grafite é imerso na solução eletrolítica. Este procedimento permite, no entanto, a modificação da parede interna e externa do tubo de grafite. Em alguns casos, a superfície externa do tubo é protegida do contato eletrolítico com fita de PTFE ^[13].

Tubos de grafite com superfície modificada vêm despertando interesse crescente na determinação de mercúrio por ETAAS em solução aquosa. ^[5, 6] e com geração de vapor a frio ^[10], mediante pré-concentração e detecção após vaporização eletrotérmica. Os filmes de paládio ou ródio obtidos por eletrodeposição a partir de células eletroquímicas convencionais onde o tubo de grafite é completamente imerso na solução eletrolítica foram utilizados na determinação de Hg em solução aquosa, suportando mais de 400 ciclos de aquecimento ^[6].

Os modificadores que produziram melhores resultados para mercúrio, com respeito a estabilidade térmica e sensibilidade na detecção do metal pela formação de amalgama, foram o Pd^[5] e Rh/Au^[5], tal como apresenta-se na figura 1. Estes resultados encontrados na literatura foram obtidos a partir de tratamentos térmicos das soluções concentradas desses metais sobre a superfície interna do tubo de grafite^[5], ou para o Pd depositado eletroliticamente^[5, 37]. A tabela 1 mostra alguns parâmetros analíticos para diferentes tipos de modificação química, tomando como base 40 µL de solução analítica.

Figura 1. Comparação das sensibilidades dos modificadores térmicos, eletrolíticos e suas misturas: 5 µg Pd; 5 µg Rh; 5 µg Ir e 6 µg Au^[5].

Tabela 1. *Parâmetros analíticos para a determinação de mercúrio^[5].*

Parâmetros	THGA*			HGA**	
	Pd Reduzido antes de cada queima	Pd Permanente reduzido por processo térmico	Rh/Au Permanente reduzido por processo térmico	Pd Permanente reduzido por processo eletrolítico	Rh Permanente reduzido por processo eletrolítico
Pirólise /°C	400	250	150	400	350
Max. T/°C	2400	1800	2000	2200	2400
Queimas	1	50	500	450	500
Modificador μg	5(Pd)	15(Pd)	12(Au)+8(Rh)	20(Pd)	15(Rh)
m_0/pg	110	115	100	110	160
RSD/%	3	1,5	1,6	2,5	1,8
LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$	10	6	5	6	20

* THGA, atomizador de grafite aquecido transversalmente

** HGA, atomizador de grafite aquecido longitudinalmente

Para o tubo termicamente modificado com Pd ^[23], a estabilização do mercúrio ocorre principalmente pela formação de: amálgama com óxidos ^[17, 37], carbetos ^[37], ou compostos inter-metálicos ^[11, 29]. Esta estabilização térmica formada entre os compostos de paládio e o mercúrio são as mais efetivas encontradas até o momento, possibilitando um aquecimento de até 400 °C sem perdas do analito por volatilização ^[6]. Adicionalmente, as determinações de mercúrio nestas condições podem ser executadas na quase ausência de radiação de fundo (“background”) ^[5].

A modificação do tubo de grafite por processos térmicos ^[11, 23, 31] ou eletroquímicos ^[7, 31, 37] formam filmes, que suportam um maior número de ciclos de aquecimento ^[5, 31], com ganho de sensibilidade (permite a determinação de Hg em níveis de concentração de 10 ng L⁻¹ ^[27], 2 ng L⁻¹ ^[20], até 1 ng L⁻¹ ^[8]) e tempo de vida do tubo ^[29, 31, 37].

Por outro lado as melhores massas características encontradas para modificação térmica permanente com Pd ^[5] estão em torno de 114 pg ^[29] e 115 pg ^[5], permitindo até 50 ciclos de aquecimento ^[5].

A massa característica obtida com os tubos modificados com Pd, a partir de processos eletroquímicos, sob corrente controlada, foi de 110 pg ^[37]. Nestas condições foi possível até 500 ciclos de aquecimento ^[5, 31, 32, 37].

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (CVAAS) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de mercúrio ^[3, 11, 15, 16, 18, 19, 21, 27 – 30]. Alta sensibilidade para a técnica CVAAS foi obtida quando uma coluna de ouro foi interceptada, entre o sistema separador de fases e a célula de quartzo (atomizador) para pré-concentração do vapor de mercúrio mediante a formação de amálgama ^[3, 5, 11, 12, 15, 19 – 28].

Os limites de detecção encontrados, utilizando o sistema de pré-concentração, foram em média 30 vezes melhores do que aqueles obtidos pelo sistema convencional de geração de vapor a frio^[22].

Os problemas associados à determinação de mercúrio envolvendo o sistema de geração de vapor a frio, com posterior formação de amálgama na superfície modificada do tubo, estão relacionados à possível remoção do filme por produtos gasosos secundários gerados durante a reação com o borohidreto de sódio^[30], a necessidade de uma etapa de limpeza em altas temperaturas o que poderia afetar o filme^[11], e perdas de mercúrio durante o transporte entre o sistema separador líquido-gás até a superfície do tubo de grafite^[11, 30].

Embora a CVAAS apresente alguns inconvenientes na detecção de mercúrio, é uma das técnicas mais amplamente utilizadas por sua seletividade na determinação deste metal em amostras de interesse ambiental e biológico, clínico e industrial^[7]. Quando alta sensibilidade é requerida, a pré-concentração de mercúrio pode ser alcançada por amalgamação sobre Au^[35] ou a mistura Au/Pt^[41] seguido por desorção térmica, conseguindo desta maneira massas absolutas de 0,26 ng de mercúrio^[35]. De outro lado, limites de detecção comparáveis podem ser também obtidos com sistemas de injeção em fluxo^[42] e técnicas de extração com solventes^[43] para separação e pré-concentração de mercúrio.

2.2 Ocorrência do Mercúrio

2.2.1 Natural

O mercúrio ocorre naturalmente no meio ambiente, associado a outros elementos. O mais comum é o enxofre, com quem forma o minério cinabre (HgS), composto de cor vermelha ou preta, cujas maiores reservas encontram-se na Espanha (Almaden) e na Itália. Nas minas de Almaden, registros mostram que o início de exploração de mercúrio deu-se há pelo menos dois mil anos atrás, enquanto que na China, o uso de cinabre como pigmentos em tinta vermelha aponta para o início da aplicação de mercúrio há três mil anos atrás. Outras fontes naturais de mercúrio são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões de mercúrio da ordem de 2.700-6.000 toneladas/ano^[44].

2.2.2. Antropogênica

O aporte antrópico ocorre através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros. A emissão de mercúrio das atividades industriais é estimada em 2.000 a 3.000 toneladas/ano pela Organização Mundial de Saúde. Estimativas recentes indicam que das 200.000 toneladas de mercúrio emitidas para a atmosfera desde 1890, por volta de 95% permanecem no solo terrestre, 3% nas águas oceânicas superficiais e 2% na atmosfera^[44].

A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento. A conversão entre estas diferentes formas é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento biológico. Sejam quais forem os processos que regulam estes ciclos, o mercúrio que aporta nos diferentes compartimentos ambientais pode apresentar-se como inorgânico e/ou orgânico. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar (Hg^0), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercurioso (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico (Hg^{2+}). Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) os mais comuns, ou ainda com ligantes orgânicos naturais^[44].

Durante os últimos dez anos, estudos feitos na Escandinávia e nos Estados Unidos mostraram que o transporte de Hg^0 a longas distâncias e, o potencial de acidificação através da chuva ácida, tornaram-se os principais fatores que regulam a exposição futura de seres humanos ao metilmercúrio^[44].

2.3 Toxicidade de mercúrio

O primeiro desastre ambiental de repercussão mundial que expôs o risco eminente do mercúrio ocorreu na Baía de Minamata em 1953, sudoeste de Japão. A planta química de Chisso Corporation utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para a produção de ácido acético e seus derivados e, cloreto de mercúrio como catalisador na produção de cloreto de vinila, sendo que o metilmercúrio era um subproduto na síntese do acetaldeído. A “Doença de Minamata” foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados^[44].

As estimativas mais pessimistas apontam que a Chisso descartou na baía algo em torno de 200 a 600 toneladas de metilmercúrio em seu efluente. Somente 40 anos após a descoberta oficial do problema, foram retiradas as redes que dividiam a baía em uma área contaminada e uma outra livre do metal^[44].

Outros acidentes no Irã, Paquistão e Guatemala, causados pelo uso de metilmercúrio como fungicida para tratamento de sementes de grãos, permitem confirmar o problema do uso intensivo de mercúrio, principalmente na forma de compostos organomercuriais. No Brasil, Branches e colaboradores, em seus estudos com pacientes expostos ao mercúrio na região Norte, observaram vários sintomas como: vertigens, dores de cabeça, palpitações e tremores^[44].

O mercúrio na forma de vapor, como é liberado na maior parte em garimpos de ouro, é absorvido pelo organismo humano através do pulmão pelas membranas alveolares a uma proporção de 75 a 80%, quando inalado. No sangue, o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue) e, uma vez oxidado, o íon Hg^{2+} é rapidamente

distribuído pelo corpo através do sangue, podendo se ligar também à albumina e à hemoglobina.

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, câibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos ^[44].

2.4. Legislação

No Brasil, as normas e padrões de potabilidade de água destinadas ao consumo humano aplicam-se para todo o território nacional e estão contempladas na Portaria Nº 36, do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990. Esta portaria permite um valor máximo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para mercúrio em águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável).

Por outro lado o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) classifica as águas em 9 classes, de acordo à Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de Julho de 1986 ^[23]. A resolução separa águas doces (salinidade < 0,05%) em 5 tipos: Classe especial, Classe 1 até 4, nas quais as restrições às impurezas diminuem conforme o número da classe aumenta. As águas salinas (salinidade igual o superior a 3%) são classificadas como Classe 5 e 6 e, finalmente as águas salobras (salinidade entre 0,05 e 3%) são Classe 7 e 8 ^[45].

Para a Classe 1, o teor máximo de mercúrio permitido é de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, para a Classe 2 é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, para as Classes 5 a 7 é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto para as demais classes, não são especificados teores máximos para o mercúrio ^[44].

Nos Estados Unidos, o mercúrio é controlado em diversos âmbitos: a Agência de Proteção Ambiental (EPA) controla o teor de mercúrio em pesticidas e a emissão para o ambiente através do ar, água e disposição em aterros; a Administração de Alimentos e Medicamentos (FDA) controla o teor de mercúrio em cosméticos, alimentos e produtos odontológicos e a Administração de Segurança Ocupacional e Saúde (OSHA) rege a exposição ao mercúrio em locais de trabalho. Para a água potável americana, o teor máximo de mercúrio permitido é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Em peixes, o teor máximo de mercúrio é de 1 mg/Kg ^[44].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram realizados com um sistema eletroanalítico AUTOLAB modelo PGSTAT 20 da ECO CHEMIE interfaceado a um microcomputador Pentium 200 MHz.

Nos experimentos sob solução em fluxo uma bomba peristáltica ISMATEC modelo MS REGLO foi empregada para impulsionar as soluções.

A inspeção visual dos filmes metálicos de Pd, Au e a mistura Pd/Au, sobre a superfície do grafite pirolítico foi efetuada com um microscópio da PANASONIC, modelo GP-KR222, utilizando fotos de ampliação de 600 vezes.

Todas as medidas espectroscópicas foram feitas com o espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica da ANALYTIK JENA, modelo AAS 6vario equipado com lâmpadas de cátodo oco, tubo de grafite com aquecimento transversal e corretor de fundo com lâmpada de deutério.

3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água destilada e deionizada em sistemas de purificação Millipore-Milli-Q (18 M Ω .cm). Os ácidos, utilizados na preparação das soluções de referência e na diluição das amostras, foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição (subdestilador de Quartzo da *Marconi S.A.*). Toda a vidraria e recipientes para armazenagem de soluções foram lavados com detergente, posteriormente imersos durante 24 horas em solução de ácido nítrico 10 %

v/v e preenchidos com este mesmo ácido nítrico quando não em uso. Posteriormente, lavagem com abundante água desionizada e secagem a temperatura ambiente.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico p.a. As soluções usadas, para a geração de vapor a frio de mercúrio, foram preparadas diariamente devido à instabilidade do NaBH_4 .

As seguintes soluções foram preparadas:

Solução padrão de Hg^{2+} : foi preparada a partir da diluição de uma ampola de solução padrão TITRISOL[®] de nitrato de mercúrio com água desionizada em quantidade suficiente para completar 1000 mL, obtendo-se uma solução contendo 1 g Hg L^{-1} . A partir desta solução, efetuou-se diluições sucessivas em solução de ácido nítrico 1,5 % v/v de modo a obter soluções com concentrações de 0,1 a $50 \mu\text{g Hg L}^{-1}$.

Solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} em 0,10 % v/v de HCl (HCl, Merck), preparada a partir de diluições sucessivas de solução estoque de $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Merck).

Solução do modificador para deposição eletrolítica contendo 1 milimol L^{-1} do elemento metálico: Pd (PdCl_2 , Merck), Au (AuCl_3 , Merck), Ir (IrCl_3 , Merck), e Rh (RhCl_3 , Merck) em meio de tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução do modificador para a deposição térmica contendo 1000 mg L^{-1} do elemento metálico: Pd (PdCl_2 , Merck) e Au (AuCl_3 , Merck) em 0,10 % v/v de HCl (HCl, Merck).

Solução tampão de pH 4,70 do acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, preparado a partir da mistura de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ (Merck) + $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ (Merck).

Solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 (NaBH_4 , Merck) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (NaOH , Merck).

3.3 Célula de camada delgada

Para os estudos voltamétricos preliminares construiu-se uma célula de camada delgada, com o objetivo de simular as condições experimentais em fluxo, para modificação eletroquímica dos tubos de grafite. A célula desenvolvida está apresentada na figura 2. A célula consiste de uma plataforma retangular de grafite pirolítico fixada entre dois blocos usinados em acrílico com o auxílio de quatro parafusos. O grafite pirolítico serve como eletrodo de trabalho. Sobre o cabeçote da célula foram feitos dois orifícios de 1,2 mm de diâmetro externo, que promovem a entrada e a saída da solução em fluxo. Sobre o canal de saída da solução foram fixados o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um tubo de aço inoxidável que atua como eletrodo auxiliar. O canal de solução sobre o eletrodo de trabalho é estabelecido por um orifício retangular efetuado no espaçador de silicone de 0,5 mm de espessura entre o cabeçote e a plataforma de grafite.

Figura 2. Célula eletroquímica em fluxo de camada delgada.

3.3.1 A construção do potenciostato

As modificações eletroquímicas na superfície do tubo de grafite, sob potencial controlado, foram efetuadas com um potenciostato de baixo custo centrado em amplificadores operacionais (AOP) LF 351. O circuito potenciostático do tipo “somador” está apresentado na figura 3. A seleção do valor do potencial aplicado na célula eletroquímica é efetuada, manualmente, através do potenciômetro de 10 volts conectado a entrada inversora (-) do amplificador de controle 1. Na entrada não inversora (+) do circuito do seguidor de tensão 2 (impedância de entrada da ordem de $10^{12} \Omega$), posicionou-se o mini eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Este procedimento protege o eletrodo de referência da circulação de corrente significativa, evitando a alteração do potencial do eletrodo. O eletrodo de trabalho, foi mantido no potencial de terra. A complância do potenciostato é de $\pm 13 \text{ V}$ (com uma limitação na corrente de 15 mA). O potenciostato opera com dois tipos de célula: uma interna (posição de repouso) e outra externa (célula eletroquímica real). O tempo de formação do filme metálico sobre a superfície de grafite é definido pelo intervalo de tempo em que a chave permanece conectada à célula externa.

O valor do potencial aplicado na célula eletroquímica é medido na saída do circuito do seguidor de tensão. O valor apresentado refere-se ao potencial do eletrodo de referência, medido em relação ao eletrodo de trabalho. O potencial na célula é representado pela expressão:

$$E_{\text{célula}} = - (E_{\text{trabalho}} - E_{\text{referência}})$$

Deste modo, quando o valor do potencial do eletrodo de referência é positivo em relação ao potencial de terra, o eletrodo de trabalho está

polarizado com sinal negativo em relação ao eletrodo de referência e vice-versa.

Os valores dos potenciais aplicados na célula eletroquímica foram medidos com um voltímetro PROTEK modelo 233 de 3^½ dígitos (resolução de ± 1 mV).

O circuito do potenciostato foi alimentado com um fonte de tensão simétrica que apresenta na saída tensões D.C. de + 15 e - 15 V.

Figura 3. Esquema do circuito eletrônico do potenciostato

3.4 Célula eletroquímica para modificação de tubos de grafite

A deposição eletroquímica do modificador químico na superfície interna do tubo de grafite foi feita em fluxo contínuo, aproveitando a geometria tubular dos tubos de grafite comercial. Um diagrama esquemático da célula está apresentado na figura 4. A célula eletroquímica tubular que atua sob controle potenciostático foi desenvolvida sobre o tubo de grafite de 19 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno (d.i.). Nesta configuração o tubo de grafite atua como eletrodo de trabalho. Um tubo de aço inoxidável de 0,3 mm de d.i., fixado sob pressão ao tubo de grafite com o auxílio de um anel de silicone, promove a saída da solução e atua como eletrodo auxiliar. O micro eletrodo de referência de Ag/AgCl (solução sat. em NaCl) foi posicionado próximo ao eletrodo de trabalho, através de um orifício de 1,8 mm de diâmetro externo feito sobre o tubo de aço inoxidável que serve como eletrodo auxiliar. O volume geométrico da célula (volume de solução necessária para unir os três eletrodos) é da ordem de 190 μL .

Figura 4. Célula de fluxo para deposição eletroquímica

Para as modificações eletroquímicas feitas com Au, Rh as condições mostradas foram as mesmas, variando-se o potencial de aplicação, no caso do modificador de Ir, para -0,460 vs. Ag/AgCl.

O diagrama de bloco com o sistema em fluxo contínuo, está representado na figura 5. O sistema permite a remoção simultânea da solução.

Figura 5. Diagrama do sistema de fluxo contínuo para a modificação eletrolítica do tubo de grafite. (A) Eletrodo de trabalho; (B) Eletrodo auxiliar; (C) Eletrodo de referência.

3.4.1 Programa de aquecimento para modificação térmica do tubo de grafite.

Inicialmente, a modificação térmica consistiu em reduzir o modificador no interior do tubo de grafite a partir de 5 μL da solução de 1000 mg L^{-1} de Pd, mediante o programa de aquecimento ^[5] apresentado na tabela 2.

A modificação térmica do tubo de grafite foi feita da mesma forma com soluções de Au, Rh, Ir e Pd/Au.

Posteriormente, volumes crescentes de 5 até 200 μL do modificador de Pd (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram utilizados para avaliar o efeito da massa do filme depositado, com respeito à estabilidade térmica de Hg.

Tabela 2. Programa de aquecimento para modificação térmica ^[5]

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetros Analíticos</i>				<i>Pressão do Ar</i>	<i>Leitura</i>
<i>Nº</i>	<i>Temp °C</i>	<i>Rampa °/s</i>	<i>Patamar s</i>	<i>Tempo* s</i>	<i>Kgf/cm²</i>	-
1	110	30	20	23,0	5	Não
2	130	4	20	25,0	5	Não
3	800	50	15	28,4	5	Não

* tempo dado pelo software do equipamento

Para o caso da mistura Pd/Au, primeiro executou-se a modificação com Pd e sobre este filme, modificação com Au mediante o mesmo programa de aquecimento apresentado na tabela 2.

3.4.2 Programa de aquecimento para tratamento térmico após a deposição eletroquímica do tubo de grafite.

Após a modificação eletrolítica com o sistema de injeção em fluxo, o tubo foi lavado duas vezes com água destilada e seco à temperatura ambiente. Posteriormente, foi feito um tratamento térmico com o programa de aquecimento^[37] descrito na tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento para tratamento térmico após modificação eletroquímica^[37]

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetros Analíticos</i>				<i>Pressão do Ar</i>	<i>Leitura</i>
<i>Nº</i>	<i>Temp.</i> °C	<i>Rampa</i> °/s	<i>Patamar</i> s	<i>Tempo*</i> s	<i>Kgf/cm²</i>	-
1	110	30	15	17,3	5	Não
2	130	30	15	15,7	5	Não
3	800	4	10	182,5	5	Não
4	2000	50	5	29,0	5	Não

* tempo dado pelo software do equipamento

3.4.3 Programa de aquecimento para determinação de mercúrio.

O programa de aquecimento descrito na tabela 4, foi utilizado para determinação de Hg, a partir da introdução direta no tubo de grafite de soluções analíticas.

Este programa foi utilizado nos estudos feitos com modificação térmica ou eletroquímica com Au, Pd, Rh, Ir, Pd/Au, Ir/Pd e Rh/Pd.

Tabela 4. Programa de aquecimento para a determinação de mercúrio em soluções aquosas.

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetros Analíticos</i>				<i>Pressão do Ar</i>	<i>Leitura</i>
-	<i>Temp °C</i>	<i>Rampa °/s</i>	<i>Patamar s</i>	<i>Tempo** s</i>	<i>Kgf/cm²</i>	-
Secagem	90	30	20	22,0	5	Não
Secagem	120	6	10	15,0	5	Não
Pirólise	250	23	15	20,7	5	Não
AZ*	250	0	5	5,0	5	Não
Atomização	1300	236	5	9,4	0	Sim
Limpeza	1400	50	2	4,0	5	Não

* autozero

** tempo dado pelo software do equipamento

3.5 Sistema de Geração de vapor a frio

O sistema de geração de vapor a frio foi desenvolvido com base no sistema proposto por Flores et al. ^[9]. A figura 6 mostra o esquema do acoplamento ao GFAAS.

O mercúrio é reduzido pelo reagente NaBH_4 após mistura das soluções no ponto de confluência. A separação das fases (líquido-gás) ocorre no frasco de reação.

Um fluxo de argônio arrasta a fase gasosa até a superfície modificada do tubo de grafite.

Figura 6. Sistema de geração de vapor a frio. C, fluxo carregador de ar; R, reagente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH ; A, solução analítica de $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em $0,10 \text{ \% v/v}$ de HCl ; W = descarte; M = reciclagem; alça = 1 mL (diâmetro da bobina = $1,5 \text{ cm}$).

3.6 MÉTODOS

3.6.1 Metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de água e sedimentos.

3.6.1.1 Preparo da curva analítica de calibração.

Após o preparo das soluções analíticas, conforme descrito em 3.2, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, submeteu-se 1 mL das soluções à determinação de mercúrio total, conforme metodologia descrita em 3.6.1.2, em triplicata, juntamente com branco de reagentes analisado de maneira idêntica às soluções analíticas. Traçou-se a curva analítica de calibração de absorbância integrada vs. concentração de mercúrio.

3.6.1.2 Procedimento analítico

As amostras de águas foram analisadas por introdução direta a partir de sua coleta para evitar perdas de mercúrio e possíveis contaminações. No entanto, para o caso dos sedimentos o método EPA 3051 permitiu a abertura destas amostras por forno de microondas fechado. Estas amostras foram utilizadas, uma vez que a concentração de mercúrio havia sido determinada pela técnica de CVAAS convencional e, correspondem aos pontos de coleta 6 e 8, Represa Anajé – Braço Virgem e Represa Anajé – saída, respectivamente, localizada em Vitória da Conquista no Sudoeste da Bahia, indicados na figura 7^[46].

Figura 7. Pontos de coleta das amostras dos sedimentos. S_1 , corresponde ao ponto da Represa Anajé – Braço Virgem. S_2 , corresponde ao ponto da Represa Anajé – saída^[46].

A partir de soluções analíticas ou amostras e de solução do reagente (2% m/v NaBH₄) são preenchidas as alças de amostragens de 1 mL para ambos, como mostrado na figura 6 e, de acordo com as condições analíticas da tabela 6. O cálculo da concentração de mercúrio total das amostras foi efetuado por meio de uma curva analítica traçada como em 3.6.1.1, levando-se em conta o valor da absorbância integrada em um período de 120 segundos, tempo necessário para o vapor de mercúrio ser carregado por um gás inerte, e pré-concentrado no tubo de grafite modificado. As amostras foram analisadas no mínimo em triplicata, efetuando-se paralelamente um ensaio branco dos reagentes.

3.6.1.3 Determinação do limite de detecção

O limite de detecção foi calculado como três vezes o desvio padrão da leitura das absorbâncias integradas de 10 determinações consecutivas do ensaio em branco dos reativos, expresso em concentração.

3.6.1.4 Determinação da sensibilidade

Em espectrometria de absorção atômica a sensibilidade é definida como a concentração de um elemento (expressa em µg L⁻¹), necessária para produzir um sinal de 1% de absorção (0,0044 unidades de absorbância). Efetuou-se a determinação da sensibilidade pela leitura da absorbância produzida por uma solução de concentração conhecida do elemento através da seguinte equação.

$$\frac{\text{Conc. Sol. Padrão (}\mu\text{g L}^{-1}\text{)}}{\text{Absorbância}} = \frac{\text{Sensibilidade}}{0,0044}$$

3.6.1.5 Avaliação da linearidade

Para avaliação da linearidade foram analisadas soluções analíticas de 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ de acordo com a técnica descrita em 3.6.1.2.

3.6.1.6 Avaliação da precisão

Na avaliação da precisão foram realizados 10 ensaios independentes de soluções contendo 0,1; 0,5 e 1,0 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ em ácido nítrico 0,25 % v/v, de acordo com a técnica descrita em 3.6.1.2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estudos Voltamétricos

Os estudos voltamétricos exploratórios para estabelecer as condições experimentais da modificação eletroquímica do tubo de grafite foram feitos com a célula de camada delgada descrita em 3.3. Como eletrólito de suporte optou-se pelo uso de uma solução tampão de acetato/ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução assegura uma concentração hidrogeniônica livre na solução suficiente para evitar a hidrólise dos cátions metálicos, bem como estabelecer um limite adequado da faixa útil de potencial negativo do eletrodo de grafite pirolítico.

Voltamogramas cíclicos hidrodinâmicos, sob vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ obtidos em meio de tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,70, revelam que o grafite pirolítico apresenta uma faixa útil de potencial de trabalho que se estende de +1,0V a -0,8 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.

A figura 8 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência (A) e na presença de soluções de Pd^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (B) e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (C), todas as soluções em tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Pode-se observar que a partir do potencial de -0,600 V ocorre um aumento significativo do sinal de corrente, devido ao início da redução dos íons H^+ na superfície do eletrodo de trabalho, com solução de Pd $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Esta antecipação na descarga do ion H^+ deve-se, provavelmente a diminuição da sobretensão de H^+ pela superfície de Pd depositada sobre o grafite. Mesmo considerando esta situação, optou-se por fixar o potencial de deposição de Pd em -0,600 V, uma vez que nesta região de potencial, a redução competitiva do ion não prejudica a formação do filme metálico sobre a superfície do grafite.

Figura 8. Voltamogramas hidrodinâmicos de varredura linear obtido em meio de tampão acetato/ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A) Sem Pd^{2+} . B) Solução de $\text{Pd}^{2+} 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. C) Solução de $\text{Pd}^{2+} 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV/s ; eletrodo de trabalho: grafite pirolítico; vazão: $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

4.2 Estudo dos filmes obtidos a partir da modificação eletroquímica do tubo de grafite.

Para a obtenção dos filmes as deposições eletroquímicas foram efetuadas sob vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, durante diferentes intervalos de tempos empregando concentração de 1 mmol L^{-1} do elemento metálico em meio de tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A eletrodeposição de Pd sobre o grafite foi efetuada no potencial de $-0,600\text{V}$, medido em relação ao eletrodo de Ag/AgCl. Com estas condições se esperaria obter um recobrimento mais homogêneo, que permitiria uma maior aderência do mercúrio e, assim alcançar alta sensibilidade e baixos limites de detecção, em comparação com a modificação térmica.

Sob estas condições otimizadas e o sistema em fluxo apresentado, conseguiu-se fazer as modificações dos tubos de grafite com Pd, Au e Pd/Au. A inspeção visual do filme, através da ampliação de 600 vezes feita por micrografia, revelou as características do filme de paládio sobre a superfície do tubo de grafite, para diferentes tempos de eletrodeposição conforme ilustram as figuras 9, 10 e 11. A região onde não encontra-se depositado o filme foi isolada da solução eletrolítica, para todos os testes de modificações feitos com a finalidade de avaliar o depósito obtido.

Figura 9. Filme de Pd obtido após eletrodeposição por 8 min.

Figura 10. Filme de Pd obtido após eletrodeposição por 12 min.

Figura 11. Filme de Pd obtido após eletrodeposição por 30 min.

Figura 12. Filme de Au obtido após eletrodeposição por 12 min.

Figura 13. Filme de Pd/Au obtido após eletrodeposição por 12 min.

Ao modificar o tubo de grafite com Au e a mistura Au/Pd, obteve-se também filmes homogêneos (figuras 12 e 13). Esta característica facilita a formação do amálgama [3, 5, 11, 12, 15, 17, 19 – 28] conseguindo-se desta forma uma maior estabilização do mercúrio, na etapa de pré-concentração.

4.3 Avaliação da atomização eletrotérmica de Hg em soluções aquosas.

Com a modificação térmica do tubo de grafite, feita mediante o programa de aquecimento da tabela 2, fizeram-se testes para soluções analíticas com os modificadores de Pd, Au, Pd/Au, Ir e Rh, encontrando-se melhores resultados de sensibilidade com o modificador Pd na solução de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg em 0,10% de HCl num volume da amostra de $25 \mu\text{L}$, sendo a m_0 (*massa característica*) de 189 pg para uma absorbância de 0,0044.

4.3.1 Efeito da massa do modificador de Pd sobre a estabilidade térmica de mercúrio.

A determinação de mercúrio em soluções analíticas foi feita com o modificador de Pd depositado termicamente, e de acordo com o programa da tabela 4. Assim, volumes crescentes de 5 até 200 μL do modificador de Pd ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$), foram utilizados para avaliar o efeito da massa do filme depositado sobre a estabilidade térmica de Hg. Os testes com este modificador, depositado termicamente, serviram para determinar a massa do modificador requerido na determinação de Hg em soluções analíticas. A figura 14 mostra que o sinal de absorbância apresenta um patamar a partir de 50 μg de modificador depositado. Portanto, um aumento na massa de Pd não afetaria a sensibilidade na determinação de mercúrio. Caso contrário, o aumento da massa do modificador diminuiria a resistência elétrica do tubo de grafite, aumentando a velocidade de aquecimento e, diminuindo desta forma o tempo de vida útil ^[37].

Figura 14. *Variação do sinal de absorbância com respeito à massa do modificador de Pd.*

Para uma modificação térmica do tubo de grafite, feita com 100 μg de Pd, conferiu-se o efeito do modificador na construção da curva analítica para determinação de mercúrio com o programa da tabela 4. A massa característica foi 234 pg para uma absorbância de 0,0044 e o limite de detecção 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (volume de 25 μL). A curva analítica teve um R^2 de 0,9978, mostrando uma boa correlação entre os sinais de absorbância e as concentrações (figura 15).

Figura 15. Curva analítica para a determinação de mercúrio utilizando o modificador térmico de paládio (100 μg) mediante a técnica ETAAS. (parâmetros analíticos da tabela 5, volume da solução analítica = 25 μL).

4.3.2 Curvas de temperatura de pirólise de Hg usando o modificador de Pd.

Para realizar um estudo comparativo com a superfície modificada através de processo térmico, eletroquímico e com o modificador adicionado, na forma de solução, junto com a solução analítica de Hg obtiveram-se curvas de temperaturas de pirólise.

As modificações eletroquímica e térmica mostraram valores próximos nos sinais de absorbância até 400 °C (curvas B e C) ^[5, 6], apresentando um ligeiro patamar entre 250 e 350 °C, para posterior queda do sinal analítico com o aumento da temperatura de pirólise (figura 16).

Figura 16. Curvas de Pirólise para modificador de Pd. A, sem modificador, B, com Pd depositado eletroliticamente, C, com Pd depositado termicamente e D, com Pd depositado junto com a amostra. (Temperatura de atomização = 1300°C).

A queda do sinal é explicada pelo fato do mercúrio ser estável termicamente, até alcançar sua temperatura de vaporização (356,6 °C) [5, 6, 12, 14, 17, 20, 22 – 26].

Neste estudo a avaliação das curvas de pirólise para as diferentes formas de modificação mostraram a importância do modificador e o papel da superfície modificada no ganho de sensibilidade.

A estabilidade térmica encontrada se deve à formação de amálgama entre o Hg e Pd, geralmente, obtida ao se trabalhar com metais nobres, devido a uma maior temperatura de fusão [5]. O mercúrio é retido até 400 °C e sem perdas diminuindo durante esta etapa a radiação de fundo [5, 6].

A estabilidade térmica, quando o modificador foi colocado junto com a solução analítica foi baixa (curva D), provavelmente devido à evaporação de Hg, antes da redução de Pd à forma metálica e formação de amálgama com Hg.

4.3.3 Estabilidade do filme modificador após deposição eletroquímica.

A. Modificação eletroquímica com Pd

Após a modificação do tubo de grafite sob as condições otimizadas, o tubo de grafite foi submetido ao programa de aquecimento apresentado na tabela 3, com a finalidade de dar uma maior estabilidade ao filme pela formação de: amálgama com óxidos [17, 37], carbetos [37], ou compostos intermetálicos [11, 29].

Este tratamento é importante porque sem ele o filme apresenta tempo de vida muito curto, pois somente permitiu poucos ciclos de aquecimento (não mais que 8), caindo rápido o sinal de absorbância e, sem terem um

significado analítico as respostas, pois não existiu reprodutibilidade dos dados.

Assim para uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (volume $25 \mu\text{L}$) a massa característica encontrada foi 230 pg para uma absorbância de 0,0044, e o limite de detecção de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,9908.

B. Modificação eletroquímica com Ir e Ir/Pd.

As modificações feitas com o Ir e Ir/Pd, seguiram as mesmas etapas daquelas feitas com Pd.

A massa característica para soluções aquosas de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (volume $25 \mu\text{L}$) foi 230 pg. Os estudos envolvendo curvas de temperatura de pirólise e de atomização mostraram que o Hg é estável até 350°C com Ir numa temperatura de atomização de 1300°C . Com este modificador o tratamento permitiu obter até 290 queimas ^[38].

Com o modificador de Ir/Pd depositado eletroliticamente por deposição simultânea de ambos elementos, tratou-se de aproveitar as propriedades importantes dos dois metais, Pd e Ir, como uma mistura; o que favoreceria a sensibilidade por parte do Pd e a estabilidade do filme pelo Ir ^[6]. Mas os resultados de sensibilidade não foram diferentes dos encontrados até agora, para Pd e Ir sozinhos, dando uma m_0 de 230 pg (300 ciclos de queima) ^[38], para soluções aquosas de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (volume $25 \mu\text{L}$). As temperaturas de pirólise e de atomização encontradas foram 350°C e 1300°C , respectivamente.

4.4 Sistema de geração de vapor a frio.

Os estudos feitos para a determinação de Hg em soluções analíticas, envolvendo o sistema de geração de vapor a frio, com a superfície do tubo modificada eletroliticamente com os modificadores de Au, Pd e Pd/Au, mostraram que o melhor destes foi o Pd, concordando com a referência 6.

Assim, trabalhando com este modificador por mostrar os melhores resultados, foram feitas as otimizações dos seguintes parâmetros: temperatura de secagem e atomização, tempo de pré-concentração, concentração do borohidreto de sódio e o efeito de fluxo do gás carregador com a finalidade de aumentar a sensibilidade do método proposto.

4.4.1 Otimização da Temperaturas de secagem e atomização para CVAAS.

Com o sistema de geração de vapor a frio proposto e mostrado na figura 6, avaliou-se a temperatura de secagem e a temperatura de atomização, para eliminar as moléculas de água que poderiam ser arrastadas pelos átomos de vapor de Hg gerados, os quais aumentariam o sinal de radiação de fundo. O perfil da curva é apresentado na figura 17 e as temperaturas de secagem e de atomização para ganho de sensibilidade foram 110 °C e 1100 °C, respectivamente. Para a obtenção da temperatura de secagem fixou-se a temperatura de atomização em 1300 °C e com a temperatura de secagem determinada foi avaliada a temperatura de atomização.

Figura 17. *Curvas de Temperaturas de secagem e atomização para CVAAS.*

O programa de aquecimento para a determinação de Hg utilizando a técnica de CVAAS é apresentado na tabela 5.

Tabela 5. Programa de aquecimento para determinação de Hg por CVAAS

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetros Analíticos</i>			<i>Pressão do Ar</i>	<i>Leitura</i>
-	<i>Temp °C</i>	<i>Rampa S</i>	<i>Patamar S</i>	<i>Kgf/cm²</i>	-
Secagem	110	5	10	5	Não
Atomização	1100	1	7	0	Sim
Limpeza	1400	1	7	5	Não

4.4.2 Otimização do Tempo de pré-concentração.

O tempo de pré-concentração foi um parâmetro muito importante a ser otimizado, uma vez que dele depende tanto a frequência analítica da análise, como o tempo de vida do filme, pois períodos de análise longos diminuiriam a vida útil do modificador permanente.

A figura 18 mostra o perfil do sinal de absorbância integrada em função do tempo de pré-concentração. Observa-se através desta figura que o sinal analítico sofre um decréscimo a partir de 120 segundos de pré-concentração. Este comportamento é explicado pelo fato de que a partir deste tempo a formação de átomos de Hg cessaria, dando início à formação de uma maior quantidade de hidrogênio nascente, o qual removeria o Hg amalgamado no modificador de Pd ^[22].

Figura 18. Efeito do tempo de pré-concentração na absorbância integrada.

4.4.3 Otimização da Concentração do NaBH_4 .

A concentração do NaBH_4 otimizada foi 2 % m/v, coerente com os resultados encontrados na literatura ^[29], e o perfil da curva é mostrado na figura 19.

Uma concentração superior à mencionada aumentaria a formação do gás de hidrogênio, com o qual a sensibilidade diminuiria, assim como favoreceria a remoção do filme sacrificando, portanto, o tempo de vida deste modificador.

Figura 19. Efeito da concentração do NaBH_4 na absorbância integrada.

4.4.4 Otimização do Fluxo do Gás Carregador.

Embora o hidrogênio, formado durante a etapa de produção de átomos de Hg, permita o transporte do vapor atômico de Hg até o tubo de grafite onde ocorrerá a amalgamação, é importante um fluxo de gás auxiliar externo que aumente a eficiência do transporte do material atômico. Com este fluxo é de esperar um ganho na sensibilidade, mas o resultado apresentado na figura 20 mostrou que a sensibilidade aumentou por volta de 42 % para uma vazão de 212 mL min^{-1} em relação ao sinal obtido sem aplicação de fluxo de argônio. Portanto não é necessário a utilização do gás inerte para arrastar o Hg até o tubo de grafite modificado, pois o aumento do sinal não foi significativo.

As condições analíticas no sistema de geração de vapor a frio estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Condições analíticas no sistema de geração de vapor a frio.

<i>Condições Analíticas</i>	
Vazão da bomba peristáltica	4 mL/min
Gás de arraste	Ar
Carregador	ar atmosférico
Vazão do gás arraste	212 mL/min

Figura 20. Efeito do fluxo do gás carregador na absorbância integrada

A modificação do tubo de grafite foi feita conforme 3.4, sob o condicionamento térmico descrito no programa de aquecimento da tabela 3, e as leituras foram feitas com o programa de aquecimento da tabela 5. As condições analíticas do sistema de geração de vapor a frio foram as apresentadas na tabela 6.

Nas mesmas condições os limites de detecção obtidos utilizando o sistema CVAAS foi de 93 ng L^{-1} , e utilizando a técnica ETAAS para Au e Pd/Au foram de até $6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A figura 21 mostra a curva analítica obtida para a determinação de mercúrio em amostras de águas (água de chuva, águas potáveis e águas não potáveis) e sedimentos de lagoas. A tabela 7 mostra uma comparação entre as figuras de mérito obtidas pelo método proposto e os encontrados na literatura para análise a partir da introdução direta das amostras por ETAAS.

Figura 21. Curva analítica para a determinação de mercúrio em amostras de água e sedimentos utilizando o sistema de geração de vapor a frio.

Tabela 7. Figuras de mérito obtidas utilizando a técnica de ETAAS comparadas com as encontradas na literatura. a) com o modificador de Pd térmico ^[5]; b) com o modificador de Pd eletrolítico ^[5] e c) com o modificador de Pd eletrolítico obtido pelo sistema de eletrodeposição proposto.

<i>Figuras de mérito</i>	<i>ETAAS</i>		
<i>Modificador</i>	<i>Pd^a térmico</i>	<i>Pd^b eletrolítico</i>	<i>Pd^c eletrolítico</i>
Pirólise /°C	250	400	250
Massa /µg	5	20	1000
Queimas	50	450	>300
m ₀ /pg	230	220	165
RSD %	1,5	2,5	1,5
LD /µg L ⁻¹	6	6	6

Os resultados da tabela 8 mostram que a massa do modificador eletrolítico em comparação com os outros modificadores encontrados na literatura é maior, levando a uma melhoria na sensibilidade da técnica ETAAS. O aumento da massa depositado eletroliticamente permite atingir quase toda a superfície interna no tubo de grafite, aumentando desta forma a eficiência na amalgamação durante a etapa de pre-concentração.

A tabela 8 mostra uma comparação entre as figuras de mérito obtidas pelo método proposto e os encontrados na literatura, para análise de Hg partir do sistema de geração de vapor a frio CVAAS.

Tabela 8. Figuras de mérito obtidas utilizando a técnica de CVAAS comparadas com as encontradas na literatura. a) com o modificador de PdCl_2 térmico ^[29]; b) com o modificador de Ir térmico ^[11] e c) com o modificador de Pd eletrolítico obtido pelo sistema de eletrodeposição proposto.

<i>Figuras de mérito</i>	<i>CVAAS</i>		
	<i>PdCl_2^a térmico</i>	<i>Ir^b térmico</i>	<i>Pd^c eletrolítico</i>
Massa / μg	10	100	1000
Queimas	1	500	>500
m_0 /pg	570	300	26
RSD %	2,0	1,4	0,12
LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,628	0,090	0,093

Com o sistema proposto de CVAAS, obteve-se uma massa característica de 26 pg (tabela 8), utilizando-se um volume de 1 mL de amostra em comparação com os encontrados na literatura, 1,5 mL para o caso de Ir térmico e, 50 mL trabalhando com o modificador de PdCl_2 térmico, evidenciando o desempenho do sistema proposto.

As tabelas 9 e 10 mostram os resultados para as amostras analisadas tanto de água, como de sedimentos, e também os resultados dos estudos de recuperação feitos em ambos casos, com a finalidade de avaliar o comportamento de concomitantes na análise, comprovando-se que nesses níveis as concentrações em que encontram-se os possíveis interferentes em águas e sedimentos de lagoas não apresentaram maiores problemas.

Tabela 9. Resultados para amostras de água utilizando o sistema de geração de vapor a frio.

Amostras	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação %
Água de chuva	N.D.*	102,9
Água potável	$2,09 \pm 0,04$	103,1
Água não potável	$11,25 \pm 0,02$	101,0

* não detectado, n = 3 (número de replicatas).

A amostra de água potável, para a qual foi encontrada uma concentração de $2,09 \mu\text{g L}^{-1}$ é classificada de acordo com a legislação brasileira como de classe 2. No entanto, para o caso da amostra de água não potável a concentração de mercúrio encontrada foi de $11,25 \mu\text{g L}^{-1}$, valor que ultrapassa os limites permissíveis pela legislação do Brasil.

Estas amostras são parte de um programa inter-laboratorial, no qual participam 80 laboratórios, de vários países.

No Brasil a concentração limite de mercúrio das águas permitidas para o consumo humano é de no máximo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [45].

Tabela 10. Resultados para amostras de sedimentos de lagoas utilizando o sistema de geração de vapor a frio.

Amostras	Concentração ng g^{-1}	Recuperação %
S ₁	$1380 \pm 0,01$	95,0
S ₂	$1462 \pm 0,02$	103,1

n = 3 (número de replicatas)

A tabela 11 mostra uma comparação dos resultados obtidos, para amostras de sedimentos de lagoas S₁ e S₂, entre o método proposto e o disponível comercialmente para geração de vapor a frio. Estes resultados mostraram boa concordância.

Tabela 11. Comparação entre os resultados obtidos para amostras de sedimentos de lagoas utilizando o método proposto e o comercial.

Amostras	Método proposto (CVAAS) ng g^{-1}	Sistema comercial (CVAAS) ng g^{-1}
S ₁	$1380 \pm 0,01$	$1387 \pm 0,08$
S ₂	$1462 \pm 0,02$	$1232 \pm 0,01$

n = 3 (número de replicatas)

5. CONCLUSÕES

O sistema de modificação eletroquímico em fluxo contínuo é simples e de fácil operação, favorecendo a deposição constante da espécie eletroativa e, permitindo uma deposição homogênea na superfície interna do tubo de grafite, do paládio em forma seletiva. Desta forma impediu a formação de espécies secundárias como o gás de hidrogênio que poderia remover o filme.

Em relação a modificação térmica, a modificação eletroquímica permitiu o recobrimento completo da superfície interna do tubo de grafite, condição importante para pré-concentração de mercúrio formado em sistema de geração de vapor a frio.

A estabilização de mercúrio como amálgama é o procedimento mais efetivo encontrado até agora, porque é retido até 250 °C sem perdas do analito e, com uma boa diminuição da radiação do fundo, no caso de introdução direta da amostra a partir de soluções aquosas.

O sistema de geração de vapor a frio proposto é robusto e de fácil fabricação, não apresentando problemas ao longo da análise. Por outro lado, o sistema evita a intercontaminação entre amostras e permite baixo consumo de reagentes e de amostras.

A geração do vapor de mercúrio a partir da redução com borohidreto de sódio e pré-concentração direta no tubo de grafite modificado eletroliticamente com paládio, permitiu alcançar limites de detecção da ordem de 93 ng L⁻¹ (1 mL). Enquanto ETAAS, e a modificação térmica com Pd atingiu até 6 µg L⁻¹ (25 µL).

6. Referências Bibliográficas

1. Doidge P.; Sturman B., *J. Anal. At. Spectrom.* **4** (1989) 251.
2. Goyer R.A.; Klaassen C. D.; Waalkes M. P., *Metal Toxicology*, Academic Press, INC. , San Diego, California, 1995.
3. Hanna C. P.; Haigh P. E.; Tyson J. F., *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 585.
4. Matousek J. P., *Talanta* **40** (1993) 1829.
5. Bulska E.; Kandler W.; Hulanicki A., *Spectrochim. Acta* **51B** (1996) 1263.
6. Welz B.; Schlemmer G.; Mudakavi J. R., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 499.
7. Welz, B.; Sperling, M.; Atomic absorption Spectrometry - Third, Completely Revised Edition, Wiley - VCH, Weinheim, Alemenha, **1999**.
8. Welz, B.; Schelemmer, G.; Mudakavi, J.R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (8) (1992) 1257.
9. Moreira, F.R.; Pivetta, F.; *At. Spectrosc.* **19** (3) (1998) 137.
10. Batley, G.E.; Matousek, J.P.; *Anal. Chem.*, **49** (13) (1977) 2031.
11. Bermejo-Barrera P.; Moreda-Piñeiro J., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 317.
12. Lima E. C.; Krug F. J.; Jackson K. W., *Spectrochim. Acta* **53B** (1998) 1791.
13. Murphy, J.; Schlemmer, G.; Shuttler, I.L.; Jones, P.; Hill, S.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1593.
14. Volynsky A. B., *Spectrochim. Acta* **52B** (1997) 1293.
15. Becerra J.; González U.; Gras N. T.; Reyes O.; Salud S., *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 535.
16. El-Defrawy M. M., *Analisis* **21** (1993) 91.

17. Grobowski Z., *At. Spectrosc.* **6** (1985) 91.
18. Guo T.; Baasner J., *Anal. Chim. Acta* **278** (1993) 189.
19. Haase O.; Klarel M.; Krengel-Rothensee K.; Broekaert J., *Analyst* **123** (1998) 1219.
20. Intosh S. Mc., *At. Spectrosc.* **14** (1993) 47.
21. Kumar S. J., *At. Spectrosc.* **18** (1997) 166.
22. Lee S. H.; Jung K. H.; Lee D. S., *Talanta* **36** (1989) 999.
23. Liang-Bloom L. N., *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 591.
24. Lima E. C.; Krug F. J.; Ferreira A. T.; Barbosa F., *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 269.
25. Lyndon A. E.; Roberts D. J., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 1063.
26. Murphy J., *At. Absorption Newsletter* **14** (1975) 151.
27. Siemer D. D.; Hageman L., *Anal. Chem.* **52** (1980) 105.
28. Wolfgang F.; Baxter D.; Dyvik G.; Dybdahl B., *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 769.
29. Xiu P. Y., *Anal. Chim. Acta* **272** (1993) 105.
30. Zhanga De-qiang; Yanga Li-li; Suna Han-wen, *Anal. Chim. Acta*, **395** (1999) 173.
31. Bulska E.; Pyrzyńska K., *Spectrochim. Acta* **52B** (1997) 1283.
32. Bulska E.; Liebert-Ilkowska K.; Hulanicki A., *Spectrochim. Acta* **53B** (1998) 1057.
33. Hinds M. W., *Spectrochim. Acta* **53B** (1998) 1063.
34. Hladký Z.; Ríšová J.; Fišera M., *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 691.
35. Magalhães C.; Krug F. J.; Fostier A. H.; Berndt H., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 1231.
36. Havezov I.; Detcheva A.; Rendl J., *Mikrochim. Acta* **119** (1995) 147.
37. Bulska E.; Jedral W., *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 49.

38. Shuttler L.; Feuerstein M.; Schlemmer G., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 1299.
39. Pedrotti, J.J.; Agnes, L.; Gutz, I.G.R.; *Electroanalysis* **8** (7) (1996) 673.
40. Shiowatana, J.; Matousek, J.P.; *Talanta* **38** (4) (1991) 375.
41. Frech W.; Baxter D. C.; Dyvik G.; Dybdahl B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 769-775.
42. Neto J. A. G.; Zara L. F.; Rocha J. C.; Santos A.; Dakuzaku C. S.; Nóbrega J. A.; *Talanta* **51** (2000) 587-594.
43. Bihan A. L.; Cabone J. Y.; *Talanta* **37** (2) (1990) 1119-1122.
44. Mesquita M. R.; Maretti S. B. M.; Jardim W.F.; *Química Nova* **23** (4) (2000) 487-495.
45. Legislação Federal CONAMA N° 20, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 18 junho de 1986.
46. Santos, J. S. Retenção de Metais nos Sedimentos de Reservatórios Hídricos da Bacia do Rio Gavião no Sudoeste da Bahia, São Paulo, Instituto de Química USP, 2001. Tese de doutorado.