



RODRIGO MORETTO GALAZZI

**EMPREGO DA TÉCNICA MF-HG-AAS NA DETERMINAÇÃO DE ESTANHO:
ANÁLISE DE PARÂMETROS ANALÍTICOS E MORFOLÓGICOS DO ATOMIZADOR
METÁLICO**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RODRIGO MORETTO GALAZZI

**EMPREGO DA TÉCNICA MF-HG-AAS NA DETERMINAÇÃO DE ESTANHO:
ANÁLISE DE PARÂMETROS ANALÍTICOS E MORFOLÓGICOS DO ATOMIZADOR
METÁLICO**

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO AURÉLIO ZEZZI ARRUDA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR RODRIGO MORETTO GALAZZI E ORIENTADA PELO PROF.DR. MARCO AURÉLIO ZEZZI
ARRUDA.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

G131e Galazzi, Rodrigo Moretto (1988-).
Emprego da técnica MF-HG-AAS na determinação de estanho: análise de parâmetros analíticos e morfológicos do atomizador metálico / Rodrigo Moretto Galazzi. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Geração de hidretos. 2. Estanho. 3. Atomizador metálico. I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Employment of a metallic furnace hydride generation atomic absorption spectrometry (MF-HG-AAS) method for tin determination: analytical and morphological parameters analysis of metallic atomizer

Palavras-chave em inglês:

Hydride generation

Tin

Metallic furnace

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Marco Aurélio Zezzi Arruda [Orientador]

Nivaldo Baccan

Maria das Graças Andrade Korn

Data de defesa: 20/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

“Quanto maior a dificuldade, tanto maior o mérito em superá-la.”

Henry Ward Beecher

“O caráter pode se manifestar nos grandes momentos, mas ele é formado nos pequenos.”

Phillips Brooks

“É preciso viver, não apenas existir.”

Plutarco

“Sonha e serás livre de espírito...luta e serás livre na vida.”

Che Guevara

“Tudo o que sua mão encontrar para fazer, faça-o com todo o seu coração.”

Jesus Cristo

Dedico essa dissertação aos meus pais, Umberto e Rosângela, por me incentivarem nas minhas escolhas e sempre me proporcionarem uma educação de qualidade.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por sempre me direcionar os melhores caminhos, me dar forças e perseverança para concluir essa e outras jornadas.

Gostaria de agradecer aos meus pais por nunca medirem esforços para me ajudar, seja financeiramente ou, principalmente, me apoiando, me dando forças e me tranquilizando com palavras de conforto nos momentos difíceis.

Ao meu irmão, por sempre estar ao meu lado e proporcionar bons momentos nas vezes em que estivemos juntos e por sempre estar ao meu lado. Um amigo de todas as horas!

À minha namorada Priscilla pelo amor, companheirismo, por sempre estar comigo nos bons e maus momentos, pela compreensão em diversas vezes e por ser o meu porto seguro.

Aos amigos de sempre Guilherme Lovatti (e família), Felipe Força, Luiza Daher (e família), Kamila e Luana Seidel, enfim, todos os amigos do CSJ, Daniel e Lorenza (e famílias), Hélio e Lumena, Marina, Reginaldo, Sabrina, Aline Starling e Rodrigo Marchesi pela torcida e pelos bons momentos de conversa e descontração fundamentais em minha vida. Vocês são essenciais na minha vida!!!

Aos amigos do GEPAM Alessandra Sussulini, Alessandra Vieira, Profa. Anne, Bruna, Cícero, Daiane, Elidiane, Eraldo, Fabiana, Giovana, Gustavo, Heloisa, Herbert e família, Ivanilce, Javier e Monica, Katherine, Kelly, Lidiane, Marcelo, Michele, Monica Alejandra, Nádia, Odilon, Paola, Sarah e Silvana pelo bom convívio e disposição em ajudar sempre que necessário. Foi muito bom estar esse tempo com vocês.

À todos os meus familiares, avós, tios, primos, seja do ES ou do RJ, pela torcida e por sempre me proporcionarem momentos de tranquilidade e alegria.

À todos os familiares de Priscilla pela torcida e por sempre me acolherem com alegria fazendo realmente me sentir parte da família.

Às novas amizades que pude fazer em Campinas Adilson, Benedito, Bruno Quirino, Laiane, Luciana, Mariana, Monica, Thiago pelos momentos agradáveis durante essa estadia por aqui.

À toda família UNIMAR F.C. pelas agradáveis tardes de sábado com os jogos e a resenha depois dos jogos.

Ao Professor Marco Aurélio Zezzi Arruda pela oportunidade, orientação e auxílio na resolução de diversas questões que contribuíram imensamente com essa etapa concluída.

Aos Professores Araceli e Joselito Nardy pela orientação e por ajudarem na minha formação durante a graduação.

Ao Daniel e Fabiana pelas análises de Microscopia, pela disponibilidade, compreensão e atenção.

Ao IQ-Unicamp pela excelente infraestrutura oferecida, bem como aos professores pelos ensinamentos transmitidos.

À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que rezaram e torceram sempre por mim, essa vitória também é de todos vocês.

Muito obrigado!!!

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Rodrigo Moretto Galazzi
Brasileiro, Natural de Vitória – ES, 20/10/2012.
e-mail: rodrigo_galazzi@hotmail.com

Formação Acadêmica

03/2011 – 02/2013 Mestrado em Química Analítica
Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas
– SP, Brasil.
04/2007 – 01/2011 Licenciatura Plena em Química
Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Vitória – ES,
Brasil.

Produção Científica **Artigos Publicados**

Ribeiro, A. V. F. N.; Belisário, M.; Galazzi, R. M.; Balthazar, D. C.; Pereira, M. G.;
Ribeiro, J. N. “*Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous
media*”, **Electronic Journal of Biotechnology**, 2011, 14, 1-8.

Belisário, M.; Galazzi, R. M.; Pereira, M. G.; Ribeiro, A. V. F. N.; Ribeiro, J. N. “*Emprego
do bagaço de cana de açúcar descartado por usinas de álcool como agente removedor
de paracetamol em meio aquoso sob agitação*”, **Analytica**, 2011, 50, 54-61.

Belisário, M.; Borges, P. S.; Galazzi, R. M.; Del Piero, P. B.; Zorzal, P. B.; Ribeiro, A. V.
F. N.; Ribeiro, J. N. “*O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes
contaminados com fármacos poluentes*”, **InterScience Place**, 2009, 10, 1-13.

Trabalhos Apresentados em Eventos

Galazzi, R. M.; Arruda, M. A. Z. **“Optimization of a metallic furnace hydride generation atomic absorption spectrometry (MF-HG-AAS) method for tin determination in biological samples”**. In: 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, **2012**, Foz do Iguaçu, PR.

Galazzi, R. M.; Del Piero, P. B.; Balthazar, D. C.; Belisário, M.; Ribeiro, J. N.; Ribeiro, A. V. F. N. **“Emprego da esponja natural como bioadsorvente para a remoção de paracetamol em águas”**. In: 2^o Encontro Nacional de Tecnologia Química - ENTEQUI, **2009**, Salvador, BA.

Galazzi, R. M.; Dalfior, B. M.; Gonçalves, G. S.; Balthazar, D. C.; Belisário, M.; Ribeiro, A. V. F. N.; Ribeiro, J. N. **“Utilização do mesocarpo de coco como bioadsorvente na remoção de paracetamol de águas de abastecimento”**. In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, **2010**, Viçosa, MG.

Resumo

Emprego da técnica MF-HG-AAS na determinação de estanho: análise de parâmetros analíticos e morfológicos do atomizador metálico

Autor: Rodrigo Moretto Galazzi

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Nessa dissertação, otimizou-se um método para a determinação de estanho (Sn) em amostras biológicas empregando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos e Forno Metálico (MF-HG-AAS, do inglês *Metallic Furnace Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*).

Foram avaliadas algumas variáveis químicas como o tipo e concentração do carregador/diluyente da solução padrão, concentração do redutor tetraidridoborato (-1) de sódio (THB) e concentração de hidróxido de sódio, bem como variáveis físicas do sistema dentre elas a vazão de carregador, proporção de acetileno:ar na chama, volume de solução injetado, vazão de argônio como gás de arraste, vazão de água no nebulizador e área total de furos no tubo metálico Inconel600®.

Foi realizado um estudo do efeito de memória observado em condições de chama oxidante nas vazões de 1,5:9; 1,4:9; 1,3:9; 1,4:10; 1,4:8 e 1,5:11 L min⁻¹ de acetileno:ar, respectivamente. Em todas essas proporções de chama diferentes da otimizada (1,5:10 L min⁻¹ acetileno:ar) há efeito de memória, o que é extremamente indesejável.

Após a otimização do sistema, foram realizados testes de exatidão e precisão do mesmo com os materiais PACS-2 (sedimento) e SRM 1643e (amostra de água) em que, em ambos, foi possível recuperar o Sn adicionado obtendo limites de detecção (LD) de 7,1 µg kg⁻¹ e 7,6 µg L⁻¹, respectivamente.

Um estudo com concomitantes foi realizado para avaliar se algum dos elementos em questão poderia interferir na determinação do Sn. Foram estudados como possíveis concomitantes o cobre, chumbo e zinco em três níveis diferentes.

Somente o cobre, nas razões de 1:10 e 1:20 (Sn:concomitante), interferiu na detecção de Sn.

Por fim, a morfologia do atomizador foi avaliada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). Mesmo após a realização de todos os experimentos envolvendo a otimização do sistema e análise das amostras, os principais constituintes do tubo metálico Inconel600® (ferro, níquel e cromo) permaneceram homogeneamente distribuídos, indicando que esses metais podem não participar da rota de atomização do Sn. Além disso, houve formação de óxidos no atomizador que, juntamente com o uso de uma chama oxidante, sugerem uma rota de atomização do Sn via formação de óxidos.

Considerando os LD, bem como a exatidão e precisão por meio da recuperação de Sn obtida nas amostras, constata-se a potencialidade da MF-HG-AAS frente a outras técnicas empregadas na determinação de Sn.

Abstract

Employment of a MF-HG-AAS technique for tin determination: analytical and morphological parameters analysis of metallic atomizer

Author: Rodrigo Moretto Galazzi

Adviser: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

In this work, a Metallic Furnace Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (MF-HG-AAS) was optimized for tin (Sn) determination in biological samples.

Chemical variables, such as the type and carrier concentration, the sodium tetrahydrideborate (-1) (THB), and the sodium hydroxide concentration, as well as physical variables, such as carrier flow-rate, ratio of acetylene and air in the flame, injection volume, argon flow-rate as carrier of stannane, water flow-rate in nebulizer and total hole area of a Inconel600® metallic furnace were evaluated.

A study of a memory effect observed in oxidant flame conditions such as 1.5:9; 1.4:9; 1.3:9; 1.4:10; 1.4:8 e 1.5:11 L min⁻¹ of acetylene:air, respectively, was realized. In any other flame flow-rate, which the optimized flame ratio (1.5:10 L min⁻¹ acetylene:air) was observed a memory effect, which is very undesirable.

After optimizing of the system, test of accuracy and precision were realized with the PACS-2 (sediment) and SRM 1643e (water sample) materials wherein, in both, a recovery of the Sn added to the samples was possible with limits of detection (LOD) as 7,1 µg kg⁻¹ and 7,6 µg L⁻¹, respectively.

A concomitant study was carried out for checking the interferences in the Sn determination. Copper, lead and zinc at three different levels were studied as possible concomitants. Only copper, at 1:10 and 1:20 (Sn:concomitant) ratios interfered in the determination of Sn.

Finally, the morphology of the atomizer employed was evaluated through Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. Even after carrying out all experiments involved in the optimization of the system and in the sample analysis, the main

constituents of Inconel600® metallic furnace (iron, nickel and chromium) remained homogeneously distributed, indicating which these elements may not participate of the Sn atomization route. Moreover, the oxide formation in the atomizer was detected, which, together with an oxidant flame used, suggests the Sn atomization route via oxides formation.

Considering the LOD, as well the accuracy and precision through the Sn recovery in the samples, the MF-HG-AAS potentially is well pointed out when it is compared to other techniques employed for Sn determination.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....	xviii
LISTA DE TABELAS.....	xx
LISTA DE FIGURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Ocorrência de Sn no meio ambiente.....	4
2.2 Toxicologia do Sn.....	5
2.3 A técnica de HG-AAS.....	5
2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	8
3 OBJETIVOS.....	10
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	11
4.1 Materiais/Equipamentos.....	11
4.2 Reagentes.....	12
4.3 Sistema proposto.....	12
4.4 Testes preliminares.....	13
4.5 Desenvolvimento do trabalho.....	14
4.6 Avaliação dos concomitantes.....	14
4.7 Testes de exatidão e precisão do método.....	15
4.8 Avaliação da superfície do atomizador por SEM.....	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
5.1 Testes iniciais.....	18
5.2 Variáveis químicas.....	27
5.2.1 Tipo e concentração do carregador/diluyente da amostra.....	27
5.2.2 Influência da concentração de NaOH.....	30
5.2.3 Influência da concentração de THB.....	32
5.3 Variáveis físicas.....	33
5.3.1 Influência da vazão de carregador.....	33
5.3.2 Influência da proporção acetileno:ar na chama.....	34

5.3.3 Influência do volume injetado.....	36
5.3.4 Influência do gás de arraste.....	38
5.3.5 Influência do comprimento da bobina de reação.....	40
5.3.6 Influência da vazão de água deionizada no nebulizador.....	41
5.3.7 Influência da área total dos furos no atomizador metálico.....	43
5.3.8 Teste do efeito de memória para a condição 1:9 acetileno:ar.....	44
5.3.9 Teste com volume de THB.....	46
5.4 Condições otimizadas.....	47
5.5 Avaliação dos concomitantes.....	48
5.6 Testes de exatidão e precisão.....	50
5.7 Avaliação da morfologia do atomizador por SEM.....	54
6 CONCLUSÕES.....	59
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
ANEXO I – Carta de certificação do material PACS-2 - Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents - NRC – CNRC.....	67
ANEXO II – Carta de certificação do material SRM 1643e – Trace Element in Water.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

Abreviatura ou acrônimo	Significado
A s	Absorbância integrada
BP	Bomba peristáltica
BR	Bobina de reação
ca.	Cerca de, abreviação da palavra em latim <i>circa</i>
COE	Compostos organoestânicos
d.i.	Diâmetro interno
DBE	Dibutilestanho
DME	Dimetilestanho
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodos, do inglês <i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FIA	Análise por injeção em fluxo, do inglês <i>Flow Injection Analysis</i>
GF	Forno de grafite, do inglês <i>Graphite furnace</i>
HG	Geração de hidretos, do inglês <i>Hydride Generation</i>
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos, do inglês <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>

ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
ME	Metilestanho
MF	Forno metálico, do inglês <i>Metallic Furnace</i>
MF-HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos e forno metálico, do inglês <i>Metallic Furnace Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>
Mg(NO ₃) ₂	Nitrato de magnésio
QTA	Tubo de quartzo, do inglês <i>Quartz tube atomizer</i>
Rh	Ródio
Sc	Escândio
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>
SGL	Separador gás-líquido
Sn	Estanho
Sn (II)	Estanho inorgânico no estado de oxidação 2+
Sn (IV)	Estanho inorgânico no estado de oxidação 4+
SnH ₄	Estanano
SnO ₂	Cassiterita ou dióxido de estanho
TBE	Tributilestanho
THB	Tetraidridoborato (-1) de sódio
TME	Trimetilestanho
Zr	Zircônio

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Variáveis estudadas para a determinação de Sn.....	15
Tabela 2: Programa utilizado para a decomposição das amostras.....	16
Tabela 3: Condições empregadas para a obtenção das imagens do atomizador metálico.....	17
Tabela 4: Influência da natureza do carregador na formação do estanano. Condições empregadas: solução de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	27
Tabela 5: Variáveis otimizadas para a determinação de Sn pelo sistema MF-HG-AAS.....	48
Tabela 6: Avaliação dos concomitantes na determinação de Sn por MF-HG-AAS.....	49
Tabela 7: Figuras de mérito do método para o sedimento.....	51
Tabela 8: Figuras de mérito do método para a amostra de água.....	52
Tabela 9: Recuperação de Sn para as amostras.....	53
Tabela 10: Comparação dos limites da técnica MF-HG-AAS com outras técnicas para a determinação de estanho.....	54

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Esquema do sistema de injeção em fluxo. [BP] Bomba peristáltica; [I] Injetor Comutador; [x] Ponto de confluência; [BR] Bobina de reação; [SGL] Separador gás-líquido; Capilar cerâmico e forno metálico (FM); [C] Solução carreadora; [S] Solução padrão ou amostra; [R] redutor THB; [D] Descarte. (A) Sistema na posição de preenchimento das alças L ₁ (amostra) e L ₂ (THB). (B) Sistema na posição de injeção.....	12
Figura 2: Seções cortadas do tubo de liga Inconel600® usado como atomizador.....	17
Figura 3: (A) Perfil do sinal com atomizador sem furo; (B) Perfil do sinal com atomizador com 19 mm ² de área total de furos. Condições empregadas: solução de Sn à 1,0 mg L ⁻¹ , HCl 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	19
Figura 4: (A) Perfil do sinal com HCl 0,20 mol L ⁻¹ como carregador; (B) Perfil do sinal com ar carregador. Condições empregadas: solução de Sn à 1,0 mg L ⁻¹ em HCl 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	21
Figura 5: (A) Curva de calibração com HCl 0,2 mol L ⁻¹ carregador; (B) Curva de calibração com ar carregador. Condições empregadas: soluções padrão de Sn em HCl 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	22
Figura 6: (A) Perfil do sinal com 250 µL de volume injetado. (B) Perfil do sinal com 1000 µL de volume injetado. Condições empregadas: ar carregador, solução de Sn à 1,0 mg L ⁻¹ em HCl 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	24

Figura 7: (A) Curva de calibração com 250 µL de volume injetado. (B) Curva de calibração com 1000 µL de volume injetado. Condições empregadas: ar carregador, soluções padrão de Sn em HCl 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	26
Figura 8: Gráfico comparativo do perfil analítico de cada carregador. — HCl 0,20 mol L ⁻¹ ; — HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ ; — ar. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	28
Figura 9: Curvas de calibração com diferentes carregadores. ● HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ ; ■ HCl 0,20 mol L ⁻¹ ; ▲ ar. A equação no gráfico pertence à curva de HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ carregador.....	29
Figura 10: Influência da concentração de ácido nítrico. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	30
Figura 11: Gráfico comparativo do perfil analítico entre as concentrações de — 0,10 mol L ⁻¹ e — 0,50 mol L ⁻¹ . Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹	31
Figura 12: Influência da concentração de NaOH. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹	31
Figura 13: Influência da concentração de THB. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	32
Figura 14: Influência da vazão do carregador. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	34

Figura 15: (A) Influência da vazão de acetileno. Vazão de ar fixa em 10 L min ⁻¹ . Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹ . (B) Influência da vazão de ar. Vazão de acetileno fixa em 1 L min ⁻¹ . Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	35
Figura 16: (A) Influência do volume de Sn e THB injetados no sistema. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹ . (B) Gráfico comparativo do perfil analítico entre os volumes injetados de  1000 µL,  1250 µL e  1500 mol L ⁻¹ . Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	37
Figura 17: Curva de calibração para 1000 µL de volume injetado. Condições empregadas: HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	38
Figura 18: Influência da vazão de argônio como gás de arraste. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	39
Figura 19: Curva de calibração para 300 mL min ⁻¹ de vazão de gás de arraste. Condições empregadas: HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	39
Figura 20: Influência do comprimento da bobina de reação. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L ⁻¹ , HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	40
Figura 21: Curva de calibração para 120 cm de bobina de reação. Condições empregadas: HNO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ , THB 0,20 mol L ⁻¹ , NaOH 0,10 mol L ⁻¹	41

Figura 22: Influência da vazão de água deionizada no nebulizador. Condições empregadas: solução de Sn 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	42
Figura 23: Curva de calibração para vazão de 1 mL min^{-1} de água no nebulizador. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	42
Figura 24: Otimização da área total de furos no atomizador. Condições empregadas: solução de Sn à 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	43
Figura 25: Curva de calibração com a proporção de 1:9 acetileno:ar na chama. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	44
Figura 26: Branco injetado após a leitura do último padrão da curva de calibração para a proporção de 1:9 de acetileno:ar na chama. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	45
Figura 27: Branco injetado após a leitura do último padrão da curva de calibração para a proporção de 1,5:10 de acetileno:ar na chama. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	46
Figura 28: Perfil analítico do sinal para um volume injetado de 1250 μL de THB. Condições empregadas: solução de Sn à 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1}	47
Figura 29: Curva de calibração nas condições otimizadas para o sedimento PACS-2.....	51
Figura 30: Curva de calibração nas condições otimizadas para a amostra de água 1643e.....	52

Figura 31: Imagem da superfície do atomizador metálico Inconel600® obtida através da técnica de SEM. Imagens correspondentes a um aumento de 1500 vezes.....	55
Figura 32: Imagem do atomizador novo de liga Inconel600® (A) e distribuição dos seus principais constituintes (Ni – B; Cr – C e Fe – D) obtidos por SEM. Aumento correspondente a 1500 vezes.....	56
Figura 33: Imagem e distribuição dos elementos para o atomizador de liga Inconel600® utilizado nas análises durante aproximadamente 150 horas de trabalho (A) e os constituintes da liga: B – O; C – Ni; D – Cr e E – Fe. Imagem com aumento de 1500 vezes.....	60

1 INTRODUÇÃO

Elementos químicos, tais como estanho (Sn), estão presentes no meio ambiente e são tóxicos para os humanos [1, 2]. Diferentes compostos orgânicos contendo Sn já foram, inclusive, detectados em ecossistemas aquáticos, como na China, por exemplo [3]. Esse metal é amplamente utilizado na indústria para diferentes finalidades devido principalmente ao seu baixo ponto de fusão, afinidade em formar ligas e resistência a corrosão e oxidação. Pode estar presente no meio ambiente proveniente de fonte natural ou antropogênica [1]. Com relação aos níveis de Sn total permitidos, a resolução CONAMA 430/2011 estabelece que a concentração máxima permitida é $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ para efluentes [4]. Para alimentos sólidos e bebidas, a concentração máxima de Sn permitida é 250 e 150 mg kg^{-1} , respectivamente [5-7].

O Sn apresenta diferentes níveis de toxicidade ao ambiente e ao homem. Na sua forma inorgânica, a sua toxicidade é relativamente baixa [1, 2]. Já na sua forma orgânica apresenta elevada toxicidade [1, 2, 8]. Nesse contexto, fazem-se necessárias metodologias para detectar e quantificar esse metal.

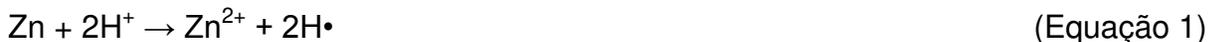
A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês, flame atomic absorption spectrometry) é a técnica analítica mais empregada para determinação elementar, devido à sua simplicidade, baixo custo operacional, robustez e boa seletividade [9].

Para a determinação de elementos, dentre eles o Sn, que são capazes de formar hidretos, a técnica de geração de hidretos (HG, do inglês, hydride generation) acoplada à espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês, atomic absorption spectrometry) é a mais indicada. Tal metodologia é uma alternativa vantajosa em termos analíticos, possuindo boa estabilidade e elevada sensibilidade, inclusive quando comparada ao sistema convencional de nebulização para injeção de amostra [10]. Além disso, a HG, proposta inicialmente em 1969 por Holak [11], pré-concentra e separa o analito da sua matriz e, acoplada à AAS (HG-AAS, do inglês, hydride generation atomic

absorption spectrometry), melhora o poder de detecção [10].

Alguns metais podem ser detectados e determinados pela técnica de HG devido à sua capacidade de gerar hidreto. Entretanto, o Sn, muito encontrado na forma de cassiterita (SnO_2), presente em sólidos e sedimentos, apresenta algumas dificuldades para ser determinado por esse método. Isso porque a cassiterita não se solubiliza facilmente e pode volatilizar na presença de certos ácidos. Para a solubilização completa da cassiterita é necessário realizar a fusão alcalina [12-14].

Os hidretos podem ser formados por meio do uso de diferentes redutores, dentre eles os metálicos, como, por exemplo, o zinco em meio ácido (Equação 1), ou o tetraidridoborato (1-) de sódio (THB) preparado em meio básico (Equação 2) [10, 15].



O resultado da reação entre o hidrogênio atômico e os íons do elemento é a formação do hidreto volátil (Equação 3) [10, 15].



Inicialmente, Holak utilizou como redutor o zinco metálico em meio ácido para gerar a arsina [11]. Entretanto, este sistema foi substituído progressivamente pelo redutor THB [15], que é, atualmente, o redutor mais empregado na HG, principalmente pela rápida formação do hidreto [10]. O emprego do THB como redutor foi proposto por Braman *et. al.* (1972) [16]. Porém, somente dois anos depois, em 1974, foi comprovado o aumento na sensibilidade com o uso de THB por meio de estudos realizados por Thompson e Thomerson [17].

Com relação aos atomizadores, os de quartzo (QTA, do inglês, quartz tube atomizer) e fornos de grafite (GF, do inglês, graphite furnace) são os mais empregados atualmente para atomizar hidretos por AAS [18]. Todavia, a técnica de HG apresenta algumas limitações quando se utiliza QTA, devido à baixa resistência e intolerância a interferentes observados nesse atomizador [19, 20].

Nesse sentido, alguns estudos envolvendo a utilização de atomizadores metálicos têm sido realizados [19, 21-24] a fim de se obter melhores características analíticas com relação à faixa linear, seletividade, sensibilidade, tolerância a interferentes e limite de detecção [23].

Entretanto, os estudos envolvendo atomizadores de forno metálico são relativamente recentes e nunca foram aplicados na determinação de Sn por HG-AAS. Há somente estudos envolvendo esse tipo de atomizador na determinação de outros elementos [19], assim como a utilização de outros atomizadores, que não o metálico, na determinação de Sn [25].

Sendo assim, este trabalho objetiva utilizar a técnica MF-HG-AAS, do inglês, metal furnace hydride generation atomic absorption spectrometry (acrônimo proposto pelo grupo onde será desenvolvida esta dissertação) em atomizador metálico para determinar Sn em amostras biológicas, bem como analisar parâmetros analíticos e morfológicos do atomizador.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ocorrência de Sn no meio ambiente

Ao longo dos anos os processos naturais e a atividade humana expuseram o meio ambiente a inúmeras substâncias tóxicas. Destacam-se, dentre elas, diversos metais como o Sn. Esse elemento, muito empregado na agricultura e como anticorrosivo, por exemplo, já foi detectado em diversas partes do mundo [26, 27].

Em estudos realizados por Schebek *et al.* (1991) foi verificada a presença de compostos organoestânicos (COE), entre eles metilestanho (ME), dimetilestanho (DME), monobutilestanho (MBE), dibutilestanho (DBE) e tributilestanho (TBE) em diferentes níveis na água e no sedimento de vários pontos do Rio Reno [28]. Em portos da Alexandria, no Egito, outros COE foram detectados em diferentes quantidades por Abd-Allah (1995) [29]. Em 2002, a presença de COE foi publicada por Díez *et al.* (2002), dentre eles o TBE na costa espanhola, na ordem de ng g^{-1} [30]. De acordo com o monitoramento realizado em um ecossistema aquático na China, por Gui-bin *et al.* (2001), constatou-se a presença de MBE, DBE e TBE em concentrações de ng L^{-1} [3]. Pesquisas recentes realizadas por Gao *et al.* (2009) apontaram a ocorrência de compostos orgânicos contendo Sn em água potável na região norte da China, na ordem de ng L^{-1} [31]. No Brasil, estudos mostraram a presença de, principalmente, MBE em amostras de sedimentos coletadas nas proximidades de Santos e São Vicente, ambas no estado de São Paulo [32].

Além desses locais no mundo em que há a ocorrência de COE, em outros países, como Alemanha [33], Canadá [27], Estados Unidos [27], Turquia [34], entre outros [27, 35], esses elementos também já foram detectados no meio ambiente.

Com a ocorrência desses elementos no meio ambiente, faz-se necessário o conhecimento dos efeitos adversos que estes podem causar aos humanos e animais.

2.2 Toxicologia do Sn

O Sn é um elemento que apresenta diferentes níveis de toxicidade que dependem da forma química em que ele se encontra no ecossistema, entre elas Sn (II) e Sn (IV), complexos inorgânicos e orgânicos e COE [2, 36].

Na sua forma inorgânica, para alguns autores, sua toxicidade é relativamente baixa [1, 2]. Todavia, outros autores afirmam que o Sn em sua forma inorgânica é essencialmente não tóxico [8, 37]. Apesar disso, o Sn inorgânico pode ser convertido na sua forma orgânica por meio da biometilação por ação de bactérias [1]. Em sua forma orgânica, o Sn apresenta elevada toxicidade [1, 2, 8, 35], que depende do número e natureza do grupo orgânico que está ligado ao Sn [35, 37]. No geral, a máxima atividade toxicológica para organismos é verificada para compostos tri-substituídos, de acordo com a regra R_nSnX_{4-n} [35]. Estudos realizados por Suzuki *et al.* (2008) confirmaram a presença de trimetilestanho (TME) em urina de humanos, e elucidaram o mecanismo de biotransformação tóxica causada pelo TME [38]. Pesquisas relacionadas à exposição de ratos a COE comprovaram os efeitos adversos, bem como alterações indesejadas na saúde [39, 40], sendo estes, inclusive, neurotóxicos [39]. Além disso, os COE são bioacumulativos, possuem resistência ambiental elevada e grande mobilidade, podendo atingir lençóis freáticos [26, 41].

2.3 A técnica de HG-AAS

Para determinar elementos em baixas concentrações são empregadas diversas técnicas, tais como FAAS, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês, inductively coupled plasma optical-emission spectrometry), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês, inductively coupled plasma mass spectrometry) [9], HG-AAS [10], entre

outras. Dentre elas, a FAAS é a mais utilizada por ser, principalmente, simples, possuir baixo custo operacional, robustez e boa seletividade [9].

A HG se baseia em uma reação entre a amostra que está acidificada e um agente redutor, gerando, assim, um hidreto volátil que chega até o atomizador. Tal fato, além de conferir uma maior sensibilidade, minimiza as interferências uma vez que o hidreto é separado da matriz que é líquida. Entretanto, mesmo assim, ainda há interferências observadas na HG [15]. As mais conhecidas são: **íon-íon**, em que há uma reação preferencial do analito com um íon da amostra ao invés do THB; **íon-produto**, em que o analito é capturado por espécies formadas pela reação entre o interferente e o THB; **produto-hidreto**, em que o hidreto do analito é capturado por espécies formadas pela reação entre o interferente e o THB; **íon-hidreto**, em que o hidreto gerado é vinculado ao interferente dissolvido e **depleção de THB**, em que o redutor é consumido preferencialmente pelo interferente [15].

Em termos de capacidade de gerar hidretos, o Sn apresenta algumas dificuldades consideráveis quando comparado a outros elementos, pois é encontrado principalmente na forma de SnO_2 que não se solubiliza facilmente, mesmo na presença de certos ácidos. Além disso, o Sn pode formar compostos voláteis na presença de alguns ácidos, havendo a perda do analito. No entanto, para promover a solubilização completa da cassiterita, para que não haja perda do Sn, com frequência se realiza a fusão alcalina [12-14].

Para atomizar hidretos por AAS os atomizadores mais utilizados são os QTA e GF [18]. Com o intuito de aumentar a reprodutibilidade e a sensibilidade, além de se utilizar o tetraidridroborato (1-) de sódio (THB) como agente redutor, tem-se empregado o QTA [18, 42]. Para diminuir a diluição pelo gás carreador é necessário que o hidreto formado seja transferido rapidamente para o atomizador, aumentando, assim, o sinal analítico [42]. A fim de minimizar esse problema, tem-se empregado a análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês, flow injection analysis), devido ao pequeno volume de amostra e a redução no tempo de contato entre os reagentes, que permite a redução dos efeitos dos concomitantes [9, 10]. Entretanto, o emprego do QTA confere a HG algumas limitações, devido à baixa resistência e interferentes observados nesse

atomizador [19, 20].

Com o exposto, diversos estudos envolvendo a utilização de atomizadores metálicos têm sido realizados [22, 23] a fim de se obter melhores características analíticas com relação à faixa linear, seletividade, sensibilidade, tolerância a interferentes e limite de detecção [23]. Dentre os atomizadores mais empregados, destaca-se o de liga de níquel, proposto por Gáspar e Berndt (2000) [43], com a técnica de spray térmico. Nesse sistema, a amostra líquida é introduzida por meio de um capilar cerâmico conectado ao atomizador. Há um aumento da pressão de vapor tanto na saída do capilar quanto no tubo, ocorrendo a formação de jatos pulsados na forma de gotas. O impacto dessas gotas contra a superfície oposta do tubo quente gera um spray térmico [44]. Com o mesmo propósito, estudos realizados por Figueiredo *et al.* (2007) [23] e Klassen *et al.* (2008) [19] utilizaram atomizador metálico (MF, do inglês *metallic furnace*), a fim de se melhorar as características analíticas da técnica de HG-AAS. Em ambos os trabalhos foram constatadas diversas vantagens no sistema, dentre elas a melhora na sensibilidade, seletividade, faixa linear e exatidão [19, 23]. Além disso, destacam-se o bom desempenho analítico, resistência, durabilidade e baixo custo do atomizador [19] motivando, assim, o emprego de tubos metálicos como atomizadores na técnica de HG-AAS para a determinação de diversas espécies.

Outra importante aplicação da técnica de HG-AAS é com relação ao estudo de especiação conforme relatado por Lehmann *et al.* (2013). Foi realizada uma extração assistida por radiação micro-onda usando água como solvente e condições brandas de análise, tais como baixa concentração de THB, pH tamponado em 4,5 e um sistema FIA com mistura da amostra com o THB por confluência. Nessas condições e empregando a técnica MF-HG-AAS, foi possível realizar a especiação de arsênio inorgânico em amostras biológicas [24].

2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês scanning electron microscopy) é uma técnica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, por meio de um microscópio eletrônico. As imagens de SEM tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra, o que pode fornecer informações importantes [45]. O primeiro microscópio ótico foi estabelecido por Abbé em 1873. Em 1848, Leyden fez uso da microscopia no estudo de células. Pasteur, em 1957, aplicou a microscopia em estudos com bactérias [45].

A fim de melhorar o microscópio em termos de resolução, surgiu a microscopia eletrônica proveniente da união das teorias de Louis de Broglie e Schrödinger com a teoria de Ruska e Knoll [45]. As duas primeiras teorias (de Broglie e Schrödinger) associam a natureza da onda com os elétrons e desenvolvimento dos mecanismos da onda. Já a teoria de Ruska e Knoll se baseia nas propriedades das lentes [45]. A imagem é formada ponto a ponto pela varredura de um feixe de elétrons sobre a amostra [46]. Esses equipamentos utilizam elétrons no lugar de luz para a formação da imagem, característica essa que os diferenciam dos microscópios óticos. Com isso, conferiu-se um ganho em resolução, com conseqüente aumento da visualização, podendo chegar a ordem de nanômetros [47]. O sinal detectado é mostrado em um monitor e a voltagem empregada pode variar de 1 a 40 kV. A fonte de elétrons em um SEM pode ser um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB_6). A utilização de LaB_6 proporciona um feixe 30 vezes mais brilhante do que o filamento de tungstênio [48, 49].

No ramo da química analítica, a SEM é muito empregada para estudar a morfologia das plataformas de grafite, como o relatado por Welz *et al.* [50]. Estudos realizados por Pereira-Filho *et al.* (2002) [51] investigaram a superfície da plataforma de L'vov por meio da técnica SEM, após o emprego de zircônio (Zr) como modificador químico permanente. Foram verificadas diferenças na morfologia de plataformas

tratadas com Zr das convencionalmente tratadas com $Mg(NO_3)_2$. Além disso, observou-se que as morfologias foram similares quando comparadas com as plataformas novas.

Flores *et al.* (2005) [52] verificaram o desempenho do modificador permanente de ródio (Rh) por meio da técnica de SEM, para a determinação de escândio (Sc) em suspensão de sedimento por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS, do inglês electrothermal atomic absorption spectrometry). Os autores perceberam que o modificador permanente Rh ficou incorporado na superfície da plataforma. Entretanto, sem o tratamento com este modificador, foi verificada corrosão em alguns pontos da superfície da plataforma de grafite, bem como efeito de memória.

À utilização da SEM para estudos morfológicos em atomizadores metálicos na técnica de HG-AAS é extremamente útil, uma vez que é possível avaliar a morfologia e a distribuição dos principais constituintes da superfície interna do atomizador [23]. Klassen (2007) [53] relatou grande alteração, bem como um desgaste na superfície interna do atomizador metálico após o uso deste na determinação de arsênio, bismuto e selênio por HG-AAS. Além disso, verificou-se pelas micrografias que houve a formação de nanotubos de carbono que foram catalisados por Ni e Fe presentes na liga metálica que compõe o tubo. Outro fato a se destacar, é o aumento no teor de oxigênio após as análises indicando que, para a atomização do hidreto de selênio, o ambiente oxidante é o mais favorável.

Fica evidenciado, portanto, que o emprego da SEM se torna importante para a visualização de possíveis alterações na superfície dos atomizadores empregados, bem como a distribuição, a deposição dos elementos químicos e as possíveis interações envolvidas com os atomizadores [23].

3 OBJETIVOS

- Empregar um forno metálico como atomizador na determinação de estanho pela técnica de geração de hidretos por espectrometria de absorção atômica.
- Avaliar os parâmetros analíticos do atomizador metálico.
- Avaliar os parâmetros morfológicos do atomizador metálico pela técnica de SEM.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais/Equipamentos

Os materiais/equipamentos utilizados são listados, a seguir:

- Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama marca Perkin Elmer (Norwalk, EUA), modelo Analyst 300, com um corretor de fundo de lâmpada de arco de deutério. Para a determinação do Sn foi empregada lâmpada de EDL ($\lambda = 286,3$ nm);
- Bomba peristáltica Ismatec (Glattbrugg, Suíça) equipada com tubos de Tygon de 1,8 a 3,2 mm de diâmetro interno e tubos de polipropileno de 0,7 mm de diâmetro interno empregados como linhas de transmissão;
- Atomizador metálico (Inconel600[®] - Camacan, São Paulo, Brasil) composto, principalmente, por ferro (entre 6-10 %), cromo (entre 14-16 %) e níquel (mínimo 72 %), capilar cerâmico (FRIATEC, Alemanha) de dimensões de 1 mm de diâmetro interno e comprimento de 10 cm.
- Forno de micro-onda (Provecto Analítica DGT 100 Plus) para o preparo das amostras.
- Microscópio Eletrônico de Varredura (Thermo Scientific – Noran System Six).
- Sistema de purificação de água Milli-Q da Millipore (Bedford, MA, EUA) modelo Direct-quantumTM EX;
- Injetor comutador e separador gás-líquido (SGL) feitos em acrílico.

4.2 Reagentes

- HNO_3 sub-destilado, HCl e H_2O_2 ;
- Solução padrão de Sn $1,000 \text{ mg g}^{-1}$ para AAS (Tec-Lab);
- Soluções padrão de Cu , Pb e Zn $1,000 \text{ mg g}^{-1}$ para AAS (Tec-Lab) usados como concomitantes;
- THB (Sigma – Aldrich) com 98,0% de pureza;
- NaOH (Sigma – Aldrich) com pureza $\geq 98\%$;
- Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

4.3 Sistema proposto para a geração de hidretos

Montou-se um sistema MF-HG-AAS com atomizador metálico. Este foi posicionado sobre o queimador de um equipamento de FAAS de maneira que o tubo metálico obstruísse o mínimo o feixe de luz. Em seguida, conectou-se, no atomizador, um capilar cerâmico para a introdução do hidreto proveniente do sistema FIA como na Figura 1.

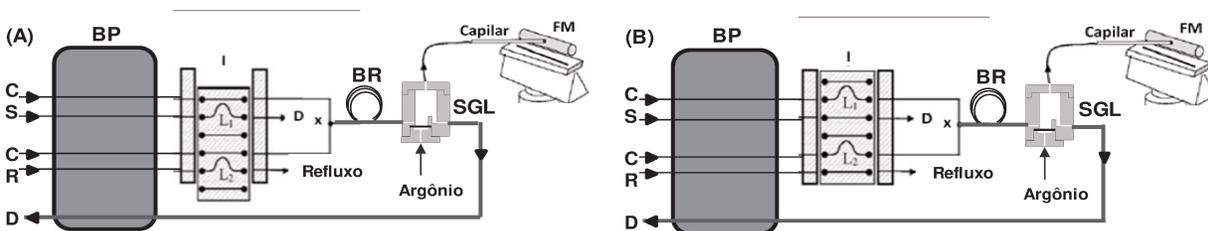


Figura 1: Esquema do sistema de injeção em fluxo. [BP] Bomba peristáltica; [I] Injetor Comutador; [x] Ponto de confluência; [BR] Bobina de reação; [SGL] Separador gás-líquido; Capilar cerâmico e forno metálico (FM); [C] Solução carreadora; [S] Solução padrão ou amostra; [R] reduzidor THB; [D] Descarte. (A) Sistema na posição de preenchimento das alças L_1 (amostra) e L_2 (THB). (B) Sistema na posição de injeção.

Nesse sistema, a amostra ou solução padrão acidificada e o redutor são succionados por uma bomba peristáltica. Este fluido preenche as alças L₁ e L₂. A amostra e redutor são injetados com o auxílio de um injetor-comutador e são misturados no ponto de confluência. Ocorre, então, a reação de formação do hidreto na bobina de reação que garante o tempo necessário para a sua formação. Em seguida, o hidreto, com o auxílio de um gás de arraste (argônio) é separado da fase líquida no separador gás-líquido de acrílico (SGL), sendo o hidreto forçado a passar pelo capilar cerâmico até o tubo metálico, que, em geral, contém seis furos com diferentes áreas na parte inferior para a entrada parcial da chama. O polipropileno foi empregado como material para a confecção, tanto das alças de amostragem, como da bobina de reação.

4.4 Testes preliminares

Mediante a falta de trabalhos envolvendo tubo metálico na determinação de Sn por AAS, foram realizados alguns testes preliminares a fim de se obter condições experimentais adequadas para o início das otimizações.

Inicialmente, alguns parâmetros do sistema foram avaliados, dentre eles o volume injetado de solução de Sn/redutor (250, 500 e 1000 µL), tipo do carregador/diluyente (ar, HCl e HNO₃) da solução de Sn, vazão de nebulização (3 e 6 mL min⁻¹), diferentes áreas de furações (sem furos e 19 mm² de área total de furos) no tubo metálico. Após todos esses experimentos, por meio da avaliação do perfil do sinal analítico, bem como curvas de calibração, foi possível obter condições experimentais adequadas para o início do estudo das variáveis químicas, neste caso, o tipo e a concentração do carregador/diluyente da solução. Após alguns testes, foram avaliados os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) do método sendo que ambos foram calculados conforme recomendação da IUPAC [54].

Os resultados foram obtidos avaliando os parâmetros analíticos e as figuras de mérito obtidas em cada situação. As medidas dos sinais de absorvância para cada

elemento foram baseadas em área de pico (absorbância integrada).

4.5 Desenvolvimento do trabalho

Iniciou-se o trabalho com o estudo das variáveis químicas do sistema. Após o término desses testes, avaliaram-se as variáveis físicas do sistema. A otimização das variáveis foi realizada em termos de absorbância integrada, bem como o perfil analítico do sinal para uma solução de Sn em uma concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. As variáveis estudadas podem ser vistas na Tabela 1.

4.6 Avaliação dos concomitantes

Após os testes envolvendo à otimização do sistema, foram avaliados diferentes elementos, a fim de verificar se há interferência desses na determinação do estanho pela técnica MF-HG-AAS nas condições otimizadas. Os elementos avaliados como possíveis concomitantes foram cobre, chumbo e zinco todos nas razões 1:1, 1:10 e 1:20 em relação a uma solução padrão de Sn $250 \mu\text{g L}^{-1}$, uma vez que essas proporções podem ser observadas em algumas amostras de sedimento e água, por exemplo.

Tabela 1: Variáveis estudadas para a determinação de Sn.

Variáveis estudadas	Faixa estudada	
	—	
Químicas	Tipo do carregador*	—
	Concentração do carregador, mol L ⁻¹	0,01 – 2,00
	Concentração de NaOH, mol L ⁻¹	0,01 – 1,00
	Concentração de THB, mol L ⁻¹	0,02 – 0,50
Físicas	Vazão de carregador, mL min ⁻¹	1 – 8
	Vazão de acetileno na chama, L min ⁻¹	1 – 4
	Vazão de ar na chama, L min ⁻¹	8 – 12
	Volume injetado, µL	250 – 1500
	Vazão de gás de arraste, mL min ⁻¹	50 – 350
	Comprimento da bobina de reação, cm	30 – 150
	Vazão de água no nebulizador, mL min ⁻¹	1 – 5
	Área total de furos no atomizador, mm ²	0 - 67

*Os tipos de carregador estudados foram HCl, HNO₃ e ar.

4.7 Testes de exatidão e precisão do método

Após o desenvolvimento do trabalho visando a otimização dos parâmetros químicos e físicos do sistema, bem como a avaliação dos concomitantes, foram realizados testes de exatidão e precisão do método, empregando os materiais de referência PACS-2 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents – National Research Council of Canada, NRC – CNRC) e NIST SRM 1643e (Trace Element in Water).

Foram realizados diversos procedimentos para o preparo das amostras com o auxílio de um forno de micro-ondas. Foram realizados, também, experimentos de adição e recuperação. Para isso, pesou-se aproximadamente 200 mg ($n = 3$) do material de referência em frascos de Teflon® e foram adicionados alíquotas de Sn em 3 níveis diferentes para que as concentrações finais fossem de 125, 250 e 375 $\mu\text{g L}^{-1}$. A amostra sem adição de nenhum padrão de Sn foi utilizada como branco ($n = 3$). Em seguida, foram adicionados 5 mL de HNO_3 subdestilado e 0,5 mL de H_2O_2 . Todas as amostras foram submetidas a um programa em um forno de micro-ondas. O programa empregado para a digestão das amostras pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Programa utilizado para a decomposição das amostras de sedimento.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)
1	3	200
2	5	400
3	5	600
4	20	700
5	2	80

Depois de esfriadas, as amostras foram filtradas, levadas até quase secura para a diminuição da acidez, avolumadas para 25 mL e o Sn foi determinado por MF-HG-AAS nas condições otimizadas.

Para a amostra de água, coletou-se uma alíquota de 2,5 mL ($n = 3$), adicionou-se Sn em 3 níveis diferentes para que as concentrações finais fossem de 125, 250 e 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ e avolumou-se para 10 mL. A amostra, sem adição de qualquer padrão de Sn foi utilizada como branco ($n = 3$).

4.8 Avaliação da superfície do atomizador por SEM

Por fim, após o término de todos os experimentos envolvendo as otimizações, exatidão e precisão para as amostras, e a avaliação dos concomitantes, empregou-se a técnica de SEM para avaliar se houve alguma alteração na superfície do forno metálico empregado neste trabalho, frente a um atomizador novo. Para isso, o forno metálico usado durante todos os experimentos foi cortado em três partes, conforme a Figura 2.

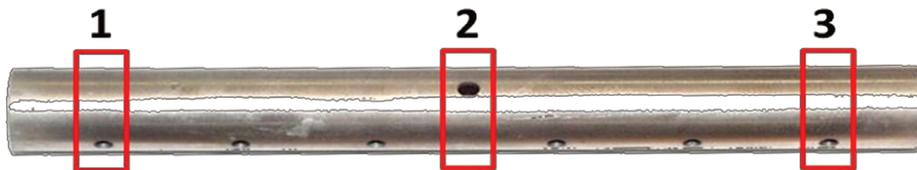


Figura 2: Seções cortadas do tubo de liga Inconel600® usado como atomizador.

Em seguida, em um suporte de carbono apropriado, o material foi fixado com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e foi levado ao Microscópio Eletrônico de Varredura para a obtenção das imagens da superfície, bem como a distribuição de alguns elementos no tubo metálico. As condições empregadas para esses experimentos podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições empregadas para a obtenção das imagens do atomizador metálico.

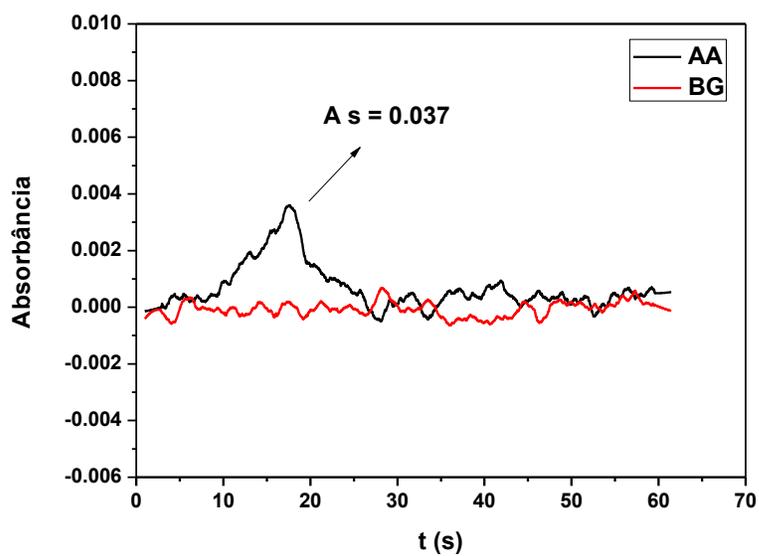
Parâmetros	Valores
Feixe de elétrons	20 kV
Resolução	512 X 384 pixels
Tempo de leitura	102 segundos
Tempo morto	27 segundos

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

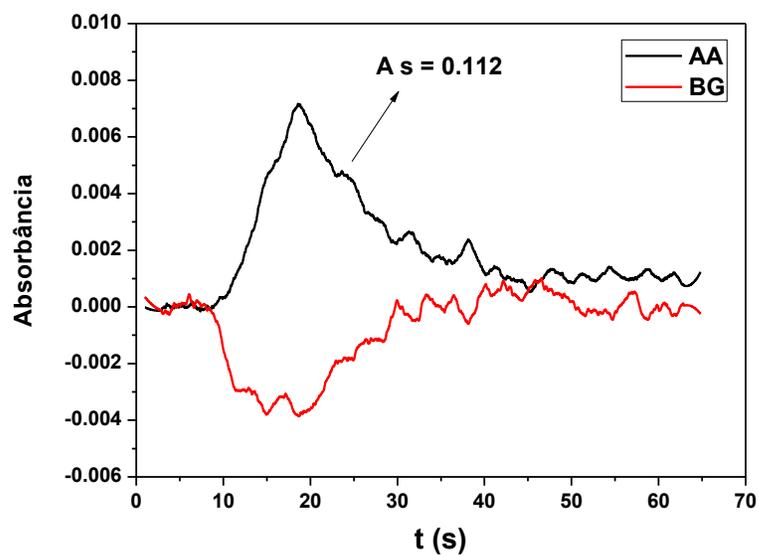
5.1 Testes iniciais

As condições físicas dos testes iniciais foram 500 μL de volume injetado, 219 mL min^{-1} de argônio como gás de arraste, 6 mL min^{-1} de vazão de H_2O no nebulizador, 4 mL min^{-1} de vazão de solução carregadora $\text{HCl } 0,20 \text{ mol L}^{-1}$, 30 cm de bobina de reação, proporção de 1,5:10 de acetileno-ar na chama, capilar de 1 mm de diâmetro interno (d.i.) e atomizador Inconel600[®].

O primeiro teste realizado envolveu a área total de furos no tubo metálico. Os experimentos foram realizados com um tubo sem perfuração e outro com área total de furos de 19 mm^2 . De acordo com os resultados (Figura 3), nota-se um maior valor de absorvância integrada (área do pico por segundo) para o tubo metálico com furação de 19 mm^2 , além de um melhor perfil do sinal analítico. Pode-se afirmar que a entrada e consequente combustão do acetileno, proveniente da chama através dos furos no tubo metálico, favoreceu a decomposição do estanano (SnH_4). A influência de diferentes áreas totais de furos no atomizador na geração de hidreto será discutida futuramente quando, de fato, esse parâmetro for avaliado e outras áreas totais de furos no atomizador forem estudadas.



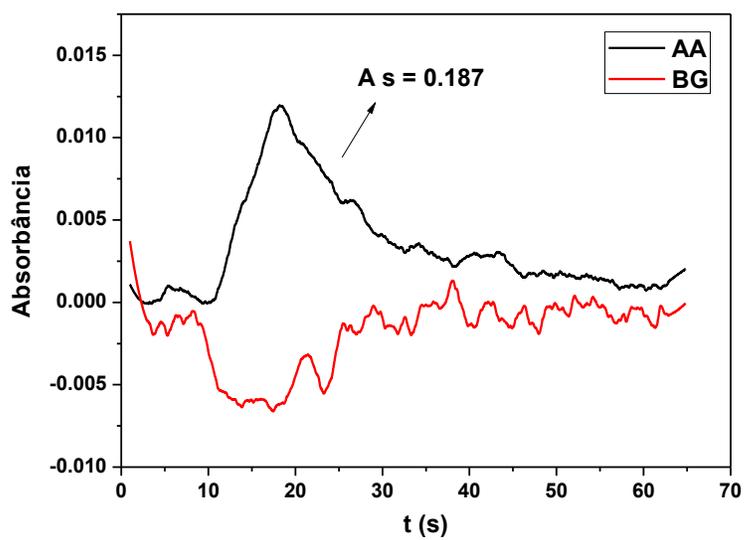
(A)



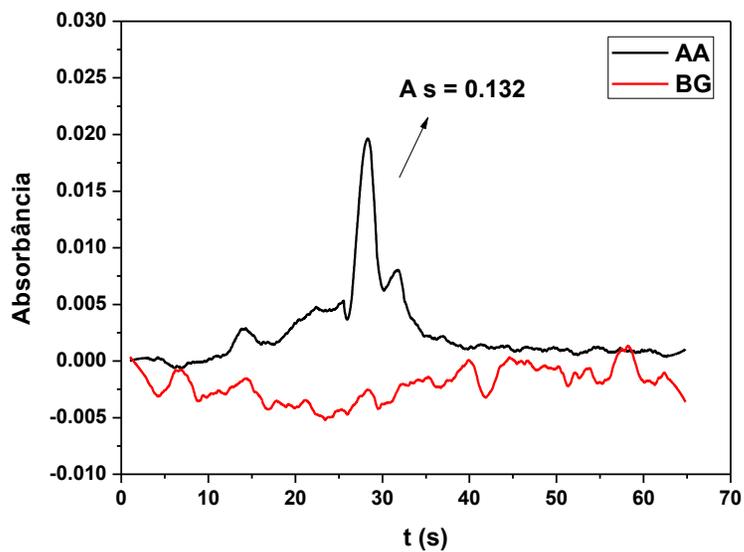
(B)

Figura 3: (A) Perfil do sinal com atomizador sem furo; (B) Perfil do sinal com atomizador com 19 mm² de área total de furos. Condições empregadas: solução de Sn à 1,0 mg L⁻¹, HCl 0,20 mol L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

Em seguida, foram realizados alguns testes envolvendo HCl 0,20 mol L⁻¹ como carregador/diluyente da solução de Sn (Figura 4A) e empregando ar como carregador (Figura 4B). As condições físicas foram as mesmas empregadas anteriormente, com exceção do tubo metálico que, passou a ter 19 mm² de área total de furos, bem como a vazão de nebulização, que foi alterada para 3 mL min⁻¹. Pode-se observar que o HCl 0,20 mol L⁻¹ (Figura 4A) apresentou maior absorvância integrada, bem como um melhor perfil de sinal quando comparado com o ar como carregador da solução de Sn. Além disso, a diminuição da vazão de nebulização de água aumentou a absorvância integrada em comparação à vazão de 6 mL min⁻¹ (Figura 3B).



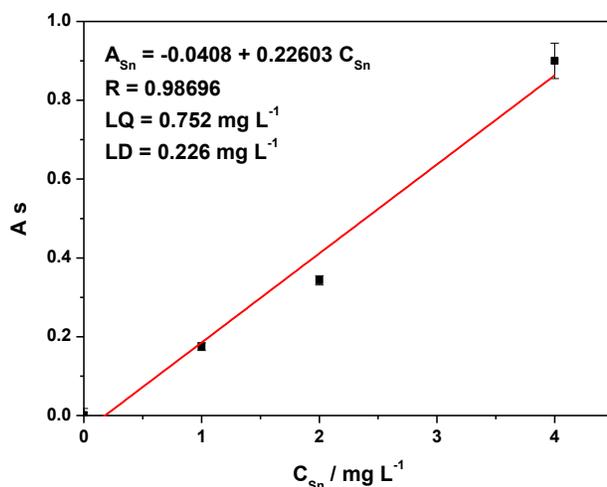
(A)



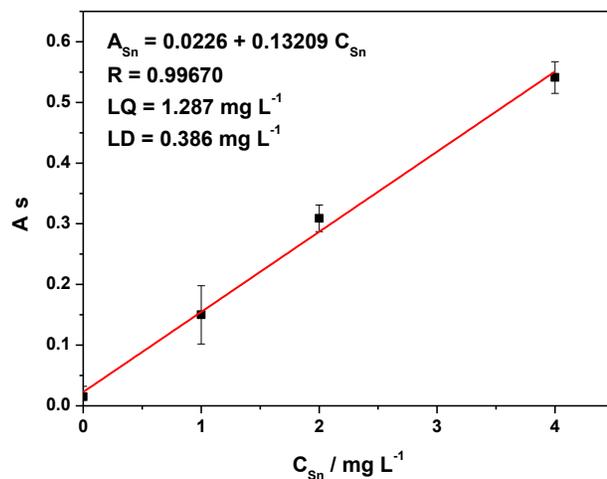
(B)

Figura 4: (A) Perfil do sinal com HCl 0,20 mol L⁻¹ como carregador; (B) Perfil do sinal com ar carregador. Condições empregadas: solução de Sn à 1,0 mg L⁻¹ em HCl 0,20 mol L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

Para avaliar os LQ e LD do método, foi obtida uma curva de calibração para cada carregador (Figura 5). Analisando as curvas, nota-se que foram obtidos menores LQ e LD para o HCl. Entretanto, o experimento utilizando ar como carregador apresentou uma melhor regressão linear quando comparado com o HCl.



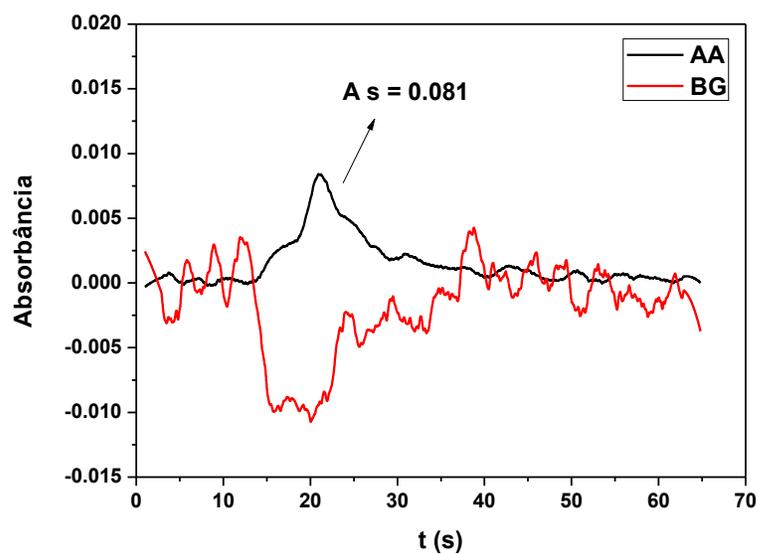
(A)



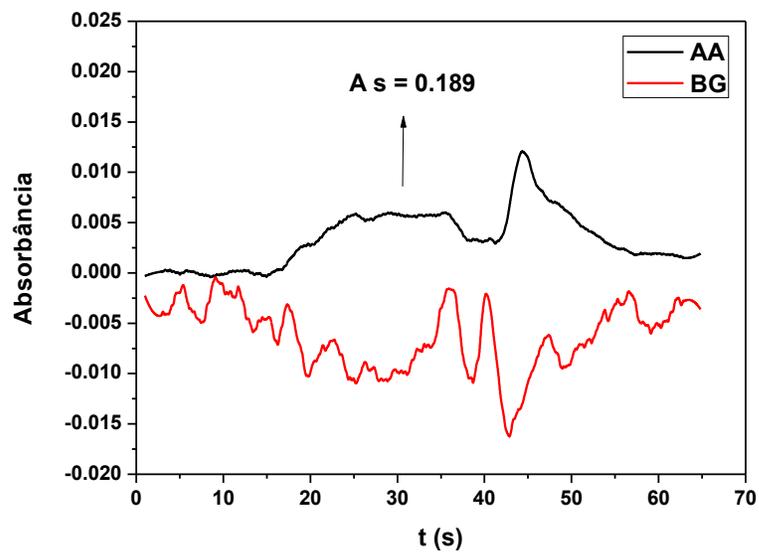
(B)

Figura 5: (A) Curva de calibração com HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ como carregador; (B) Curva de calibração com ar como carregador. Condições empregadas: soluções padrão de Sn em HCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Posteriormente, foram realizados testes com diferentes volumes de amostra e redutor injetados, a fim de observar algum ganho na absorvância integrada e no perfil do sinal analítico para este carregador. Os volumes escolhidos para esses testes foram 250 e 1000 μL (Figuras 6A e 6B, respectivamente). Nota-se que, quando é injetado um maior volume de Sn e THB, há um aumento no valor de absorvância integrada. Porém, há uma maior dispersão e perda do perfil analítico do sinal proveniente do Sn.



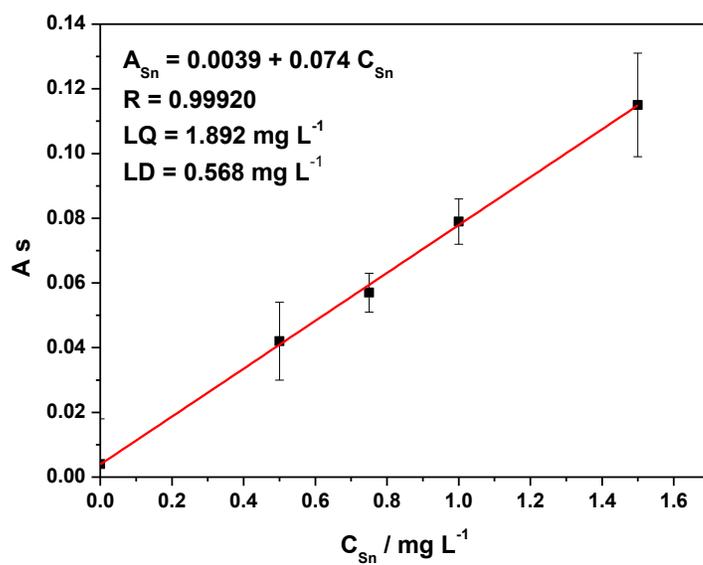
(A)



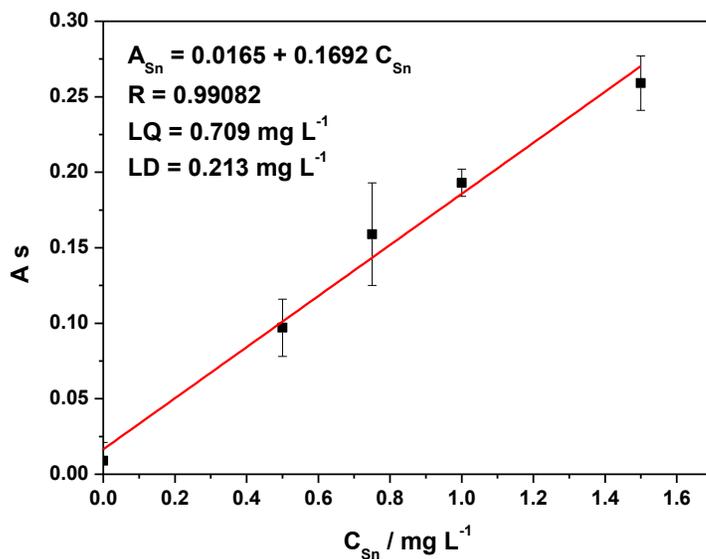
(B)

Figura 6: (A) Perfil do sinal com 250 μL de volume injetado. (B) Perfil do sinal com 1000 μL de volume injetado. Condições empregadas: ar como carregador, solução de Sn $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em HCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Visualizando-se as curvas de calibração obtidas para ambos os volumes injetados (Figura 7), observa-se que há uma diminuição na sensibilidade com 250 μL de volume injetado e um aumento com 1000 μL quando comparados ao volume anteriormente utilizado, que foi de 500 μL . Apesar do volume de 1000 μL proporcionar maior sensibilidade em relação ao volume de 500 μL , empregando o ar como carregador, houve uma perda do perfil analítico e uma maior dispersão do sinal referente ao Sn. Além disso, se comparada com a curva de calibração obtida para com HCl 0,20 mol L⁻¹ e 500 μL de volume injetado (Figura 5A), não houve ganho significativo em sensibilidade para os testes com 1000 μL de volume injetado utilizando o ar como carregador (Figura 7B). Sendo assim, decidiu-se iniciar as otimizações com o volume injetado de 500 μL e HCl 0,20 mol L⁻¹ como carregador.



(A)



(B)

Figura 7: (A) Curva de calibração com 250 μL de volume injetado. (B) Curva de calibração com 1000 μL de volume injetado. Condições empregadas: ar como carregador, soluções padrão de Sn em HCl 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

5.2 Variáveis químicas

Após a realização dos testes preliminares, iniciou-se o estudo das variáveis químicas do método. As condições físicas iniciais foram 500 μL de volume injetado, 219 mL min^{-1} de gás de arraste, 3 mL min^{-1} de vazão de H_2O no nebulizador, 4 mL min^{-1} de vazão de solução carregadora, 30 cm de bobina de reação, proporção de 1,5:10 de acetileno-ar, capilar de 1 mm de diâmetro interno (d.i.) e tubo Inconel600[®] com 19 mm^2 de área total de furos.

5.2.1 Tipo e concentração do carregador/diluyente da solução

O primeiro parâmetro avaliado foi o tipo do carregador/diluyente da solução, bem como a sua concentração. Os ácidos são importantes reagentes no processo de geração de hidretos, como o estanano, pois, é necessário um meio ácido para ativar o complexo borano e formar intermediários para que ocorra a formação do hidreto [15].

No caso dos carregadores ácidos, foram avaliadas as suas absorvâncias integradas para uma mesma concentração de 0,20 mol L^{-1} . Por meio dos resultados obtidos na Tabela 4, nota-se que o ácido nítrico como carregador apresentou maior absorvância integrada que o ácido clorídrico e o ar.

Tabela 4: Influência da natureza do carregador na formação do estanano. Condições empregadas: solução de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

Tipo/concentração do carregador	A s
HCl 0,20 mol L^{-1}	0,252
HNO ₃ 0,20 mol L^{-1}	0,324
ar	0,171

Além disso, nota-se que o ácido nítrico como carregador apresentou um melhor perfil de sinal analítico (Figura 8) e uma maior sensibilidade (Figura 9), quando comparados com o ácido clorídrico e ar como carregador. Sabe-se que um meio ácido e a presença do hidrogênio é fundamental para que ocorra a formação do hidreto [15]. A uma mesma concentração, há uma maior presença de hidrogênio quando se emprega o ácido nítrico como carregador em comparação ao ácido clorídrico. Assim, há uma maior eficiência na formação do hidreto que fica evidenciada por meio de um maior valor de absorvância integrada obtido para o ácido nítrico. Dessa maneira, este ácido foi o carregador/diluyente da amostra escolhido.

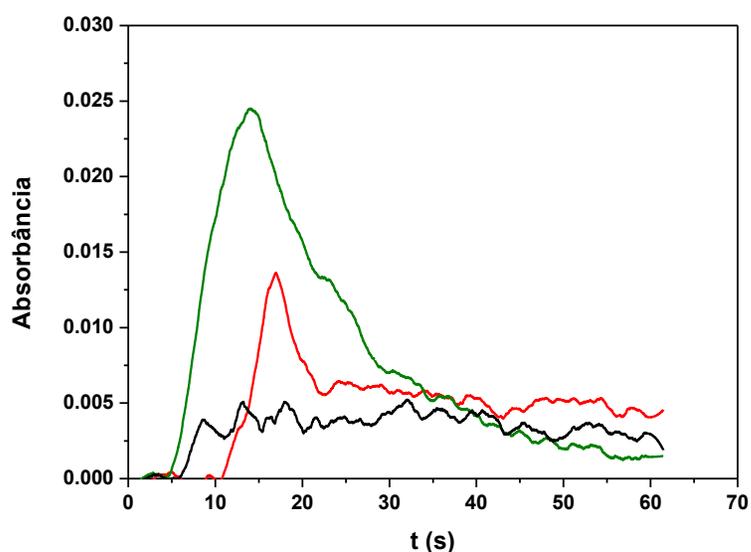


Figura 8: Gráfico comparativo do perfil analítico de cada carregador. — HCl 0,20 mol L⁻¹; — HNO₃ 0,20 mol L⁻¹; — ar. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

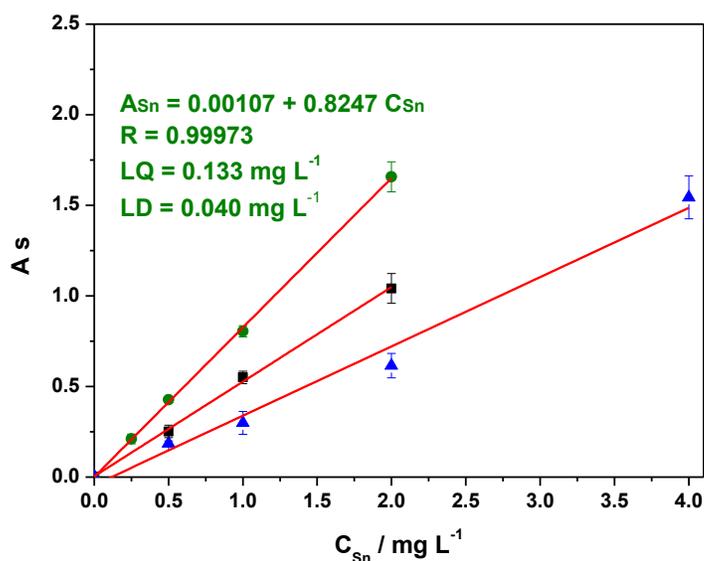


Figura 9: Curvas de calibração com diferentes carregadores. ● HNO₃ 0,20 mol L⁻¹; ■ HCl 0,20 mol L⁻¹; ▲ ar. A equação no gráfico pertence à curva de HNO₃ 0,20 mol L⁻¹ carregador.

Em seguida, estudou-se a concentração de ácido nítrico para analisar a melhor condição ácida para a geração do estanho. Por meio da Figura 10, nota-se que, entre 0,01 e 0,2 mol L⁻¹, há um aumento na absorbância integrada com o aumento da acidez. Após a concentração de 0,2 mol L⁻¹, verifica-se uma queda na absorbância integrada com o aumento da acidez. Segundo Pitzalis *et al.* (2009) [25], geralmente é observada uma diminuição na eficiência de geração do estanho em baixa acidez devido à perda de substratos ou, também, à formação de espécies insolúveis [25]. Já a baixa eficiência na geração de hidretos em maior acidez pode ser explicada por uma falta de reatividade entre os substratos de análise e as espécies de THB [15]. Ainda, de acordo com D'Ulivo *et al.* (2011), a acidez ideal para geração de estanho se encontra em uma faixa estreita de concentração entre 0,1 e 0,2 mol L⁻¹ [15]. Com o exposto, a concentração fixada de ácido nítrico como carregador foi de 0,2 mol L⁻¹.

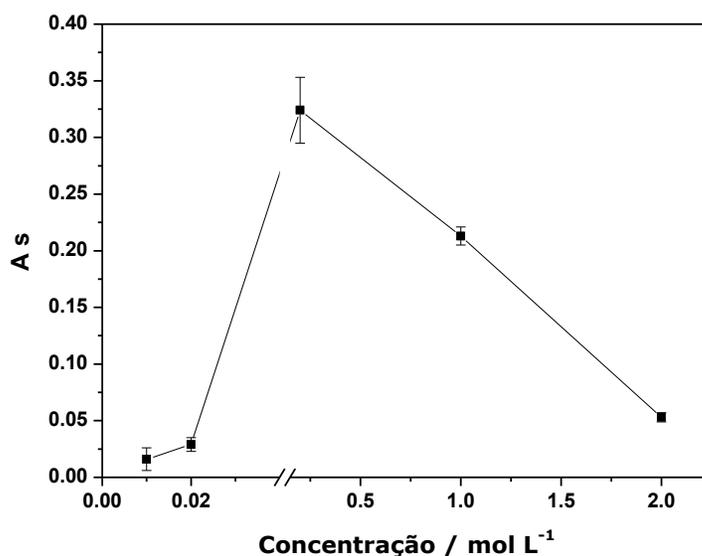


Figura 10: Influência da concentração de HNO₃. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

5.2.2 Influência da concentração de NaOH

Após a avaliação do tipo e concentração do carregador/diluyente da amostra, verificou-se a influência da concentração de NaOH que é utilizado como diluyente do THB para evitar a hidrólise do mesmo [10, 15].

As concentrações estudadas variaram de 0,01 a 1,00 mol L⁻¹. Não houve grandes alterações em termos de absorbância integrada para essa variável, com exceção da maior concentração de NaOH, pois, um meio mais básico interfere na condição ótima de acidez (item 5.2.1), podendo formar espécies insolúveis e difíceis de serem decompostas. Apesar da concentração de NaOH 0,50 mol L⁻¹ apresentar um valor ligeiramente maior de absorbância integrada, há uma perda do perfil do sinal analítico em comparação a concentração de 0,10 mol L⁻¹, como pode ser visto pela Figura 11. Além disso, a concentração de 0,10 mol L⁻¹ apresentou menor desvio padrão que as outras concentrações (Figura 12), sendo esta considerada como condição de trabalho.

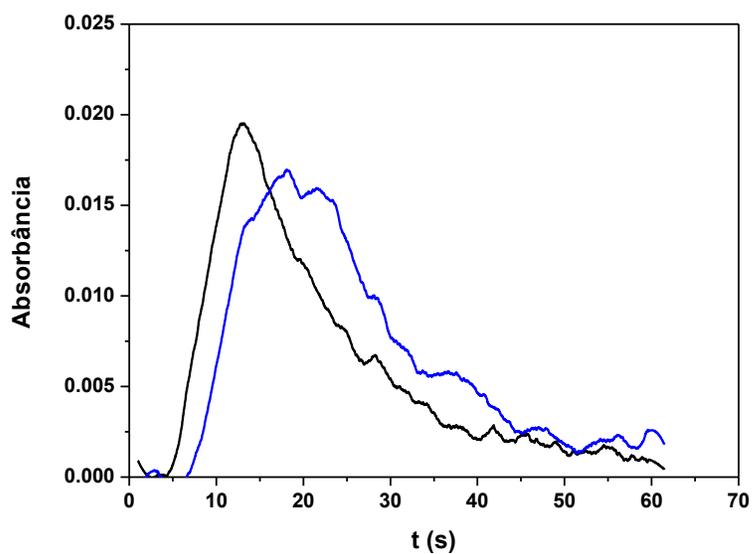


Figura 11: Gráfico comparativo do perfil analítico entre as concentrações de NaOH de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Condições empregadas: solução de Sn $500 \mu\text{g L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, HNO₃ $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

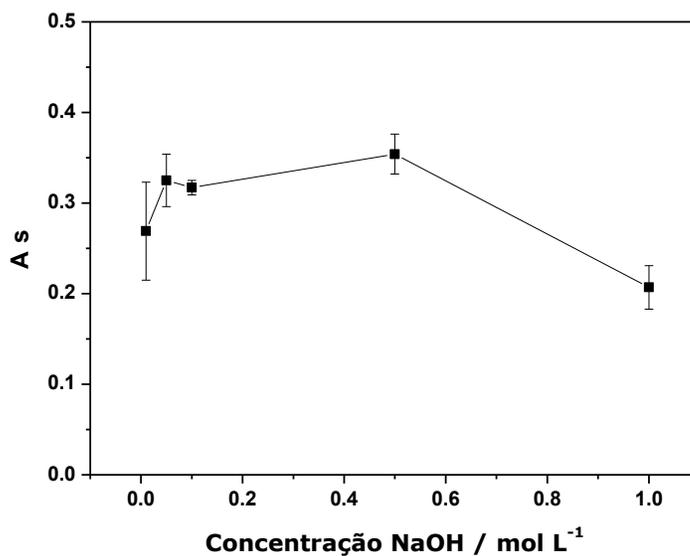


Figura 12: Influência da concentração de NaOH. Condições empregadas: solução de Sn $500 \mu\text{g L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, HNO₃ $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.3 Influência da concentração de THB

O THB é o redutor mais empregado na HG devido, principalmente, à rápida formação do hidreto e a possibilidade do emprego de um sistema mecanizado como, por exemplo, injeção em fluxo [10]. Assim, avaliaram-se concentrações de THB entre 0,02 e 0,50 mol L⁻¹. De acordo com os resultados na Figura 13, há um aumento da absorbância integrada com o aumento da concentração de THB até 0,20 mol L⁻¹. A partir dessa concentração, não é observado um aumento da absorbância integrada. Esse tipo de comportamento se deve a uma maior eficiência na geração do hidreto com o aumento da concentração de THB. Entretanto, em concentrações mais elevadas de redutor, há um aumento na formação de hidrogênio [28], não havendo contribuição para o aumento da absorbância integrada. Dessa forma, a concentração de THB fixada para as etapas futuras foi de 0,20 mol L⁻¹.

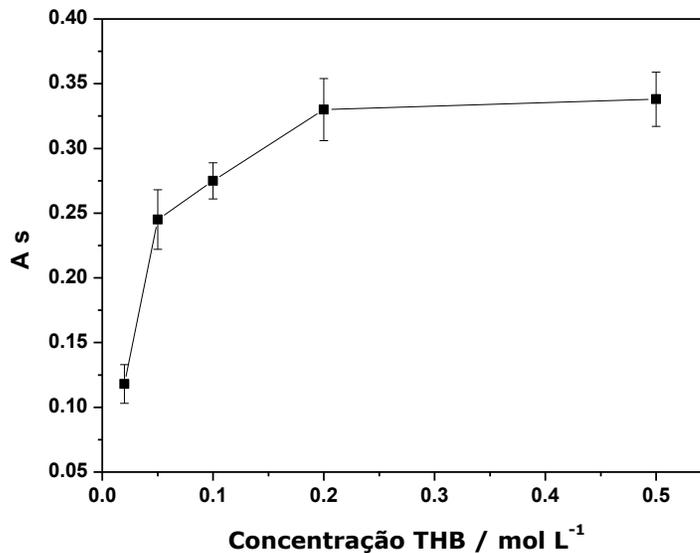


Figura 13: Influência da concentração de THB. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L⁻¹, HNO₃ 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

5.3 Variáveis físicas

Após o término da avaliação das variáveis químicas do sistema, iniciaram-se os estudos das variáveis físicas. As condições químicas fixadas foram HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ como carregador/diluyente da solução, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ no preparo da solução de THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. As condições físicas são as mesmas empregadas durante a avaliação das variáveis químicas, tais como: $500 \mu\text{L}$ de volume injetado, 219 mL min^{-1} de gás de arraste, 3 mL min^{-1} de vazão de H_2O no nebulizador, 4 mL min^{-1} de vazão de solução carregadora, 30 cm de bobina de reação, proporção de 1,5:10 de acetileno-ar, capilar de 1 mm de diâmetro interno (d.i.) e tubo Inconel600[®] com 19 mm^2 de área total de furos.

5.3.1 Influência da vazão do carregador

A primeira variável física estudada foi a vazão do carregador a qual foi avaliada entre 1 e 8 mL min^{-1} . De acordo com a Figura 14, nota-se um aumento na absorbância integrada entre 1 e 2 mL min^{-1} . A partir de 2 mL min^{-1} de vazão, não há alteração da absorbância integrada com o aumento da vazão. A vazão de 4 mL min^{-1} foi estabelecida devido ao menor desvio padrão entre as réplicas, uma menor dispersão e, conseqüentemente, um melhor perfil do sinal analítico, uma vez que as vazões de carregador de 1 e 2 mL min^{-1} não apresentaram perfis de sinais analíticos adequados devido, possivelmente, a uma maior dispersão.

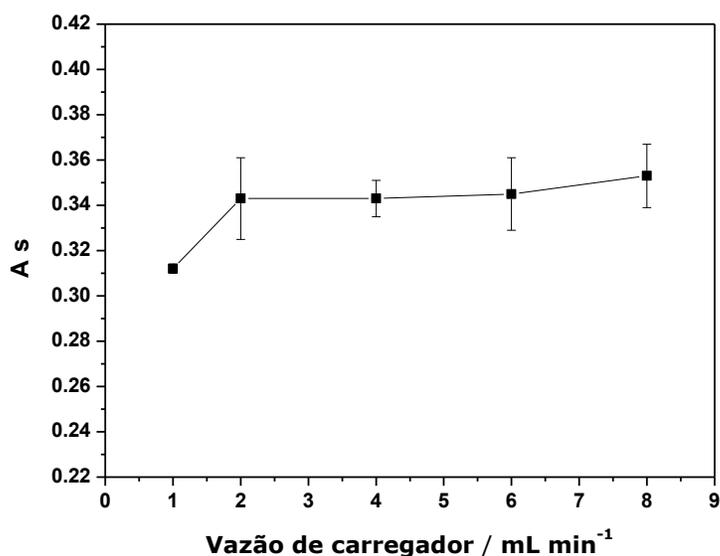
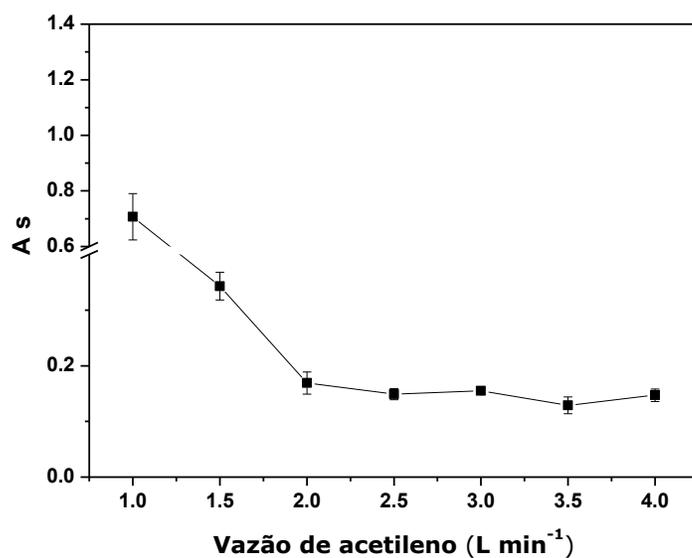


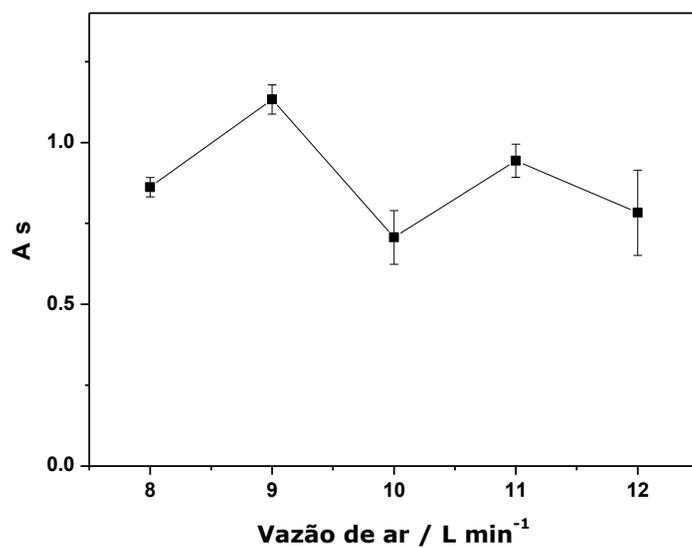
Figura 14: Influência da vazão do carregador. Condições empregadas: solução de Sn $500 \mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

5.3.2 Influência da proporção acetileno:ar na chama

Em seguida ao estudo da vazão do carregador, observou-se a influência da proporção acetileno:ar na chama. As vazões de acetileno e ar foram variadas entre 1 a 4 L min^{-1} e 8 a 12 L min^{-1} , respectivamente. Nota-se, por meio dos gráficos, que as vazões que conferiram maior absorbância integrada foram 1 e 9 L min^{-1} de acetileno (Figura 15A) e ar (Figura 15B), respectivamente.



(A)



(B)

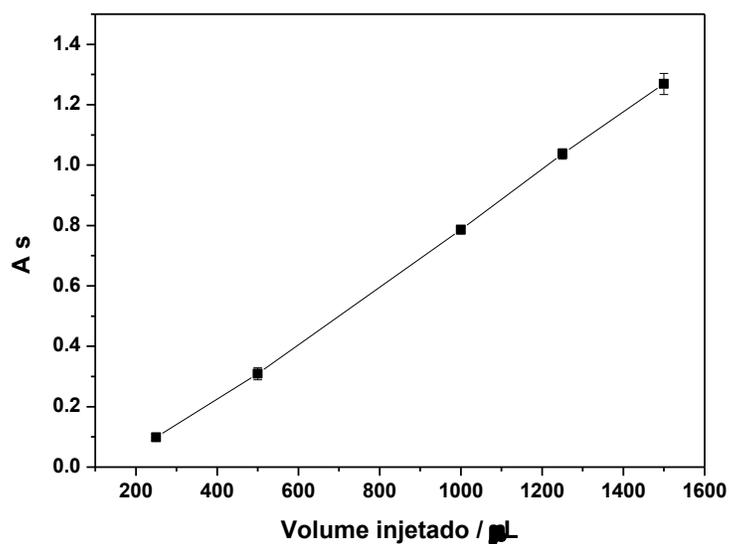
Figura 15: (A) Influência da vazão de acetileno. Vazão de ar fixa em 10 L min⁻¹. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L⁻¹, HNO₃ 0,20 mol L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹. (B) Influência da vazão de ar. Vazão de acetileno fixa em 1 L min⁻¹. Condições empregadas: solução de Sn 500 µg L⁻¹, HNO₃ 0,20 mol L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

Em seguida, foi obtida uma curva de calibração, a fim de se avaliar a detectabilidade do método por meio dos LQ e LD com uma vazão de 1:9 L min⁻¹ de acetileno:ar na chama. Entretanto, no início desses testes, notou-se que havia certa quantidade de estanho presente no tubo metálico, devido ao valor do branco ter aumentado consideravelmente (ca. 470%) em relação ao valor obtido na condição de chama utilizada até então, que era de 1,5:10 L min⁻¹ de acetileno:ar, respectivamente. Além disso, a cada réplica injetada para uma mesma concentração de estanho, havia aumento na absorbância integrada. Tal efeito de memória no atomizador metálico se intensificou com o aumento da concentração de estanho na curva de calibração, necessitando inúmeras limpezas do atomizador (aproximadamente 10) entre cada ponto da curva, o que é indesejável.

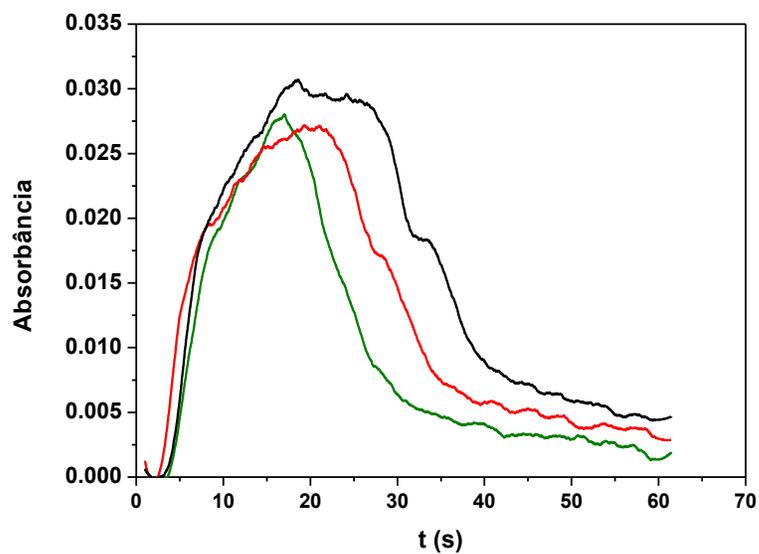
Então, decidiu-se realizar um estudo mais aprofundado a cerca do ambiente da chama, a fim de se encontrar uma condição que pudesse conferir uma sensibilidade maior com um mínimo efeito de memória. Foram avaliadas as vazões de 1,5:9; 1,4:9; 1,3:9; 1,4:10; 1,4:8; 1,5:11 L min⁻¹ de acetileno:ar, respectivamente. Em todas as condições, observou-se efeito de memória, e, por isso, a condição que era utilizada até então, de 1,5:10 L min⁻¹ de acetileno:ar, foi selecionada como condição de trabalho. Sabe-se que a maioria dos analitos tem elevada afinidade com o oxigênio, indicando que uma chama oxidante favorece a atomização preferencial do estanho via formação de óxidos [9].

5.3.3 Influência do volume injetado

Após os experimentos envolvendo a proporção de acetileno:ar na chama, foi observada a influência do volume de solução de Sn e de THB injetados no sistema. Foram estudados volumes de injeção entre 250 e 1500 µL. De acordo com a Figura 16A, nota-se que há um aumento na absorbância integrada com o aumento do volume injetado no sistema. Entretanto, para volumes maiores que 1000 µL não houve o retorno do sinal analítico à linha de base (Figura 16B). Sendo assim, o volume de injeção fixado para os experimentos seguintes foi de 1000 µL.



(A)



(B)

Figura 16: (A) Influência do volume de Sn e THB injetados no sistema. (B) Gráfico comparativo do perfil analítico entre os volumes injetados de — 1000 μL , — 1250 μL e — 1500 μL . Condições empregadas: solução de Sn 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

Os LQ e LD do método com um volume de injeção de 1000 μL foram avaliados por meio de uma curva de calibração (Figura 17). Até então, para 500 μL de volume injetado, os LQ e LD eram de 133,0 e 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, como pode ser visto na Figura 8. Além do ganho em absorvância integrada observado para um volume injetado de 1000 μL , os novos valores de LQ e LD de 60,8 e 18,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, obtidos para essa condição, indicaram uma maior sensibilidade.

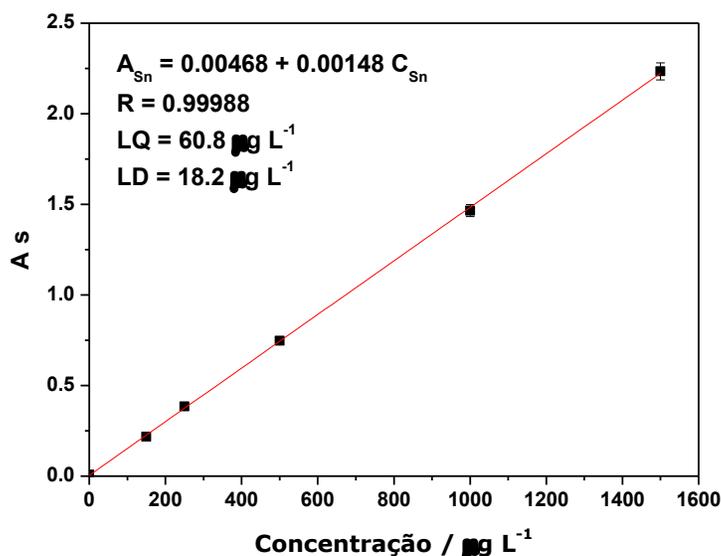


Figura 17: Curva de calibração para 1000 μL de volume injetado. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

5.3.4 Influência da vazão do gás de arraste

Depois do estudo da influência do volume injetado, verificou-se a influência da vazão de argônio no separador gás-líquido do sistema. O argônio atua como gás de arraste transportando o hidreto até o atomizador. As vazões analisadas variaram de 50 a 350 mL min^{-1} . De acordo com os resultados observados na Figura 18, nota-se que há um aumento na absorvância integrada com o aumento da vazão de argônio até 300 mL min^{-1} . A partir desta vazão, não há aumento na absorvância integrada, o que evidencia um transporte eficiente do hidreto até o atomizador já a uma vazão de 300 mL min^{-1} . Sendo assim, esta vazão foi selecionada para etapas futuras.

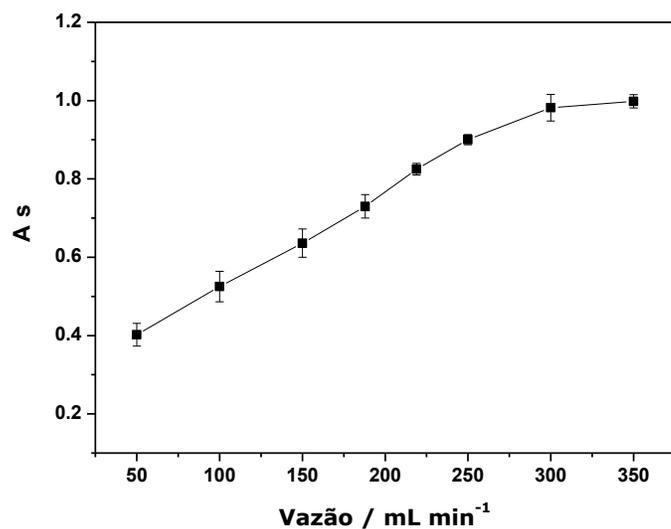


Figura 18: Influência da vazão de argônio como gás de arraste. Condições empregadas: solução de Sn $500 \mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Por meio de uma curva de calibração, os LQ e LD do método foram avaliados para 300 mL min^{-1} de vazão de argônio (Figura 19). Foi possível obter menores limites nesta condição sendo que os LQ e LD foram de $53,3$ e $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

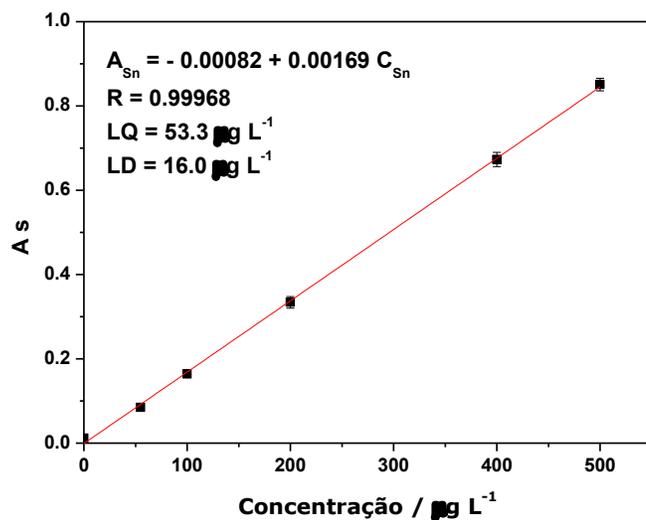


Figura 19: Curva de calibração para 300 mL min^{-1} de vazão de gás de arraste. Condições empregadas: HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

5.3.5 Influência do comprimento da bobina de reação

Após os experimentos envolvendo a vazão de gás de arraste, avaliou-se a influência do comprimento da bobina de reação. Esse parâmetro é importante, uma vez que o tempo de contato entre a solução padrão e o THB é determinado pelo comprimento da bobina de reação, que auxilia a conversão do analito em hidreto. Os comprimentos entre 30 e 150 cm de comprimento da bobina de reação foram estudados. Analisando a Figura 20, nota-se que com o aumento do comprimento da bobina de reação até o comprimento de 120 cm, tem-se um aumento de absorbância integrada sugerindo que com o aumento do tempo de contato da solução padrão com o THB há uma maior formação do estanano, que possui uma cinética de formação mais lenta. A partir desse comprimento não há aumento na eficiência da geração deste hidreto, indicando que o comprimento de 120 cm é capaz de garantir uma máxima eficiência na formação do hidreto. Logo, este comprimento de bobina de reação foi estabelecido.

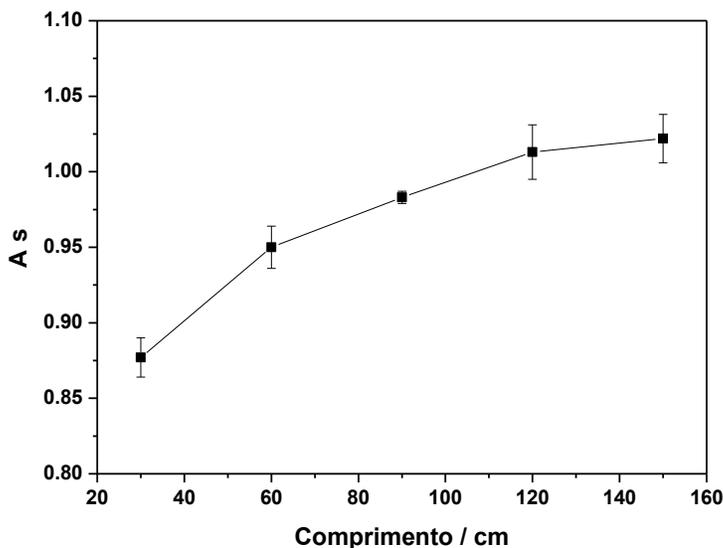


Figura 20: Influência do comprimento da bobina de reação. Condições empregadas: solução de Sn $500 \mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Os LQ e LD do método foram avaliados por meio de uma curva de calibração

com 120 cm de comprimento de bobina de reação (Figura 21). Nestas condições, houve um pequeno ganho em sensibilidade, e os LQ e LD foram de 49,2 e 14,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

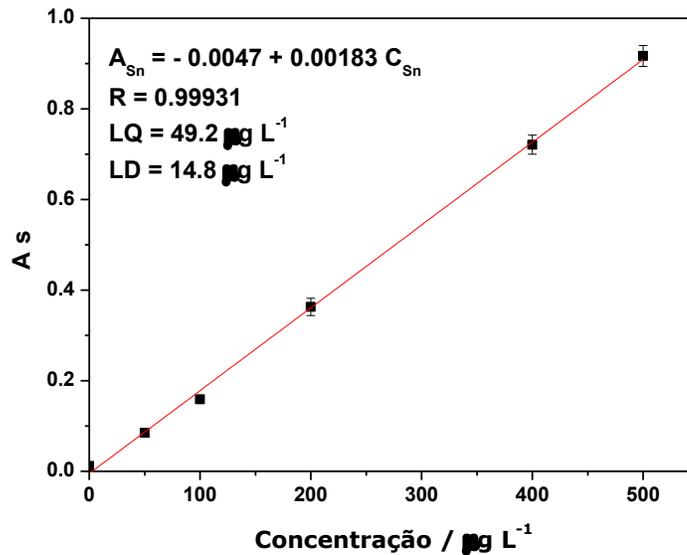


Figura 21: Curva de calibração para 120 cm de bobina de reação. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

5.3.6 Influência da vazão de água deionizada no nebulizador

Em seguida aos experimentos envolvendo o comprimento da bobina de reação, verificou-se a influência da vazão de água no nebulizador. É recomendado o uso de água deionizada na câmara de nebulização para evitar o superaquecimento desse sistema [53]. As vazões de água no nebulizador estudadas foram de 1 a 5 mL min^{-1} . Nota-se que, com o aumento da vazão de água no nebulizador entre 1 e 3 mL min^{-1} , há uma diminuição da absorbância integrada (Figura 22). A partir da vazão de 3 mL min^{-1} não há mudança no sinal analítico. Sendo assim, a vazão de 1 mL min^{-1} de água deionizada no nebulizador foi fixada, uma vez que conferiu uma maior sensibilidade.

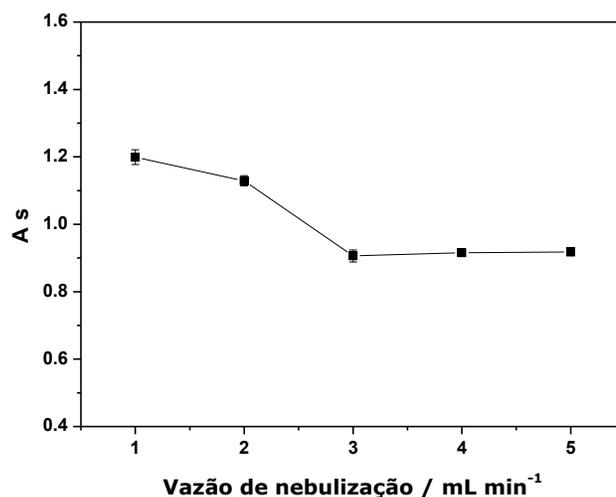


Figura 22: Influência da vazão de água deionizada no nebulizador. Condições empregadas: solução de Sn à $500 \mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Os LQ e LD do método foram avaliados por meio de uma curva de calibração com uma vazão de 1 mL min^{-1} de água no nebulizador (Figura 23). Nestas condições, houve um ganho significativo em sensibilidade, e os LQ e LD foram de $30,7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

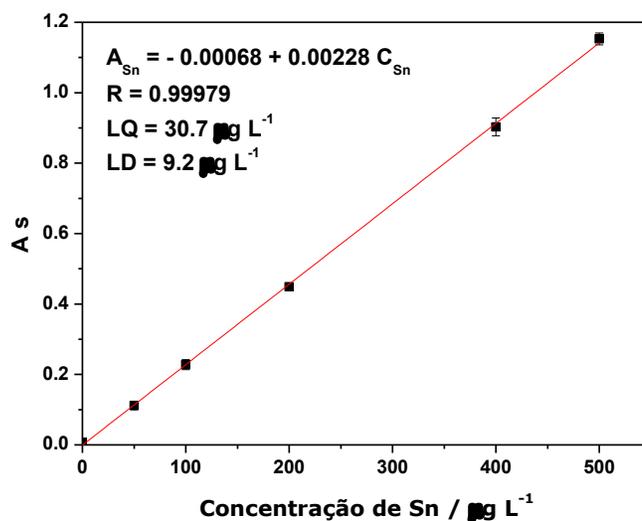


Figura 23: Curva de calibração para vazão de 1 mL min^{-1} de água no nebulizador. Condições empregadas: HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

5.3.7 Influência da área total dos furos no atomizador metálico

O último parâmetro avaliado foi área total dos furos no atomizador metálico. Testaram-se atomizadores sem furo e com diferentes áreas totais de furação, tais como: 19, 43 e 67 mm². Essas áreas representam a soma das áreas de cada um dos seis furos na parte inferior do tubo. Nota-se, pela Figura 24, que há um grande aumento do sinal com 19 mm² de área total de furos no atomizador, quando comparado com o atomizador sem furo. Tal aumento do sinal, com a entrada parcial de uma chama oxidante no atomizador, sugere que a rota de atomização do estanho ocorre por meio de formação de óxidos [9], que podem ser formados na presença de oxigênio e aquecimento [55]. Para áreas de furação maiores que 19 mm², verifica-se uma diminuição do sinal com o aumento da área total de furos no tubo metálico. Tal fato ocorre, possivelmente, devido ao excesso de oxigênio, proveniente da maior entrada da chama no atomizador, que pode reagir com o analito formando óxidos muito estáveis e difíceis de serem decompostos, uma vez que a temperatura de fusão do SnO₂, por exemplo, é superior a 1673 °C [56]. Sendo assim, a área total de 19 mm² de furos no tubo metálico foi considerada como ótima.

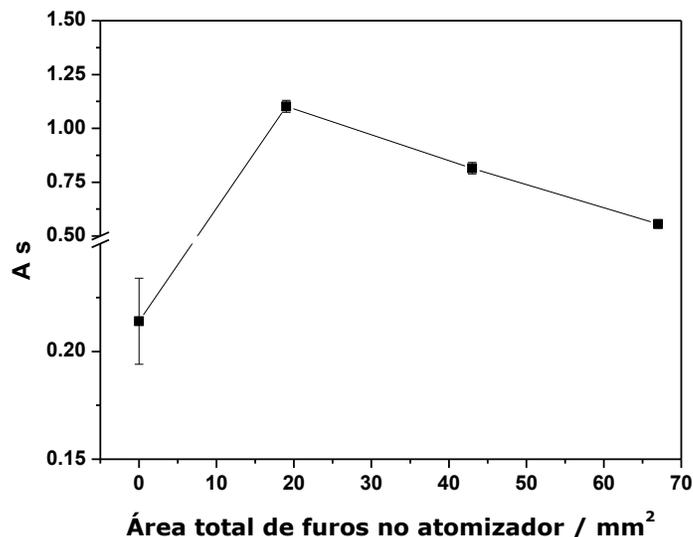


Figura 24: Otimização da área total de furos no atomizador. Condições empregadas: solução de Sn à 500 µg L⁻¹, HNO₃ 0,20 mol L⁻¹, THB 0,20 mol L⁻¹, NaOH 0,10 mol L⁻¹.

Os LQ e LD de 30,7 e 9,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para essa condição já foram obtidos anteriormente, como pode ser observado pela curva de calibração na Figura 23 no item 5.3.6.

5.3.8 Teste do efeito de memória para a condição 1:9 de acetileno:ar

Após o término das otimizações de parâmetros químicos e físicos do sistema, avaliou-se novamente a proporção de 1:9 de acetileno:ar, respectivamente. Apesar de nos estudos envolvendo a influência da proporção de acetileno:ar na chama (item 5.3.2) ser verificado efeito de memória nesta condição, optou-se por testá-la novamente após a otimização de todo o sistema a fim de obter menores limites, sem a ocorrência de efeito de memória. Para isso, foi construída uma curva de calibração (Figura 25) para que os limites nessa condição de chama, bem como a ocorrência ou não de efeito de memória fossem avaliados.

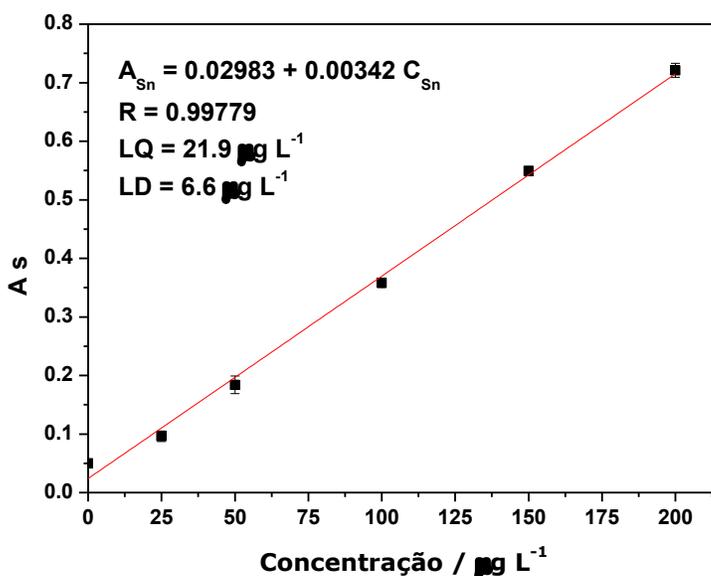


Figura 25: Curva de calibração com a proporção de 1:9 acetileno:ar na chama. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

Nessas condições os LQ e LD foram de 21,9 e 6,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores um pouco inferiores aos obtidos para a proporção de 1,5:10 acetileno:ar na chama (Figura 23). Após o término da leitura do padrão mais concentrado da curva, mediu-se o branco a fim de verificar se havia ou não efeito de memória. Visando em etapas futuras avaliar a precisão e exatidão do método para materiais de referência com valores certificados é desejável que os valores para o branco observado após a leitura da curva de calibração sejam semelhantes aos valores obtidos anteriormente. Entretanto, como já verificado no item 5.3.2, observou-se, novamente, um efeito de memória para a proporção de 1:9 de acetileno:ar na chama, uma vez que o branco obtido após a leitura do padrão mais concentrado ($A_s = 0,299$) foi cerca de 6 vezes maior que a média dos brancos que compõem a curva ($\bar{A}_s = 0,050 \pm 0,008$).

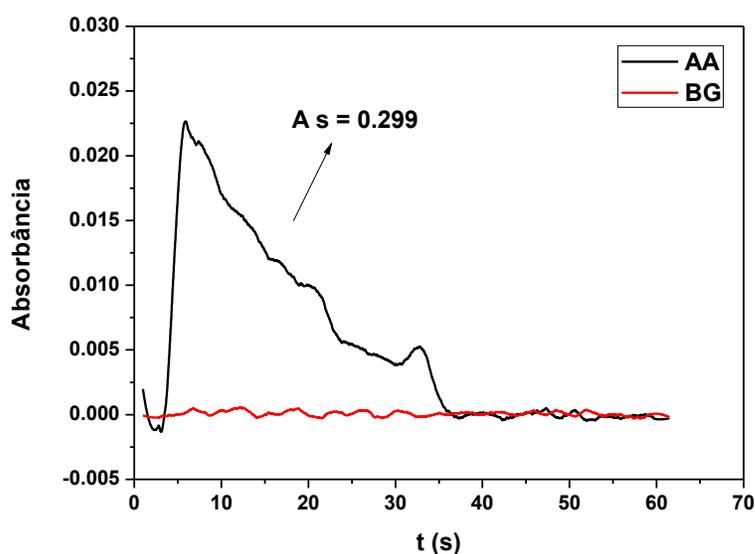


Figura 26: Branco injetado após a leitura do último padrão da curva de calibração para a proporção de 1:9 de acetileno:ar na chama. Condições empregadas: HNO_3 0,20 mol L^{-1} , THB 0,20 mol L^{-1} , NaOH 0,10 mol L^{-1} .

Sendo assim, a proporção de 1,5:10 de acetileno:ar na chama foi fixada para os experimentos seguintes, visto que, o branco observado após a injeção do padrão mais concentrado da curva possui perfil e valor semelhantes aos obtidos inicialmente (Figura 27).

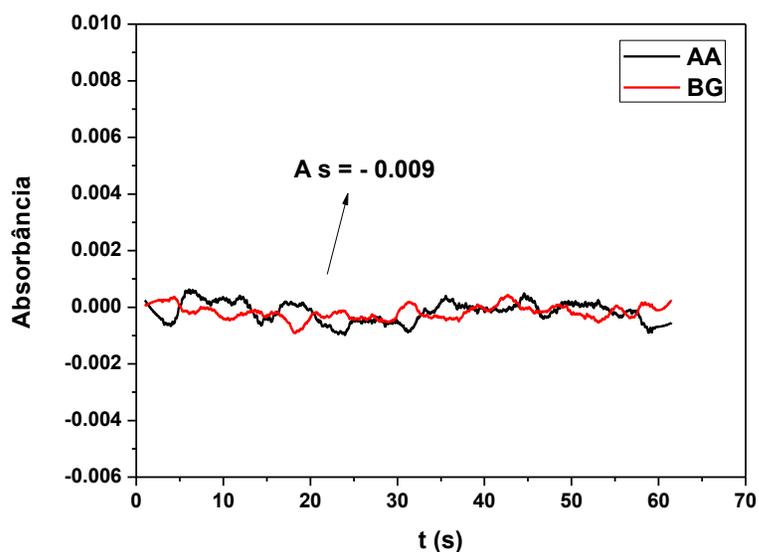


Figura 27: Branco injetado após a leitura do último padrão da curva de calibração para a proporção de 1,5:10 de acetileno:ar na chama. Condições empregadas: HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

5.3.9 Teste com volume de THB

Antes do início dos experimentos envolvendo as amostras, um último teste empregando um volume injetado de $1250 \mu\text{L}$ de THB foi realizado. Tal teste foi feito a fim de se garantir que toda a solução de Sn reagiria com o redutor. Para isso, além de um maior volume injetado de THB em comparação ao de Sn, a linha de transmissão do redutor até o ponto de confluência foi diminuída. Assim, há garantia de que o redutor chegará primeiro ao ponto de confluência e, devido ao seu maior volume injetado, ainda haveria um excesso de volume do redutor fazendo com que todo o volume da solução de Sn ficasse inserido dentro do volume do redutor.

Como esperado, tal aumento no volume injetado de redutor, proporcionou um aumento no sinal analítico (ca. de 23%), mostrando que, nas condições anteriores, possivelmente havia uma perda na mistura entre redutor e solução de estanho. Além disso, não houve perda do perfil do sinal analítico (Figura 28). Sendo assim, o volume de $1250 \mu\text{L}$ de THB foi fixado para os experimentos envolvendo as amostras.

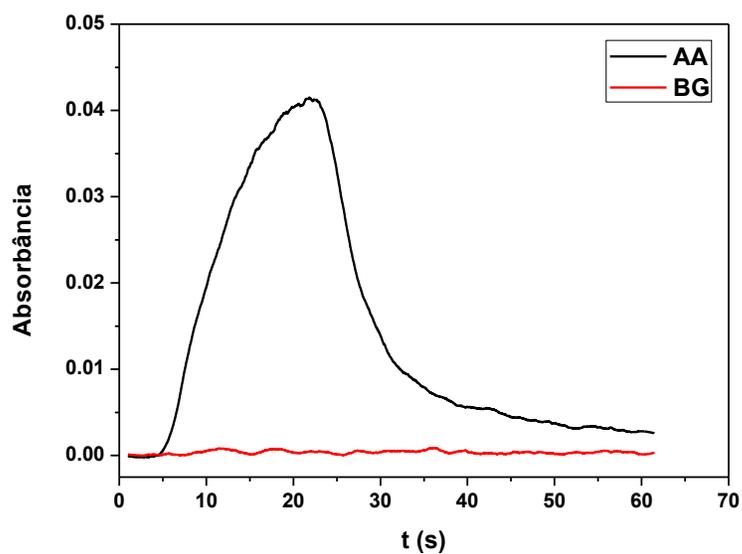


Figura 28: Perfil analítico do sinal para um volume injetado de 1250 μL de THB. Condições empregadas: solução de Sn à $200 \mu\text{g L}^{-1}$, HNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, THB $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

5.4 Condições otimizadas

Ao término do estudo de todas as variáveis do sistema MF-HG-AAS proposto para a determinação de Sn, bem como os testes realizados, as condições otimizadas e fixadas para as análises da amostra estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Variáveis otimizadas para a determinação de Sn pelo sistema MF-HG-AAS.

Variáveis	Condição otimizada	
Químicas	Tipo do carregador	HNO ₃
	Concentração do carregador, mol L ⁻¹	0,2
	Concentração de NaOH, mol L ⁻¹	0,1
	Concentração de THB, mol L ⁻¹	0,2
Físicas	Vazão de carregador, mL min ⁻¹	4
	Vazão de acetileno na chama, L min ⁻¹	1,5
	Vazão de ar na chama, L min ⁻¹	10
	Volume injetado de Sn, µL	1000
	Volume injetado de THB, µL	1250
	Vazão de gás de arraste, mL min ⁻¹	300
	Comprimento da bobina de reação, cm	120
	Vazão de água no nebulizador, mL min ⁻¹	1
Área total de furos no atomizador, mm ²	19	

5.5 Avaliação dos concomitantes

Em seguida aos experimentos envolvendo a otimização da técnica MF-HG-AAS, foram observados cobre, chumbo e zinco como possíveis concomitantes ao Sn. Os resultados desses testes estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Avaliação dos concomitantes na determinação de Sn por MF-HG-AAS.

Concomitante	Razão Sn (250 µg L⁻¹):Concomitante	Recuperação (%)
Cu	1:1	98 ± 3
	1:10	63 ± 5
	1:20	50 ± 2
Pb	1:1	94 ± 2
	1:10	99 ± 2
	1:20	101 ± 2
Zn	1:1	91 ± 3
	1:10	91 ± 2
	1:20	95 ± 1

Analisando os resultados na tabela acima, nota-se que apenas o cobre nas proporções 1:10 e 1:20 reduziu significativamente o sinal referente ao Sn. Tal fato pode ter ocorrido devido a alguma interferência ou preferência do cobre em relação ao estanho na geração do hidreto, seja pelo redutor ou um consumo do analito em solução, que acaba diminuindo a sensibilidade da técnica MF-HG-AAS para a determinação do Sn [15]. Na amostra de sedimento PACS-2, empregada nos testes de exatidão e precisão do método, a concentração de cobre é aproximadamente 14 vezes maior que a concentração de Sn (Anexo I) e isso deve ser considerado nessas análises. Já os outros dois elementos avaliados, chumbo e zinco, não apresentaram interferência significativa para a determinação de Sn em nenhuma das razões.

5.6 Testes de exatidão e precisão

Após a realização dos experimentos envolvendo a otimização dos parâmetros do sistema, avaliaram-se a precisão e exatidão do método, utilizando como materiais de referência o sedimento PACS-2 e a amostra de água SRM 1643e, conforme procedimento descrito no item 4.6. Tal procedimento de adição e recuperação foi realizado, pois, previamente foram testados inúmeros procedimentos de preparo de amostra (aproximadamente 10, entre eles os de decomposição e extração assistida por micro-onda), envolvendo o próprio sedimento PACS-2, que contém Sn. Em nenhum desses procedimentos foi possível acessar o Sn presente no sedimento para a solução, tanto pelo método proposto, quanto por ICP-MS. Tal fato pode ser justificado devido ao Sn presente em sedimentos estar na forma de cassiterita (SnO_2) que não se solubiliza facilmente e pode volatilizar na presença de certos ácidos [12-14]. Até mesmo a fusão alcalina que é recomendada para essa finalidade foi testada sem êxito. Por isso, optou-se por realizar os testes de exatidão e precisão pelo método de adição e recuperação de Sn.

O Sn adicionado ao sedimento foi quantificado por meio de uma curva de calibração (Figura 29) nas condições previamente otimizadas, em que a faixa linear foi de 50 até 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. O preparo da mesma pode ser avaliado no item 4.6. Com relação ao desempenho analítico do método, as figuras de mérito podem ser observadas na Tabela 7.

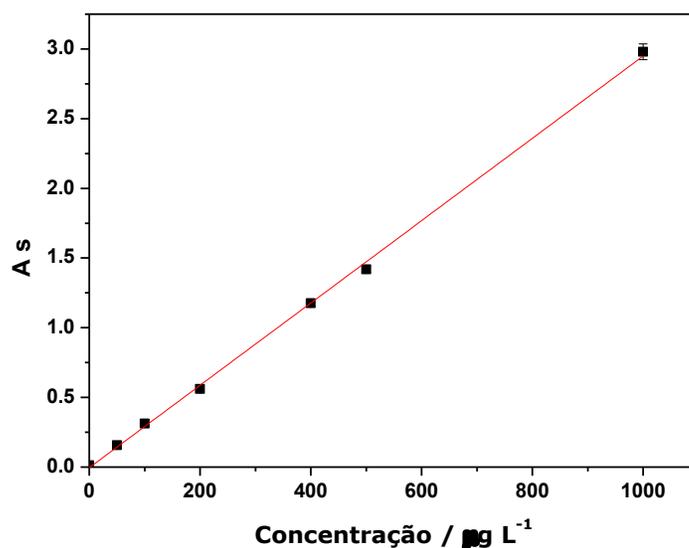


Figura 29: Curva de calibração nas condições otimizadas para o sedimento PACS-2.

Tabela 7: Figuras de mérito do método para o sedimento.

Parâmetros	Valores
LQ	$23,7 \mu\text{g kg}^{-1}$
LD	$7,1 \mu\text{g kg}^{-1}$
R	0,9995
Coefficiente angular	0,00295
Intercepto	- 0,00411

Para a amostra de água, o Sn adicionado também foi quantificado por meio de uma curva de calibração (Figura 30) nas condições otimizadas. As figuras de mérito podem ser verificadas na Tabela 8.

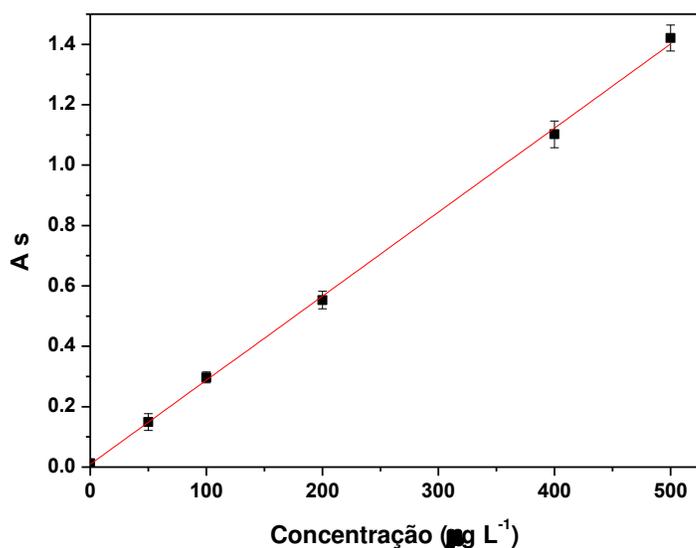


Figura 30: Curva de calibração nas condições otimizadas para a amostra de água 1643e.

Tabela 8: Figuras de mérito do método para a amostra de água.

Parâmetros	Valores
LQ	25,2 $\mu\text{g L}^{-1}$
LD	7,6 $\mu\text{g L}^{-1}$
R	0,9996
Coefficiente angular	0,00278
Intercepto	0,00918

Após as injeções de todos os brancos e das amostras, a recuperação do Sn adicionado foi calculada a fim de se avaliar a exatidão e precisão do método, bem como a recuperação para ambas as amostras. Para isso, empregou-se a equação da curva de calibração para cada material, calculou-se a concentração de Sn e comparou-se com a concentração que foi adicionada inicialmente. Os resultados de recuperação podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Recuperação de Sn para as amostras.

Material	Concentração de Sn adicionada	Concentração de Sn determinada	Recuperação (%) ^a
PACS-2 ^b	125	153 ± 19	120 ± 13
	250	242 ± 2	97 ± 1
	375	289 ± 7	77 ± 2
1643e ^c	125	129 ± 8	101 ± 2
	250	257 ± 14	102 ± 4
	375	394 ± 6	104 ± 2

^aPara todos os experimentos n = 3.

^bConcentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

^cConcentração em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Como pode ser notado pelos resultados da Tabela 9, foi possível recuperar o Sn nas amostras após o preparo das mesmas, bem como observar a exatidão e precisão do método MF-HG-AAS proposto para determinar o Sn. Além disso, por meio dos limites obtidos para essa técnica na determinação de Sn (Tabelas 7 e 8) frente aos limites de outras empregadas na determinação de Sn (Tabela 10), nota-se a potencialidade do método MF-HG-AAS para a determinação de Sn total.

Tabela 10: Comparação dos limites da técnica MF-HG-AAS com outras técnicas para a determinação de estanho.

Técnica	LD
HG-LIBS ⁵⁷	0,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$
CPE/FAAS ⁵⁸	0,003 $\mu\text{g mL}^{-1}$
HG-IAT-FAAS ⁵⁶	0,008 $\mu\text{g mL}^{-1}$
HG-GF AAS ¹³	0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$
HG-ETAAS ⁵⁹	0,036 $\mu\text{g g}^{-1}$
HG-ICP OES ⁸	0,0001 $\mu\text{g mL}^{-1}$
HG-CT-GC-AAS ⁶⁰	0,095 $\mu\text{g kg}^{-1}$
MF-HG-AAS	0,007 $\mu\text{g mL}^{-1}$

5.7 Avaliação da morfologia do atomizador por SEM

Por fim, após o término de todos os experimentos envolvendo as otimizações, exatidão e precisão para as amostras e avaliação dos concomitantes, empregou-se a técnica de SEM para avaliar se houve alguma alteração na superfície do forno metálico empregado neste trabalho, frente a um atomizador novo. Por meio da Figura 31, pode-se visualizar a superfície do atomizador em diferentes partes. Na parte central, nota-se que há uma região mais escura proveniente, possivelmente, das colisões causadas pela chegada do hidreto ao forno metálico. Além disso, verifica-se em todas as partes uma superfície contendo óxidos distribuídos quase que homogeneamente pelo atomizador.

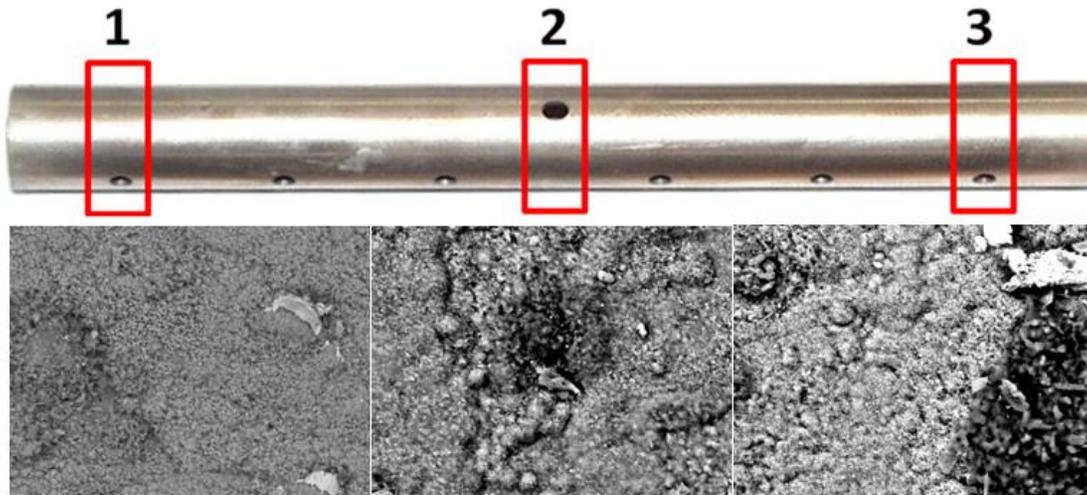


Figura 31: Imagem da superfície do atomizador metálico Inconel600® obtida através da técnica de SEM. Imagens correspondentes a um aumento de 1500 vezes.

Já o tubo novo, como pode ser observado na Figura 32, apresentou uma superfície mais lisa, uma vez que este não foi submetido a análises. Além disso, observa-se uma distribuição homogênea dos principais constituintes da liga Inconel600® que são níquel, cromo e ferro.

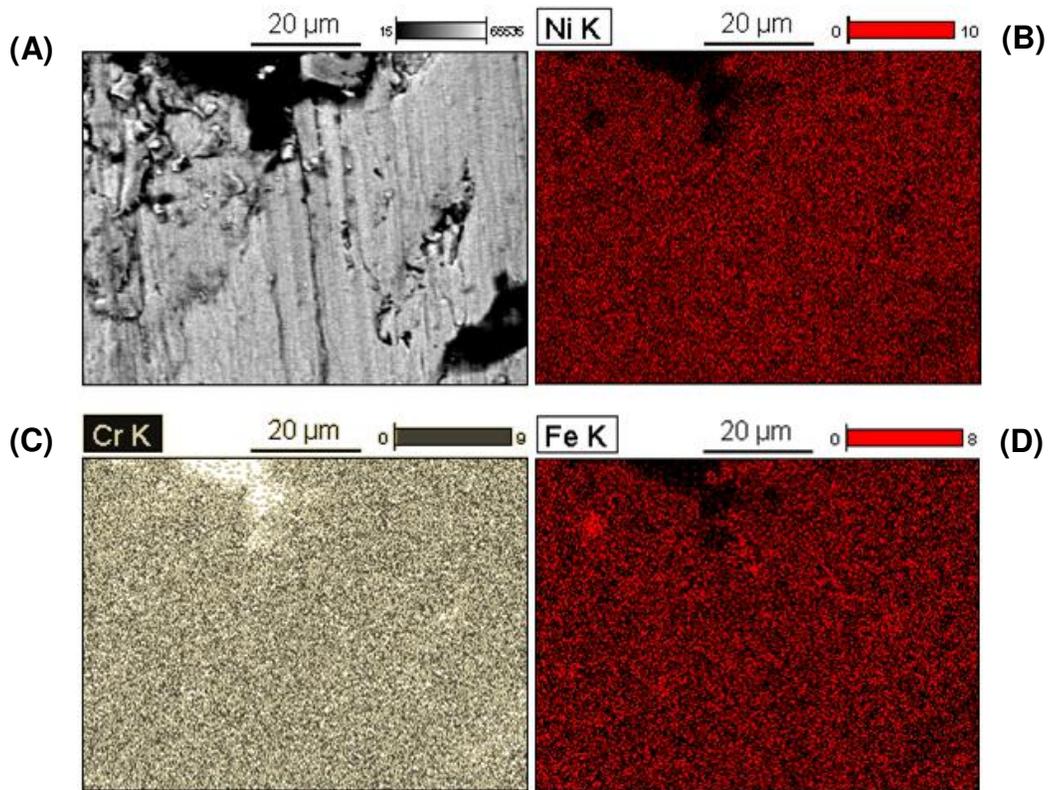


Figura 32: Imagem do atomizador novo de liga Inconel600® (A) e distribuição dos seus principais constituintes (Ni – B; Cr – C e Fe – D) obtidos por SEM. Aumento correspondente a 1500 vezes.

Comparando as superfícies do tubo usado neste trabalho (Figura 33) e um novo (Figura 32), nota-se que os principais constituintes do tubo da liga Inconel600® que são níquel, cromo e ferro permaneceram homoganeamente distribuídos no atomizador, mesmo após o uso deste para as análises. Tal fato indica que, provavelmente tais elementos não participam da rota de atomização do Sn.

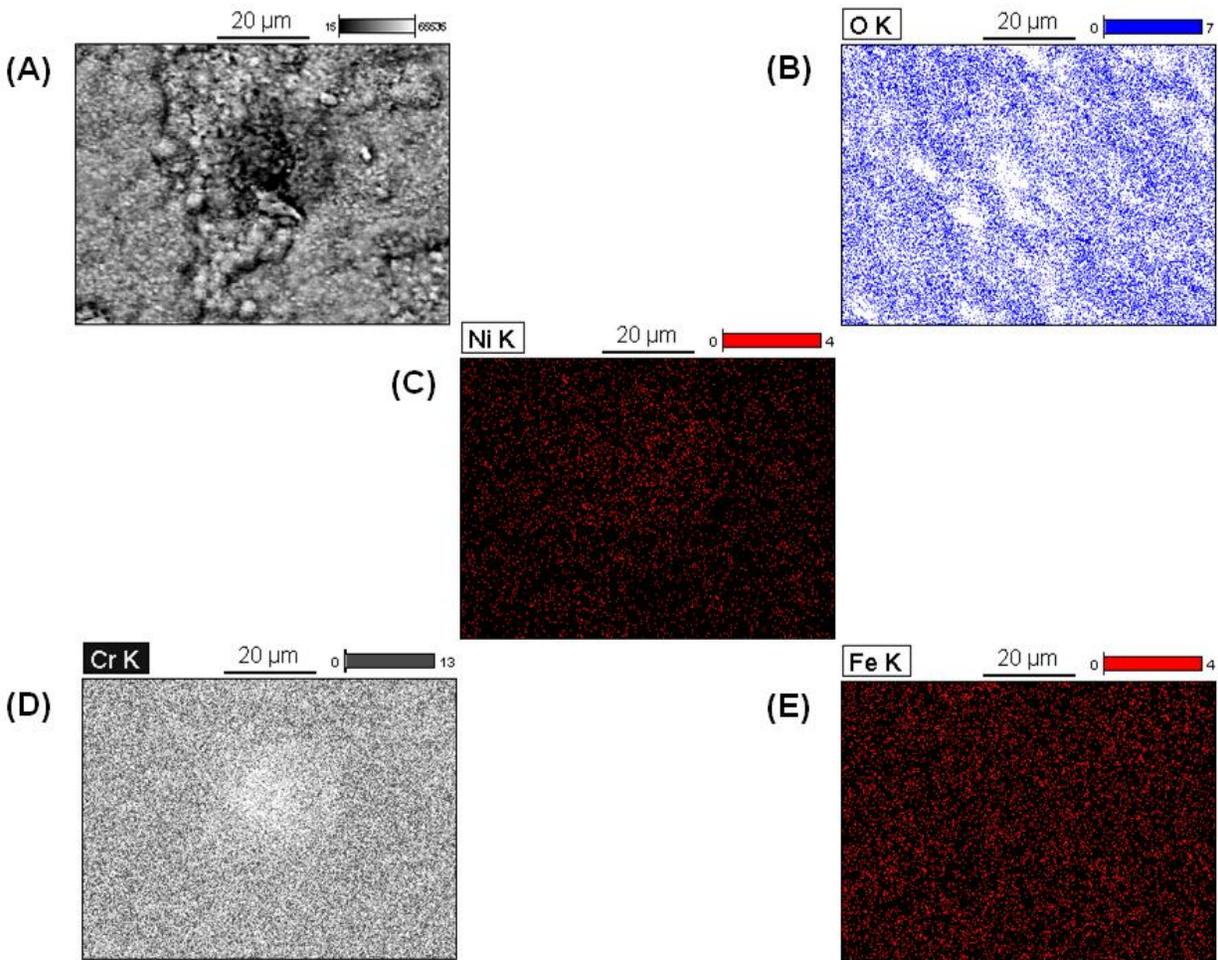


Figura 33: Imagem e distribuição dos elementos para o atomizador de liga Inconel600® utilizado nas análises durante aproximadamente 150 horas de trabalho (A) e os constituintes da liga: B – O; C – Ni; D – Cr e E – Fe. Imagem com aumento de 1500 vezes.

Além disso, a partir dos dados obtidos para a distribuição dos elementos principais para o tubo metálico utilizado nas análises (Figura 33), outro fato importante, discutido no item 5.3.2, em relação à rota de atomização do Sn pode ser confirmado devido à grande presença de óxidos encontrado no atomizador após o término dos experimentos (Figura 33B). Tais óxidos se encontram homogeneamente distribuídos por todo o forno metálico enquanto que, para o tubo novo, não foi observada a presença desses em sua superfície (Figura 32). Sendo assim, de acordo com a proporção de chama empregada nos experimentos (chama oxidante), bem como pelas análises de

SEM, há indícios de que a rota de atomização do Sn realmente ocorre via formação de óxidos.

6 CONCLUSÕES

O método MF-HG-AAS proposto para a determinação de estanho foi otimizado levando-se em consideração aspectos químicos e físicos, que influenciam nesse sistema, bem como o efeito de memória observado. Após a realização de todos os experimentos da otimização desta técnica, a sensibilidade da mesma foi avaliada por meio de uma curva de calibração obtida nas condições otimizadas. A exatidão e a precisão do método foram avaliadas por meio de experimentos envolvendo amostras de sedimento (PACS-2) e água (SRM 1643e). Os limites de quantificação e detecção do sistema MF-HG-AAS para o Sn recuperado foram de 23,7 e 7,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, para o sedimento e de 25,2 e 7,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para a amostra de água. Testes com alguns concomitantes em diferentes níveis também foram realizados, e os elementos avaliados não interferiram significativamente na determinação do Sn, com exceção do cobre em maiores concentrações. Com relação a análise morfológica do forno metálico, imagens obtidas pela técnica de SEM evidenciaram a formação de óxidos na superfície do atomizador usado neste trabalho, indicando uma possível rota de atomização do Sn via formação de óxidos. Nesse sentido, há uma perspectiva de aplicação do método MF-HG-AAS para a determinação de estanho em amostras biológicas, tais como sedimento e água, que contenham este metal em concentrações compatíveis com a técnica otimizada. Para amostras que apresentem concentrações de estanho abaixo dos limites obtidos para a MF-HG-AAS, um caminho seria realizar uma pré-concentração da amostra para posterior determinação do estanho por essa técnica. A MF-HG-AAS apresentou limites compatíveis com os de outras técnicas empregadas para a determinação de estanho, fato que acaba comprovando a potencialidade da mesma na determinação deste elemento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Howe, P.; Watts, P. “*Tin and inorganic tin compounds*”, **World Health Organization, Geneva, 2005**, *Concise International Chemical Assessment Document 65*, 1-70.
- [2] Ye, Y.; Sang, J.; Ma, H.; Tao, G. “*Gas-phase chemiluminescence with ozone oxidation for the determination of total tin in environmental samples using flow injection hydride generation and cryotrapping*”, **Analytica Chimica Acta, 2010**, *677*, 149-155.
- [3] Gui-bin, J.; Qun-fang, Z.; Ji-yan, L.; Di-jing, W. “*Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China*”, **Environmental Pollution, 2001**, *115*, 81-87.
- [4] Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 430, **2011**.
- [5] Boa Morte, E. S.; Barbosa, I. S.; Santos, E. C.; Nóbrega, J. A.; Korn, M. G. A. “*Axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry for monitoring tin concentration in canned tomato sauce samples*”, **Food Chemistry, 2012**, *131*, 348.
- [6] Boa Morte, E. S.; Korn, M. G. A.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; Pinto, P. C. A. G. “*Sequential injection fluorimetric determination of Sn in juices of canned fruits*”, **Talanta, 2009**, *79*, 1100.
- [7] Codex Alimentarius Commission—Foods and Agriculture Organization of the UN/World Health Organization.
- [8] Farías, S.; Rodríguez, R. E.; Ledesma, A.; Batistoni, D. A.; Smichowski, P. “*Assessment of acid media effects on the determination of tin by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*”, **Microchemical Journal, 2002**, *73*, 79–88.
- [9] B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH Weinheim, Germany, 1999.
- [10] Dědina, J., Tsalev, D.L.; *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Nova York: John Wiley & Sons Ltda, **1995**.
- [11] Holak, W. “*Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrometry*”, **Analytical Chemistry, 1969**, *41*, 1912-1913.
- [12] Lopes, A. S.; Arruda, M. A. Z. “*Determination of tin and lead in sediment slurries by graphite furnace atomic absorption spectrometry*”, **Microchimica Acta, 2009**, *164*, 445–451.
- [13] Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J. “*Slurry sampling of sediments and coals for the determination of Sn by HG-GF AAS with retention in the graphite tube treated*”

with Th or W as permanent modifiers”, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2004, 380, 570–577.

[14] Hosick, T. J.; Ingamells, R. L.; Machermer, S. D. “Determination of tin in soil by continuous hydride generation and inductively coupled plasma mass spectrometry”, **Analytica Chimica Acta**, 2002, 456, 263–269.

[15] D’Ulivo, A.; Dědina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Wang, Q.; Welz, B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 2011, 83 (6), 1283–1340.

[16] Braman, R.S.; Justen, L.L.; Foreback C.C.; *Direct volatilization-spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony*, **Analytical Chemistry**, 1972, 44, 2195-2199.

[17] Thompson, K.C.; Thomerson, D.R.; *Atomic-absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilizing the generation of covalent hydrides*, **Analyst**, 1974, 99, 595-601.

[18] D’Ulivo, A.; Dedina, J.; Lampugnani, L.; Matousek, T. “Mechanism of selenium hydride atomization, fate of free atoms and temperature distribution in an argon shielded, highly fuel-rich hydrogen-oxygen diffusion micro-flame studied by atomic absorption spectrometry”, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2002, 17, 253-257.

[19] Klassen, A.; Kim, M. L.; Tudino, M. B.; Baccan, N.; Arruda, M. A. Z. “A metallic furnace atomizer in hydride generation atomic absorption spectrometry: Determination of bismuth and selenium”, **Spectrochimica Acta Part B**, 2008, 63, 850–855.

[20] Ribeiro, A. S.; Arruda, M. A. Z.; Cadore, S. “A quartz tube atomizer with tungsten coil: a new system for vapor atomization in atomic absorption spectrometry”, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2002, 17, 1516.

[21] Klassen, A.; Figueiredo, E. C.; Baccan, N.; Arruda, M. A. Z. “Metal tube atomizer in hydride generation atomic absorption spectrometry for arsenic determination in animal tissues and sediment”, **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, 2010, 1, 2, 110-114.

[22] Arruda, M. A. Z.; Figueiredo, E. C. “Atomic spectrometry based on metallic tube atomizers heated by flame: Innovative strategies from fundamental to analysis”, **Spectrochimica Acta Part B**, 2009, 64, 451.

[23] Figueiredo, E. C.; Dedina, J.; Arruda, M. A. Z. “Metal furnace heated by flame as a hydride generation atomizer for atomic absorption spectrometry: Sb determination in environmental and pharmaceutical samples”, **Talanta**, 2007, 73, 621.

[24] Lehmann, E. L.; Fostier, A. H.; Arruda, M. A. Z. “Hydride generation using a metallic atomizer after microwave-assisted extraction for inorganic arsenic speciation in biological samples”, **Talanta**, 2013, 104, 187-192.

- [25] Pitzalis, E.; Mascherpa, M. C.; Onor, M.; D'Ulivo, A. Mechanisms involved in stannane generation by aqueous tetrahydroborate(III). Role of acidity and L-cysteine. **Spectrochimica Acta Part B**, **2009**, *64*, 309–314.
- [26] Florea, A. M.; Büsselberg, D. “*Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds*”, **BioMetals**, **2006**, *19*, 419–427.
- [27] Kannan, K.; Senthilkumar, K.; Elliott, J.E.; Feyk, L. A.; Giesy, J. P. “*Occurrence of butyltin compounds in tissues of water birds and seaducks from the United States and Canada*”, **Archives Environmental Contamination and Toxicology**, **1998**, *35*, 64–69.
- [28] Schebek, L.; Andrae, M. O.; Tobschal, H. J. “*Methyl- and butyltin compounds in water and sediments of the Rhine River*”, **Environmental Science & Technology**, **1991**, *25*, 871-878.
- [29] Abd-Allah, A. M. A. “*Occurrence of organotin compounds in water and biota from Alexandria harbours*”, **Chemosphere**, **1995**, *30*, 707-715.
- [30] Díez, S.; Ábalos, M.; Bayona, J. M. “*Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation*”, **Water Research**, **2002**, *36*, 905–918.
- [31] Gao, J.; Jianying, H.; Huajun, Z.; Xiaohui, J.; Baizhan, L. “*Occurrence and fate of organotins in a waterworks in North China*”, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, **2009**, *83*, 295–299.
- [32] Santos, D. M.; Sant’Anna, B. S.; Sandron, D. C.; Souza, S. C.; Cristale, J.; Marchi, M. R. R.; Turra, A. “*Occurrence and behavior of butyltins in intertidal and shallow subtidal surface sediments of an estuarine beach under different sampling conditions*”, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, **2010**, *88*, 322-328.
- [33] Rüdél, H.; Müller, J.; Steinhanses, J.; Schröter-Kermani, C. “*Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: results from the German environmental specimen bank*”, **Chemosphere**, **2007**, *66*, 1884–1894.
- [34] Yemenicioglu, S.; Mora, S. “*Occurrence and seasonal variation of butyltin species along the Mediterranean coast of Turkey*”, **Marine Pollution Bulletin**, **2009**, *58*, 163–166.
- [35] Hoch, M. “*Organotin compounds in the environment – an overview*”, **Applied Geochemistry**, **2001**, *16*, 719-743.
- [36] Weber, G. “*The importance of tin in the environment and its determination at trace levels*”, **Fresenius’s Journal of Analytical Chemistry**, **1985**, *321*, 217-221.
- [37] Blunden, S.; Wallace, T. “*Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect*”, **Food and Chemical Toxicology**, **2003**, *41*, 1651–1662.

- [38] Suzuki, Y.; Endo, Y.; Ogawa, M.; Kim, Y.; Onda, N.; Yamanaka, K. "Development of an analytical method to confirm toxic trimethylated tin in human urine", **Journal of Chromatography B**, 2008, 868, 116–119.
- [39] Ehman, K. D.; Phillips, P. M.; McDaniel, K. L.; Barone Jr., S.; Moser, V. C. "Evaluation of developmental neurotoxicity of organotins via drinking water in rats: dimethyl tin", **Neurotoxicology and Teratology**, 2007, 29, 622–633.
- [40] Kumasaka, K.; Miyazawa, M.; Fujimaki, T.; Tao, H.; Ramaswamy, B. R.; Nakazawa, H.; Makino, T.; Satoh, S. "Toxicity of the tributyltin compound on the testis in premature mice", **Journal of Reproduction and Development**, 2002, 48, 591-597.
- [41] Fent, K. "Ecotoxicological problems associated with contaminated sites", **Toxicology Letters**, 2003, 140–141, 353–365.
- [42] Cadore, S.; Bacan, N. "Continuous hydride generation system for the determination of trace amounts of bismuth in metallurgical materials by atomic spectrometry using an on-line stripping-type generator/gas-liquid", **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 1997, 12, 637-642.
- [43] Gáspar, A.; Berndt, H. "Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) – a simple method for trace element determination with microsamples in the $\mu\text{g/l}$ concentration range", **Spectrochimica Acta Part B**, 2000, 55, 587-597.
- [44] Brancalion, M. L.; Sabadini, E.; Arruda, M. A. Z. "Description of the thermospray formed at low flow rate in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry based on high-speed images", **Analytical Chemistry**, 2007, 79, 6527-6533.
- [45] Cecil E.; Hall.; "Introduction to Electron Microscopy", 2nd. ed. Estados Unidos da América: Mc Graw-Hill, 1966, 1-3.
- [46] Michler, G. H. "Electron-microscopy in polymer science", **Applied Spectroscopy Reviews**, 1993, 28, 327.
- [47] Sebastião, V.; Canevarolo, Jr. "Técnicas de caracterização de polímeros", São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2003, 165-175.
- [48] Sawyer, L. C.; Grubb, D. T. "Polymer Microscopy", 1996, 2nd ed., Chapman & Hall, Londres.
- [49] Mark, H. F.; Bikale, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1985, 2 ed., 5, John Wiley & Sons, New York.
- [50] Welz, B.; Curtius, A. J.; Schlemmer, G.; Ortner, H. M.; Birzer, W. "Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry – III. The lanthanum modifier and the determination of phosphorus", **Spectrochimica Acta Part B**, 1986, 41, 1175- 1201.
- [51] Pereira-Filho, E. R.; Pérez, C. A.; Poppi, R. J.; Arruda, M. A. Z. "Metals, distribution and investigation of L'vov plataform surface using principal component analysis, multi-

way principal component analysis, micro synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry and scanning electron microscopy after the determination of Al in a milk slurry sample”, **Spectrochimica Acta Part B**, 2002, 57, 1259-1276.

[52] Flores, A.V.; Pérez, C.A.; Arruda, M.A.Z.; “Evaluation of a synergetic effect between Rh as permanent chemical modifier and acetylacetone as complexing agent in Sc determination in sediment slurry samples by ETAAS”, **Analytica Chimica Acta**, 2005, 530, 299-305.

[53] Klassen, A. **Avaliação de tubo metálico como atomizador na técnica de HG-AAS: análise de parâmetros analíticos e morfológicos**. 2007. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

[54] Inczédy, J.; Lengyel, T.; Ure, A.M., Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules 1997, 3rd. ed., IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry Division, 1997. Disponível em: http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/. Acessado em: dezembro de 2012.

[55] N. N. Greenwood; A. Earnshaw. “*Chemistry of the Elements*”. 2001, Second Edition. Oxford, Butterworth-Heinemann, 373.

[56] Matusiewicz, H.; Krawczyk, M. “Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry”, **Analytical Letters**, 2010, 43, 2543-2562.

[57] Unal, S.; Yalçın, S. “Development of a continuous flow hydride generation laser-induced breakdown spectroscopic system: Determination of tin in aqueous environments”, **Spectrochimica Acta Part B**, 2010, 65, 750–757.

[58] Ulusoy, S.; Ulusoy, H. I.; Akcay, M.; Gurkan, R. “Inexpensive and versatile method for trace Sn(II) and Sn(IV) ions in food samples by CPE/FAAS”, **Food Chemistry**, 2012, 134, 419-426.

[59] Moreda-Piñeiro, J.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernández-Fernández, E.; Prada-Rodríguez, D. “Tin determination in marine sediment, soil, coal fly ash and coal slurried samples by hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry”, **Analytica Chimica Acta**, 2002, 461, 261–271.

[60] Feng, Y. L.; Narasaki, H. “Speciation of organotin compounds in marine sediments by capillary column gas chromatography-atomic absorption spectrometry coupled with hydride generation”, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2002, 372, 382–386.

ANEXO I – Carta de certificação do material PACS-2.

Certified Reference Material



National Research
Council Canada

Conseil national
de recherches Canada

HISS-1, MESS-3, PACS-2

Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents

The following tables show those constituents for which certified and information values have been established. Certified values are based on the results of determinations by at least two independent methods of analysis. The uncertainties represent 95% confidence limits for an individual sub-sample of 250 mg or greater. The uncertainties in the certified values of the butyltins are based on the expanded uncertainties.**

Trace Metals

(milligrams per kilogram)

	HISS-1	MESS-3	PACS-2
Antimony	(0.13)*	1.02 ± 0.09	11.3 ± 2.6
Arsenic	0.801 ± 0.099	21.2 ± 1.1	26.2 ± 1.5
Beryllium	0.129 ± 0.023	2.30 ± 0.12	1.0 ± 0.2
Cadmium	0.024 ± 0.009	0.24 ± 0.01	2.11 ± 0.15
Chromium	30.0 ± 6.8†	105 ± 4	90.7 ± 4.6
Cobalt	(0.65)*	14.4 ± 2.0	11.5 ± 0.3
Copper	2.29 ± 0.37	33.9 ± 1.6	310 ± 12
Lead	3.13 ± 0.40	21.1 ± 0.7	183 ± 8
Lithium	2.83 ± 0.54	73.6 ± 5.2	32.2 ± 2.0
Manganese	66.1 ± 4.2	324 ± 12	440 ± 19
Mercury	(0.01)*	0.091 ± 0.009	3.04 ± 0.20
Molybdenum	(0.13)*	2.78 ± 0.07	5.43 ± 0.28
Nickel	2.16 ± 0.29	46.9 ± 2.2	39.5 ± 2.3
Selenium	0.050 ± 0.007	0.72 ± 0.05	0.92 ± 0.22
Silver	0.016 ± 0.002	0.18 ± 0.02	1.22 ± 0.14
Strontium	96.9 ± 11.2	129 ± 11	276 ± 30
Thallium	(0.06)*	0.90 ± 0.06	(0.6)*
Tin	(0.11)*	2.50 ± 0.52	19.8 ± 2.5
Uranium	(0.26)*	(4)*	(3.)*
Vanadium	6.80 ± 0.78	243 ± 10	133 ± 5
Zinc	4.94 ± 0.79	159 ± 8	364 ± 23
Tributyltin (as Sn)**	---	---	0.890 ± 0.105
Dibutyltin (as Sn)**	---	---	1.047 ± 0.064
Monobutyltin (as Sn)**	---	---	(0.6)*

*information value only

† see page 3

** a separate certificate for the butyltins is available.

NRC-CNRC

ANEXO II – Carta de certificação do material SRM 1643e.



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 1643e

Trace Elements in Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1643e consists of approximately 250 mL of acidified water in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminized plastic bag to maintain stability. SRM 1643e simulates the elemental composition of fresh water. Nitric acid is present at a concentration of approximately 0.8 mol/L to stabilize the trace elements.

Certified Values: The certified values for 29 elements in SRM 1643e are listed in Table 1. All values are reported both as mass fractions ($\mu\text{g}/\text{kg}$) and as mass concentrations ($\mu\text{g}/\text{L}$). A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST [1]. The certified values are the average of the gravimetrically prepared value and a value determined by either inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The expanded uncertainty for each certified value is calculated as

$$U = ku_c$$

where k is the coverage factor for a 95 % confidence interval and u_c is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO and NIST Guides [2]. The value of u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the gravimetric preparation, the ICP-MS or ICP-OES determination, method bias [3], and stability.

Information Value: A rhenium value is listed in Table 2 for information purposes only. An information value is considered to be a value that will be of interest to the SRM user, but insufficient information is available to assess the uncertainty associated with the value [1]. The information value is based on results from one NIST method.

Expiration of Certification: This certification of SRM 1643e is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 March 2014**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate. This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certification, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of T.A. Butler and G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division. The ICP-MS analyses were performed by T.A. Butler, L.L. Yu, and G.C. Turk. The ICP-OES analyses were performed by T.A. Butler and G.C. Turk.

Statistical analysis of the experimental data was performed by S.D. Leigh and D.D. Leber of the NIST Statistical Engineering Division.

The support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 26 March 2009
See Certificate Revision History on Last Page

SRM 1643e

Page 1 of 3

Table 1. Certified Values, Expanded Uncertainties, and Coverage Factors for Trace Elements in SRM 1643e

Element	Mass Fraction ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			Mass Concentration ($\mu\text{g}/\text{L}$)			<i>k</i>
Aluminum	138.33	\pm	8.4	141.8	\pm	8.6	3.2
Antimony	56.88	\pm	0.60	58.30	\pm	0.61	2.0
Arsenic	58.98	\pm	0.70	60.45	\pm	0.72	2.0
Barium	531.0	\pm	5.6	544.2	\pm	5.8	2.0
Beryllium	13.64	\pm	0.16	13.98	\pm	0.17	2.0
Bismuth	13.75	\pm	0.15	14.09	\pm	0.15	2.0
Boron	154.0	\pm	3.8	157.9	\pm	3.9	2.4
Cadmium	6.408	\pm	0.071	6.568	\pm	0.073	2.0
Calcium	31 500	\pm	1 100	32 300	\pm	1 100	2.8
Chromium	19.90	\pm	0.23	20.40	\pm	0.24	2.0
Cobalt	26.40	\pm	0.32	27.06	\pm	0.32	2.0
Copper	22.20	\pm	0.31	22.76	\pm	0.31	2.1
Iron	95.7	\pm	1.4	98.1	\pm	1.4	2.0
Lead	19.15	\pm	0.20	19.63	\pm	0.21	2.0
Lithium	17.0	\pm	1.7	17.4	\pm	1.7	3.2
Magnesium	7 841	\pm	96	8 037	\pm	98	2.0
Manganese	38.02	\pm	0.44	38.97	\pm	0.45	2.0
Molybdenum	118.5	\pm	1.3	121.4	\pm	1.3	2.0
Nickel	60.89	\pm	0.67	62.41	\pm	0.69	2.0
Potassium	1 984	\pm	29	2 034	\pm	29	2.1
Rubidium	13.80	\pm	0.17	14.14	\pm	0.18	2.0
Selenium	11.68	\pm	0.13	11.97	\pm	0.14	2.0
Silver	1.036	\pm	0.073	1.062	\pm	0.075	3.2
Sodium	20 230	\pm	250	20 740	\pm	260	2.0
Strontium	315.2	\pm	3.5	323.1	\pm	3.6	2.0
Tellurium	1.07	\pm	0.11	1.09	\pm	0.11	3.2
Thallium	7.263	\pm	0.094	7.445	\pm	0.096	2.0
Vanadium	36.93	\pm	0.57	37.86	\pm	0.59	2.1
Zinc	76.5	\pm	2.1	78.5	\pm	2.2	2.6

Table 2. Information Value for Trace Elements in SRM 1643e

Element	Mass Fraction ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Mass Concentration ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Rhenium	110	113

Preparation of Material: SRM 1643e was prepared at NIST using only high purity reagents. The containers were acid cleaned before use. In the preparation, a polyethylene cylindrical tank was filled with deionized water and sufficient nitric acid to make the solution approximately 0.8 mol/L. Known masses of the matrix elements (sodium, potassium, calcium, and magnesium) were added to the tank solution as solutions prepared from the same primary materials used to prepare the SRM 3100 Series of Single Element Solutions. Known masses of the other elements were then added to the tank solution using weighed aliquots of the SRM 3100 Series. The final total mass of the tank solution was determined, allowing calculation of the gravimetrically prepared mass fraction for each element. Mass concentrations were calculated using the measured density of 1.025 g/mL. After mixing thoroughly, the solution was transferred to clean 250 mL polyethylene bottles.