

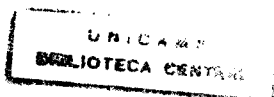
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

***ESTUDO DE MODIFICADORES QUÍMICOS E SUPERFÍCIES
MODIFICADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ESTANHO
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM
FORNO DE GRAFITE***

APARECIDA PEREIRA DOS ANJOS
TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. NIVALDO BACCAN

1997



UNIDADE	OC
N.º CHAMADA	IT/UNICAMP
	An 58e
V.	Ez.
TOMBO BC/	30635
PROC.	28/197
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/03/97
N.º CPD	

CM-00098448-3

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Anjos, Aparecida Pereira dos
An58d Estudo de modificadores químicos e superfícies modificadas para a determinação de estanho por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite / Aparecida Pereira dos Anjos. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Estanho. 2. *Forno de grafite. 3. *Modificador químico. I. Baccan, Nivaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

*Dedico este trabalho para minha
mãe, pelo amor, dedicação e
força em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pela sua orientação, dedicação e amizade no decorrer deste trabalho.

Ao Instituto de Química - UNICAMP pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

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

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho;

Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, dos quais aguardo críticas e sugestões.

À Prof^a. Dra Solange Cadore pelo apoio constante, e principalmente pela amizade e dedicação;

Ao Fernando Schmidt, o *Bill Gates* da Química, pelos infinitos *helps*, além da especial amizade, é claro;

À Rose e à Helena pela amizade e ajuda sempre;

A todos os amigos do laboratório, que de certa forma deram sua contribuição para este trabalho.

Aos meus irmãos, de modo especial à Celma e Patrícia, pelo apoio durante as horas difíceis.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	01
OBJETIVOS DO TRABALHO.....	02
 CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
II.1-ESTANHO.....	03
II.1.1- Ocorrência e distribuição na natureza.....	03
II.1.2- Uso industrial.....	04
II.1.3- Efeitos biológicos.....	05
II.1.3.1- Essencialidade.....	05
II.1.3.2- Toxicologia.....	07
II.1.4- Determinação de estanho.....	08
II.2- ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE- (EAA-FG).....	10
II.2.1- Um breve histórico.....	10
II.2.2- Interferências em EAA-FG.....	15
II.2.3- Condições STPF.....	16
II.2.3.1- Plataforma de L'vov.....	17
II.2.3.2- Absorbância integrada.....	17
II.2.3.3- Eletrônica rápida.....	18
II.2.3.4- Potência máxima de aquecimento.....	19
II.2.3.5- Correção de fundo Zeeman.....	19
II.2.3.6- Grafite revestido piroliticamente.....	21

II.2.3.7- Modificadores químicos.....	22
II.2.3.8- Superfícies modificadas.....	25
II.3- MECANISMOS DE ATOMIZAÇÃO NO FORNO DE GRAFITE.....	27
II.4- DETERMINAÇÃO DE ESTANHO POR EAA-FG.....	30
II.5- MECANISMOS DE ATOMIZAÇÃO DE ESTANHO NO FORNO DE GRAFITE.....	32

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL.....	34
III.1- Instrumentação.....	34
III.2- Procedimento experimental.....	34
III.3- Interferentes na determinação de estanho por EAA-FG.....	35
III.3.1- Interferência de sais de sulfato.....	35
III.3.2- Interferência de sais de cloreto.....	35
III.3.3- Efeito dos íons metálicos.....	35
III.4- Modificadores químicos na determinação de estanho por EAA-FG	
III.4.1- Curvas de pirólise.....	35
III.5- Superfícies modificadas.....	36
III.5.1- Procedimento para a impregnação das plataformas.....	36
III.5.2- Estudo da superfície da plataforma por microscopia eletrônica.....	37
III.5.3- Curvas de pirólise.....	36
III.6- Aplicações dos modificadores químicos e superfícies impregnadas	
III.6.1- Eliminação de interferentes.....	37

- Sais de sulfato.....	37
- Ácido sulfúrico.....	37
- Sódio e potássio.....	38
III.6.2- Amostras.....	38
- Efluente industrial.....	38
- Esgoto doméstico.....	38
- Água de mar.....	39
III.7- Pré-concentração de estanho.....	39
III.7.1-Coprecipitação com hidróxido de ítrio.....	39
- Procedimento para a coprecipitação.....	39
- Estudo da quantidade de coprecipitante.....	39
- Estudo do volume de fase aquosa.....	40
III.7.2- Método das injeções múltiplas.....	40
III.8- Avaliação da precisão e do desgaste da plataforma.....	40
III.9- Avaliação da exatidão com padrões certificados.....	41

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
IV.1- Interferência de sais de sulfato.....	42
IV.2- Interferência de sais de cloreto.....	43
IV.3-. Estudo do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico.....	44
IV.3.1- Estudo da temperatura de pirólise.....	45
IV.3.2- Eliminação de interferência causada por sulfato.....	47

IV.4- Estudo da mistura $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico.....	47
IV.4.1- Estudo da temperatura de pirólise.....	48
IV.4.2- Aplicação em amostra de efluente industrial.....	49
IV.5- Estudo da influência dos cátions na determinação de estanho.....	50
IV.6- Estudo dos metais alcalinos terrosos como modificadores químicos.....	51
IV.6.1- Estudo das temperaturas de pirólise.....	51
IV.6.2- Aplicação em amostras.....	54
- Efluente industrial.....	54
- Esgoto doméstico.....	56
IV.7- Plataformas impregnadas.....	57
IV.7.1- Estudo da superfície da plataforma.....	59
IV.7.2- Estudo das temperaturas de pirólise.....	62
IV.7.3- Aplicações.....	63
- Interferência de sais de sódio e potássio.....	63
- Efeito da concentração do H_2SO_4	64
- Aplicação em amostras.....	67
IV.8- Pré-concentração de estanho.....	70
IV.8.1-Coprecipitação com hidróxido de ítrio.....	70
IV.8.1.1- Estudo da quantidade de coprecipitante.....	70
IV.8.1.2- Efeito do volume de fase aquosa.....	71
IV.8.1.3- Aplicação em amostras.....	71
IV.8.2- Método das múltiplas injeções.....	73

IV.9- Sensibilidade.....	74
--------------------------	----

IV.10- Avaliação da precisão e do desgaste da plataforma.....	75
---	----

IV.11- Avaliação da exatidão.....	76
-----------------------------------	----

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES.....	78
-----------------	----

CAPÍTULO VI

APÊNDICES.....	80
----------------	----

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
---------------------------------	----

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura II.1- Tubo de grafite.....	11
Figura II.2- Atomizador eletrotérmico.....	12
Figura II.3- Perfil da curva temperatura vs tempo para um experimento no forno de grafite.....	12
Figura II.4- Efeito Zeeman normal.....	20
Figura II.5- Diagrama geral de reações no tubo de grafite.....	28
Figura IV.1- Curvas de temperatura de pirólise para estanho em HNO_3 0,5% e na presença de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador.....	46
Figura IV.2- Curvas de temperatura de pirólise para estanho em HNO_3 0,5% e na presença da mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	48
Figura IV.3- Perfis das absorbâncias para amostra de efluente utilizando-se a mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.....	49
Figura IV.4- Perfis das absorbâncias para Ca, Ba e Sr como modificadores...	52
Figura IV.5- Curvas de temperaturas de pirólise para estanho em HNO_3 0,5% e na presença de Ca, Ba e Sr como modificadores.....	53
Figura IV.6- Perfis das absorbâncias para amostra de efluente utilizando-se Ca, Ba e Sr como modificadores.....	54

Figura IV.7- Curvas de calibração para adição-padrão em amostra de efluente utilizando-se Ca, Ba e Sr como modificadores.....	55
Figura IV.8- Perfis das absorbâncias para amostra de esgoto utilizando Ba como modificador.....	56
Figura IV.9- Perfis das absorbâncias para plataforma não impregnada e impregnadas com tório e ítrio.....	58
Figura IV.10- Micrografias eletrônica da superfície das plataformas.....	60
Figura IV.11- Curvas de pirólise para estanho em plataforma pirolítica e em plataformas impregnadas com tório, ítrio e zircônio.....	62
Figura IV.12- Efeito da concentração do ácido sulfúrico no sinal de Sn.....	65
Figura IV.13- Perfis das absorbâncias para estanho em presença de H ₂ SO ₄ , plataforma impregnada com tório.....	66
Figura IV.14- Perfis das absorbâncias para amostra de água de mar; plataforma impreganda com tório.....	67
Figura IV.15- Perfis das absorbâncias para amostra de esgoto; plataforma impregnada com ítrio.....	68
Figura IV.16- Perfis das absorbâncias para amostra de esgoto; plataforma impregnada com tório.....	68
Figura IV.17- Curva de calibração para adição-padrão para amostra de efluente de plataforma impregnada com tório.....	69

Figura IV.18- Perfis das absorbâncias para amostra de efluente e água de mar após coprecipitação com hidróxido de ítrio.....	72
Figura IV.19- Curvas de calibração para o método das múltiplas injeções.....	74
Figura IV.20- Perfis das absorbâncias para plataforma nova e após 360 atomizações.....	76
Figura IV.21- Curva analítica para estanho.....	77

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela II.1- Uso industrial de estanho e seus compostos.....	05
Tabela II.2- Teor de estanho em alimentos e tecidos humanos.....	06
Tabela II.3- Técnicas para determinação de estanho.....	09
Tabela II.4- Limites de detecção para vários elementos em forno de grafite.....	14
Tabela II.5- Aplicações de EAA-FG.....	14
Tabela II.6- Condições STPF.....	16
Tabela II.7- Modificadores químicos.....	25
Tabela II.8- Modificadores químicos para a determinação de estanho.....	31
Tabela II.9- Superfícies modificadas para a determinação de estanho.....	32
Tabela III.1- Condições experimentais para estanho no forno de grafite.....	34
Tabela IV.1- Interferência de sais de sulfato.....	42
Tabela IV.2- Efeito do íon cloreto.....	44
Tabela IV.3- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico para eliminar interferência de sais de sulfato.....	47
Tabela IV.4- Efeito dos íons metálicos.....	50

Tabela IV.5- Interferência de sódio e potássio.....	63
Tabela IV.6- Efeito da quantidade de ítrio para a coprecipitação.....	71
Tabela IV.7- Teste de recuperação em amostras utilizando coprecipitação com hidróxido de ítrio.....	73
Tabela IV.8- Massas características para estanho.....	75
Tabela IV.9- Avaliação de exatidão com padrões certificados SRM 94c e SRM 361.....	77

RESUMO

O estanho é um elemento importante em estudos do meio ambiente e é essencial para o homem a nível de traços. A determinação direta de estanho por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG) apresenta uma série de dificuldades como perdas por volatilização, interações com o grafite e interferências de matriz.

Neste trabalho, o uso de nitrato de cálcio, bário e estrôncio como modificadores químicos para a determinação de estanho provocou aumento significativo no sinal analítico desse elemento. Na ausência de um modificador, a máxima temperatura de pirólise para estanho foi de aproximadamente 800 °C, mas adicionando 30 µg de bário ou 20 µg de estrôncio ou ainda 20 µg de cálcio à soluções de 40 ng mL⁻¹ de estanho, as temperaturas de pirólise permitidas passaram para 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C, respectivamente.

O tratamento da superfície da plataforma de grafite com metais que formam carbetos como tório, ítrio e zircônio melhoraram a atomização de estanho. As modificações na superfície dos atomizadores de grafite apresentaram muitas vantagens. Particularmente aumentou o tempo de vida do atomizador, reduziram os efeitos de matriz e absorção de radiação não específica. Houve também um aumento na sensibilidade e melhoria na precisão das medidas.

Esses sistemas foram aplicados na determinação de estanho em amostras de efluente industrial, esgoto doméstico, água de mar sintética e materiais de referência certificados SRM-NIST.

ABSTRACT

Tin is an important element from an environmental viewpoint and is essential for humans at trace levels. However, the direct determination of tin by graphite furnace AAS has been fraught with problems such as volatilization loss, interaction with the graphite surface and sample matrix interference.

In the present work, the use of the calcium, barium and strontium nitrate as chemical modifiers for tin determination, markedly increased the sensitivity for this element. Without a modifier the maximum pyrolysis temperature for tin was about 800 °C, but with the addition of 20 µg of calcium, 30 µg of barium or 20 µg of strontium, the pyrolysis temperature increased to 1200 °C, 1000 °C and 1100 °C, respectively.

Improvements in the atomization of tin are provided by treating the surface of the graphite platform with elements such as thorium, yttrium and zirconium which form refractory carbides. Modification of the surface of graphite atomizers has a number of advantages. In particular, it extended the lifetime and operational stability of the atomizer, reduced matrix effects and non-specific light absorption, increased the sensitivity and improved the precision of the data obtained.

These systems were applied to the determination of tin in industrial effluents, synthetic seawater, municipal liquid waste samples and SRM-NIST certified standards.

I- INTRODUÇÃO

A necessidade de determinar com precisão e exatidão quantidades cada vez menores de espécies químicas tem exigido o desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais. Do ponto de vista da determinação de elementos químicos, tópico de grande importância em estudos geológicos, ambientais e clínicos, a espectrometria atômica ocupa um lugar de destaque¹.

Dentro desse grupo encontra-se a Espectrometria de Absorção Atômica com o Forno de Grafite (EAA-FG), que tem sido uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos a nível de traços por apresentar alta sensibilidade e boa seletividade².

Contudo, elementos como o estanho apresentam sérias dificuldades em serem determinados através dessa técnica. Essas dificuldades estão associadas a perdas por volatilização, interações com o grafite e interferências de matriz³.

No sentido de superar esses problemas foi introduzido um conceito denominado STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) o que inclui uma série de condições para uma análise praticamente livre de interferências⁴.

Dentro desse conceito está a utilização de substâncias denominadas modificadores químicos, essencialmente para evitar a volatilização do elemento de interesse antes da atomização e diminuir interferências de matriz⁴.

O interesse na determinação de estanho a nível de traços no meio ambiente tem aumentado devido ao crescente uso de seus compostos orgânicos e inorgânicos na indústria. Por esse motivo torna-se necessária a resolução dos problemas relacionados à sua determinação³.

OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem por objetivo o estudo de uma série de substâncias que possam agir como modificadores químicos para estabilização do estanho, e a avaliação da performance analítica de plataformas modificadas com soluções de metais que formam carbetos, como tório, ítrio e zircônio.

Considerando-se os baixos níveis de concentração de estanho em amostras ambientais, estudos de pré-concentração também são objetivos deste trabalho. Foram avaliados dois métodos, a coprecipitação com hidróxido de ítrio, que atua simultaneamente como modificador químico, e o método das múltiplas injeções.

II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- ESTANHO

II.1.1- Ocorrência e distribuição na natureza

O estanho é encontrado na natureza quase exclusivamente como óxido de estanho (IV), conhecido como cassiterita ou pedra-estanho. Pequenas quantidades de estanito, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$, são conhecidas e, ocasionalmente, pequenas quantidades de estanho metálico são encontradas na natureza juntamente com o ouro.⁵

Estima-se que a quantidade de estanho na crosta terrestre seja da ordem de $3 \mu\text{g g}^{-1}$, mas são possíveis fatores de enriquecimento de três a quatro ordens de magnitude em solos ricos em estanho ou depósitos minerais. Em águas doces⁶ e oceânicas⁷ o nível de estanho está na faixa de 0,01 a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e, na água de mar, $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Na água de mar o estanho é altamente enriquecido na microcamada superficial⁸. A quantidade de estanho está relacionada com a distância da costa⁹. Contudo, pouco é conhecido sobre as espécies químicas atuais de estanho na água, as quais dependem do pH, salinidade e outros parâmetros. Algumas investigações propõem que $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ seja a espécie mais importante de estanho presente na água de mar¹⁰.

No meio ambiente devem ser considerados não somente compostos inorgânicos ou orgânicos de estanho, mas também espécies organometálicas. O estanho pode ser metilado por alguns microorganismos¹¹, e muitos compostos de organoestanho são distribuídos para o ar e para a água através do uso industrial.

A concentração de estanho no ar e na água pode variar consideravelmente dependendo da origem da amostra. A contribuição industrial é particularmente relevante⁸.

II.1.2- Uso industrial

A produção mundial anual de estanho é de aproximadamente 2×10^5 toneladas⁷. O estanho metálico é preparado principalmente pela redução do seu óxido, sendo usado principalmente em chapas para a indústria de alimentos, além de ligas e compostos inorgânicos⁶.

Em adição ao uso extensivo de estanho metálico e suas ligas, vários compostos de estanho são empregados na indústria. O óxido de estanho (IV) é usado em esmaltes vítreos, em superfícies de cerâmica e como pó de polimento. Cloretos de estanho são usados como estabilizantes de perfume e agentes redutores. O fluoreto de estanho (II) é usado extensivamente em aditivos para cremes dentais⁵.

Compostos de monobutilestanho estabilizam filmes plásticos enquanto dibutil e outros organoestanhos estão presentes como estabilizantes em cloreto de polivinila (PVC), em até 1% em peso de estanho. Compostos de tributilestanho são utilizados em fungicidas industriais, inseticidas, anti-fungos para tintas e desinfetantes; derivados de trifenilestanho são manufaturados em centenas de toneladas e usadas como pesticidas na agricultura⁵.

Os compostos organoestanhos são utilizados também como aditivos estabilizantes de calor e luz para plásticos como o PVC, sendo também o uso de agentes biocidas importante, pois vêm aumentando, devido à relativamente baixa toxicidade desses compostos aos mamíferos e a degradação dos mesmos a compostos não tóxicos no meio ambiente⁸.

Certos estabilizantes com base em dioctilestanho têm sido aprovados em muitos países para uso em PVC e embalagens de gêneros alimentícios, mas a migração de compostos para os alimentos deve ser rigorosamente controlada. O nível máximo geralmente permitido é de aproximadamente $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ expresso como estanho total¹².

A tabela II.1 mostra alguns dos exemplos mais importantes para as aplicações industriais do estanho e seus compostos.

Tabela II.1- Uso industrial de estanho e seus compostos ⁶

TIPO DE COMPOSTO	UTILIZAÇÃO
Sn metálico	folha de Flandres lâmina de Sn
Ligas de Sn	bronze solda diferentes ligas de estanho Nb-Sn-supercondutores
Compostos inorgânicos	SnO ₂ , agente para polimento SnS ₂ , pseudo-pigmento para tintas SnF ₂ , pasta dental SnCl ₂ , anti-oxidante
Compostos de organoestanho	Aditivos estabilizantes de luz e calor (PVC), agentes biocidas Catálise de polimerização

II.1.3- Efeitos biológicos

II.1.3.1- Essencialidade

Ainda não existe evidência clara da essencialidade do estanho para o homem, apesar deste elemento ter sido considerado essencial para o crescimento de ratos nas investigações feitas por Schwarz e colaboradores, em 1970¹³.

A quantidade de estanho nos tecidos humanos depende fortemente da dieta (composição da alimentação , uso de enlatados). A média diária de ingestão de estanho é de 4 mg¹⁴. Pouco se conhece sobre os processos de absorção, mas algumas evidências mostram que a eficiência da absorção é afetada pela forma em que o estanho está presente⁶. Por exemplo, a absorção de Sn (II) pelo trato gastrointestinal é mais efetiva que a absorção de Sn (IV). (3-8% comparado a 1%). Estanho (II) é adicionado a alguns alimentos como

anti-oxidante e pode também ser liberado de enlatados. A absorção de estanho inorgânico normalmente é baixa. A presença de agentes orgânicos complexantes como ácido cítrico, contudo, pode aumentar drasticamente a eficiência da absorção (para 23% ao invés de 1%).O estanho absorvido é eliminado através da urina, mas também é importante a eliminação através da transpiração ¹⁴.

A tabela II.2 mostra o teor de estanho em alguns alimentos e diferentes tecidos humanos ⁶.

Tabela II.2- Teor de estanho em alimentos e tecidos humanos ⁶

MATRIZ	QUANTIDADE DE ESTANHO
<i>Alimentos</i>	
Farinha	10 ng/g
Leite em pó	50 ng/g
Espinafre	20 ng/g
Peixe	4-8 µg/g
Rim de porco	20 ng/g
Óleos comestíveis	0,1-0,3 µg/g
Sucos de fruta enlatados	28-105 µg/g
Laranja	150 ng/g
Limonada	0,1-5 µg/g
Refrigerante	120 ng/g
Suco de uva enlatado	245-260 µg/g
Água mineral	até 670 ng/g
<i>Tecidos humanos</i>	
Cabelo (de homem)	240 ng/g
Cabelo (de mulher)	870 ng/g
Sangue (total)	100-300 ng/g
Sangue (plasma, soro)	30-100 ng/g
Urina	1-13 ng/g
Cérebro	5-20 ng/g
Rim	30-50 ng/g
Fígado	30-50 ng/g
Pulmão	10-20 ng/g

II.1.3.2- Toxicologia

O estanho é considerado um nutriente vital. Entretanto, seus compostos presentes no corpo humano sofrem uma série de reações com tecidos e enzimas, as quais são degradadas e levam à várias formas de intoxicação ¹⁵.

A principal fonte de ingestão de estanho pelo homem é o alimento, com exceção das áreas poluídas pelas indústrias, onde as concentrações de estanho no ar e na água são elevadas. Alimentos enlatados ou embalados em materiais plásticos podem conter níveis maiores de estanho. Estanho ocorre em diferentes formas químicas [Sn (II) / Sn (IV), complexos orgânicos e inorgânicos e compostos de organoestanho], os quais influenciam os mecanismos de absorção assim como a toxicidade. Estanho (II), por exemplo, é mais tóxico que estanho (IV). O nível máximo permitido em alimentos pela Organização Mundial de Saúde é de $0,25 \text{ mg g}^{-1}$ ¹⁶. Normalmente essa concentração não é atingida, porém são encontrados valores da ordem de 2 g L^{-1} em sucos de fruta enlatados. A quantidade de estanho em alimentos enlatados é influenciada pelo pH, temperatura, quantidade de oxigênio (latas abertas) e presença de outras substâncias, como fenóis, nitratos ou sais de cobre.⁶

Uma vez que apenas uma pequena porcentagem do estanho inorgânico é absorvida pelo trato gastrointestinal, este praticamente não é considerado tóxico. Por outro lado, o aumento da absorção de estanho, complexado por substâncias orgânicas tem sido considerado. Os primeiros sintomas gastrointestinais aparecem com uma ingestão de $(5-7) \cdot 10^{-3} \text{ mg g}^{-1}$ de peso do corpo ⁶. Efeitos tóxicos reais são observados quando ingeridos alimentos com mais de $1,4 \text{ mg g}^{-1}$ de estanho. Os sintomas são: dor de cabeça, febre, diarreia, vômito, náuseas e cólicas abdominais ¹⁴. Experiências com animais mostraram efeitos sistemáticos a níveis subtóxicos ($10-30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ em alimento). Nesses efeitos estão inclusos a inibição de enzimas ⁶ e a redução da secreção do ácido gástrico. Também têm sido citadas interações com o metabolismo de outros elementos essenciais como ferro, cobre e zinco¹⁴.

Em contraste com a baixa toxicidade do estanho inorgânico, alguns compostos de organoestanho são altamente tóxicos. Os compostos triorganoestanho são as espécies mais tóxicas, mas existem diferenças na toxicidade de acordo com o tamanho da cadeia do grupo orgânico e do tipo de animal pesquisado ¹⁴. Para os mamíferos, os compostos trietilestanho são os mais tóxicos. Com o aumento da cadeia a toxicidade diminui.

O efeito tóxico dos triorganoestanhos está relacionado ao fato deles poderem levar ânions como Cl^- e OH^- na forma de espécies não-carregadas através das membranas das células, o que pode conduzir a um colapso de gradientes de concentração biologicamente importante (pH , salinidade). O trietilestanho age no sistema nervoso central ⁶.

II.1.4- Determinação de estanho

As quantidades de estanho nas mais diversas matrizes, em muitas delas a nível de traços, refletem a importância desse elemento. Por isso , a necessidade do desenvolvimento de técnicas de análise precisas e sensíveis para a determinação desse elemento tem crescido bastante ¹⁰. A tabela II.3 mostra diferentes técnicas para determinação de estanho e os limites de detecção correspondentes.

Tabela II.3- Técnicas para determinação de estanho

TÉCNICA	LIMITE DE DETECÇÃO	REFERÊNCIA
Fotometria	10 ng/mL	17
Fluorimetria	8 ng/mL	18
X-RFA	10 µg/g	19
NAA	10 ng/mL	20
Análise por dil. isotópica	faixa de µg/g	21
DP- Polarografia	28 ng/mL	22
DP-ASV	1 ng/mL	10
AAS-flame	20-100 ng/mL	23
AAS-GF	0,1 ng/mL	23
AAS-HG	0,5 ng/mL	24
Espec. Fluoresc. Atom.	3 ng/mL	25
Espectrom. Ion. Laser	0,3 ng/mL	26
ICP-AES	30 ng/mL	27
ICP-MS	0,06 ng/mL	28
ASV	10nM	29
CG-detec massa	0,7-10 ng/L	30
CG-det emissão atômica	2-10 ng/L	30
Voltametria red.catódica	0,08 e 0,5 µ/L	31
GC-MS	2-5 pg/g	32

X-RFA: X-Ray Fluorescence

NAA: Neutron Activation Analysis

DP-ASV: Diferencial Pulse Polarographic- Anodic Stripping Voltammetry

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry

ASV: Anodic Stripping Voltammetry

GC-MS: Gas Chromatography- Mass Spectrometry

AAS-GF: Atomic Absorption Spectrometry- Graphite Furnace

AAS-HG: Atomic Absorption Spectrometry- Hydride Generation

II.2- ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (EAA-FG)

II.2.1- Um breve histórico

Algumas datas importantes na história da EAA ³³

- 1953- A. Walsh- primeira patente em EAA
- 1955- A.Walsh and C.T.J Alkemade- primeira publicação em EAA moderna
- 1958- Primeira publicação em aplicação de EAA
- 1959- L'vov- primeira publicação em EAA forno de grafite
- 1961- L'vov- publicação em inglês
- 1961- Elwell e Gidley- primeiro livro de EAA
- 1968- Massmann- forno de grafite prático para EAA
- 1971- Hadeish e Mc Laughlin- Correção de fundo Zeeman
- 1977- Fornos com temperaturas constantes introduzidos comercialmente.

Segundo L'vov a evolução da EAA-FG está dividida em quatro períodos:³⁴

- Surgimento e desenvolvimento: 1956-1965
- Aplicação comercial: 1966-1975
- Estagnação e reestabelecimento: 1976-1984
- Análise absoluta: 1985-1990

Em 1959, L'vov ³⁵ propôs o método do forno de grafite para conseguir maior sensibilidade e análises livres de interferências em EAA. Sua idéia era usar uma pequena quantidade de amostra e atomizá-la completamente num forno montado no caminho ótico de um espectrofotômetro. O sinal de absorção integrado deveria ser então proporcional à concentração do metal na amostra.

Massmann, em 1968 ³⁶, construiu um forno de grafite simplificado, o qual consistia de um tubo de grafite de 5 cm de comprimento aquecido pela passagem de uma alta corrente elétrica (500 A) e baixa voltagem (10 V)

através do mesmo. Esse aquecimento resistivo permitia um controle fino na temperatura e, desse modo, a seleção de condições ótimas para a atomização de vários elementos, individualmente ³⁶.

O forno de grafite consistia num cilindro oco com cerca de 50 mm de comprimento e 9 mm de diâmetro interno, situado de modo que o feixe de radiação atravessasse o tubo longitudinalmente (figura II.1) ³⁷. Hoje, tubos típicos possuem de 3 a 8 mm de diâmetro interno e 19 a 30 mm de comprimento ³⁸.

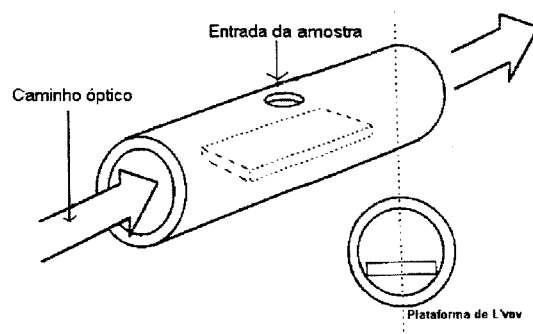


Figura II.1- Tubo de grafite

A atomização ocorre no interior do tubo, que é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica, em três estágios distintos de temperatura: *secagem*, que consiste na evaporação do solvente, e é feita a cerca de 110 °C durante 10 a 20 segundos; a temperatura é então elevada para cerca de 600 °C durante 20 segundos, para a eliminação dos componentes da matriz (*pirólise*) e, em seguida à 2000-3000 °C para a *atomização* do elemento de interesse ³⁷.

Os átomos ficam confinados dentro do tubo por um tempo de 2 a 5 segundos parando-se o fluxo de gás interno na etapa de atomização. Com isso obtém-se um aumento na sensibilidade ³⁷.

A figura II.2 representa um atomizador eletrotérmico e a figura II.3 o gráfico do programa típico no forno de grafite.

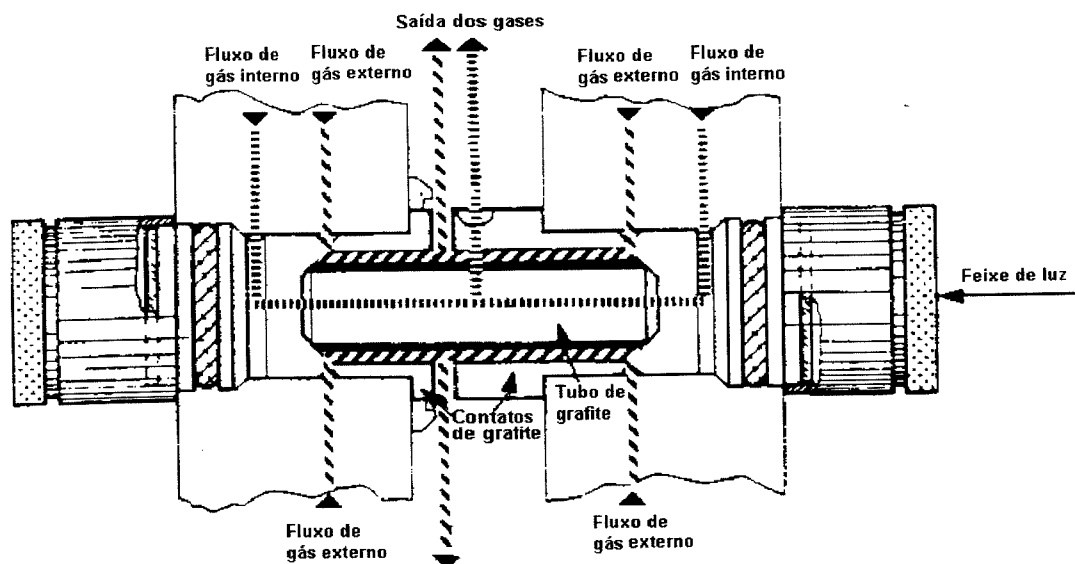


Figura II.2- Atomizador eletrotérmico (sistema da *PERKIN ELMER*)³⁷

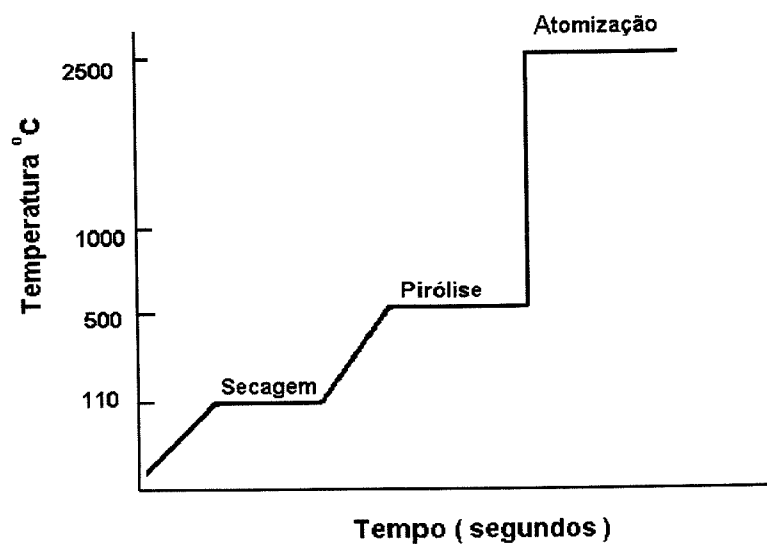


Figura II.3- Perfil da curva temperatura vs tempo para um experimento no forno de grafite³⁷

Para ter reprodutibilidade, as temperaturas e a duração dos processos descritos anteriormente devem ser cuidadosamente selecionadas de acordo com o metal a ser determinado .

A grande sensibilidade dos atomizadores eletrotérmicos em EAA resulta de sua facilidade em reter uma porção substancial da espécie de interesse atomizada no volume de observação, por um período finito de tempo. O requisito básico para conseguir essa condição foi postulado primeiramente por L'vov: "A taxa de formação de átomos livres pode ser igual ou muito maior que sua remoção do caminho óptico" ³⁸

A EAA-FG é considerada uma técnica eficiente para a determinação de elementos a nível de traços e ultratraços ³⁸. Desde que foi implantada a EAA-FG tem sido muito utilizada na determinação de metais nas mais diversas matrizes. As áreas mais exploradas atualmente são as de interesse ambiental, clínico e biológico.

O limite de detecção instrumental (LDI), definido por Schlemmer³⁹ pelo ruído da linha de base e a sensibilidade da medida ,usando a equação:

$$LDI = 3 \sigma_{br} m_0 / 0,0044$$

onde σ_{br} é o ruído da linha de base (ruído do valor do branco) em unidades de absorbância integrada sob condições pré-estabelecidas, e m_0 é a massa característica para o respectivo elemento que é a quantidade de analito, em picogramas, que produz um sinal de 0,0044 s (ou 1% de absorção) . A massa característica é calculada através da equação³⁹.

$$m_0 = \frac{\text{Quantidade injetada (} \mu\text{L) x conc. (} \mu\text{g L}^{-1} \text{) x 0,0044}}{\text{Sinal medido (s) - branco}}$$

A tabela II.4 ilustra os limites de detecção para diversos íons metálicos e a tabela II.5, algumas aplicações recentes dessa técnica.

Tabela II.4- Limites de detecção para vários elementos em forno de grafite²³

ELEMENTO	LIMITE DE DETECÇÃO (µg/L)
Alumínio	0,01
Antimônio	0,1
Arsênio	0,2
Bário	0,04
Berílio	0,03
Cádmio	0,003
Cromo	0,01
Cobalto	0,02
Cobre	0,02
Estanho	0,1
Ferro	0,02
Chumbo	0,05
Manganês	0,01
Níquel	0,2
Selênio	0,5
Prata	0,005
Talio	0,1
Vanádio	0,2
Zinco	0,001

Tabela II.5- Aplicações de EAA-FG

TIPO DE AMOSTRA	ELEMENTO	LIMITE DE DETECÇÃO	REF
<u>Geológica</u>			
Rochas silicatos e materiais de referência	Sc,Y,Nd,Sm,Eu,Dy, Ho,Er,Tm,Yb	0,06-10,6 µgg ⁻¹	41
<u>Ambiental</u>			
Águas naturais	Sn	0,18-0,23 ngg ⁻¹	42
Sedimentos	Sn	88-110 ngg ⁻¹	42
Água de mar	Ba	2,5 pg	43
Águas mineralizadas	As,Cd,Pb,Se	(2,0; 0,05;1,0; 1,5) µgL ⁻¹	44
Vegetais	Au,Pd,Pt	(0,4; 1,0;2,0) µg L ⁻¹	45
<u>Biológica / clínica</u>			
Urina	V	1,5 µgL ⁻¹	46
Fluido seminal humano	Pb,Cd	(1,4;0,05) µgL ⁻¹	47
Tecidos animais	Pt	10 µgL ⁻¹	48

II.2.2- Interferências em EAA-FG

Desde sua introdução, em 1968, o tubo de grafite de Massmann³⁶ comum para a maioria dos instrumentos comerciais para EAA tem mostrado uma problemática quanto à susceptibilidade a interferências de matriz, as quais podem causar severas reduções ou aumentos no sinal analítico. As interferências são de três tipos: espectrais e não-espectrais.

As interferências espectrais, causadas por absorção molecular e espalhamento de luz, têm sido eliminadas com sucesso na maioria dos casos através do uso de sistemas de correção de fundo. Interferências físicas tendem a alterar o perfil do pico de absorção por mudanças no tempo de aparecimento do sinal de absorção atômica e, dessa forma, a temperatura aparente do analito. Isso resulta numa mudança no perfil do sinal e, por conseguinte, na resposta do analito. Exemplos de mecanismos sugeridos para interferências físicas incluem covolatilização do analito com a matriz volátil⁴⁹ e oclusão do analito nos cristais da matriz.⁵⁰ Interferências químicas podem ser causadas pela reação entre o analito com as paredes quentes do grafite para formar carbeto refratários e pela formação de moléculas gasosas estáveis, as quais são perdidas antes de serem decompostas em átomos. As moléculas podem ser formadas com o analito e vaporizar, apresentando ainda a possibilidade de resultar em reações na fase gasosa⁵¹.

Os métodos usados para reduzir as interferências de matriz, em adição à otimização dos parâmetros do forno incluem tratamento químico do tubo de grafite⁵² e introdução de um gás ativo como hidrogênio ou ar numa etapa do ciclo de aquecimento do forno⁵¹.

II.2.3- Condições STPF

Para superar as dificuldades na determinação de alguns elementos por EAA-FG, foi introduzido por Slavin e colaboradores⁵³ um conceito denominado STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace). A utilização dessas condições reduz substancialmente interferências de matriz e, na maioria dos casos, torna possível fazer análises por simples calibração com soluções-padrão contendo apenas o analito e o modificador, quando necessário.

Basicamente o requisito para se obter uma temperatura estabilizada é que o tubo de grafite atinja rapidamente a temperatura necessária para a atomização, antes que a espécie de interesse seja vaporizada. As condições para STPF estão apresentadas na tabela II.6, juntamente com o ano em que foram propostas e aceitas.

Todos os parâmetros devem ser usados em conjunto para obter inteiramente as vantagens do conceito STPF, já que este é livre de interferências. Se uma ou mais condições forem omitidas, não há melhorias ou somente uma pequena melhora sobre resultados prévios⁵³.

Tabela II.6- Condições STPF³⁴

Técnica	Ano	
	Proposta	Aceita
Plataforma	1977	1978
Absorbância integrada	1968	1976
Tubos revestidos piroliticamente	1963	1978
Amostrador automático	1972	1975
Aquecimento rápido	1974	1976
Eletrônica rápida	-	1978
Modificador químico	1975	1975
Correção de fundo:		
Lâmpada de deutério	1965	1968
Efeito Zeeman	1975	1981

Os parâmetros devem ser controlados para a obtenção de resultados livres de interferências, através da versão plataforma do forno de grafite à temperatura constante³⁴.

II.2.3.1- Plataforma de L'vov

Em 1978, L'vov⁵⁴ propôs a introdução de uma plataforma fina de grafite (figura II.1) dentro do tubo do tipo Massmann, onde a amostra é colocada. A plataforma é aquecida por radiação das paredes quentes do tubo de grafite, o qual alcança a temperatura de atomização mais rapidamente. Desta forma, existe uma defasagem entre o tempo de aquecimento do tubo e da plataforma e a atomização ocorre quando a plataforma alcança a temperatura adequada para a espécie em estudo num tempo apropriado, quando as paredes do tubo e a atmosfera gasosa estão praticamente em equilíbrio térmico. Além disso, a atmosfera gasosa no interior do forno está a uma temperatura mais baixa que a das paredes do tubo, o que ajudará a decompor espécies moleculares eventualmente presentes. Assim, o resultado do uso da plataforma de L'vov é a redução significativa de interferências físicas, químicas e de matriz.

Gregoire e Chakrabarti⁵⁵ estudaram o efeito da plataforma de L'vov na sensibilidade dos analitos. Eles reportaram, em geral, aumento das medidas de altura e área de pico

II.2.3.2- Absorbância integrada

O forno, à temperatura estável, produz átomos na fase gasosa a uma taxa que depende de vários fatores. A massa da amostra e os sólidos residuais presentes no forno durante a etapa de atomização irão alterar a taxa na qual a energia térmica é transferida aos átomos do analito. A passagem dos átomos da solução para a fase gasosa depende do analito e da matriz, e em determinadas situações, a matriz controla a formação de átomos livres⁵⁶.

Alguns metais formam carbetos na superfície do grafite e a taxa de vaporização desses metais pode variar pelas propriedades da matriz e do gás de suporte ⁵⁷.

Num sistema em equilíbrio térmico, a absorbância integrada pode eliminar variações na quantificação devido a oscilações na taxa de atomização causada por propriedades distintas de diferentes compostos do mesmo elemento. Isso faz com que a integração sobre o sinal de absorbância ao invés da medida da absorbância no máximo do pico (altura de pico) possa ser usado para eliminar interferências por volatilização na temperatura estabilizada.

Além disso, a absorbância integrada geralmente permite a seleção de menores temperaturas ótimas de atomização. A faixa linear da curva de calibração será maior usando absorbância integrada ao invés de valores de absorbância em altura de pico. ⁵⁷

Muitos autores têm mostrado experimentalmente que mudanças na matriz podem alterar a largura e a altura do pico. Nessas situações, a absorbância integrada produz menor variação no sinal do que as obtidas com altura de pico ⁵⁶.

II.2.3.3- Eletrônica rápida

O forno de grafite produz sinais transientes rápidos, os quais são facilmente distorcidos se a eletrônica for muito lenta. Existem evidências de que algumas interferências são geradas no manuseio do sinal dos espectrofotômetros lentos ^{58,59}.

Assim, eletrônica rápida em espectrometria atômica é necessária para acompanhar a mudança rápida no sinal de absorbância gerado pelo forno e quantificar com exatidão a absorbância integrada ⁵³.

II.2.3.4- Potência máxima de aquecimento

Slavin e Manning ⁶⁰ mostraram que o aquecimento rápido é importante em conjunto com a plataforma de L'vov. Se a temperatura final é muito alta ou a taxa de aquecimento é muito baixa, existe o risco do analito ser vaporizado na fase gasosa enquanto a temperatura do gás ainda está mudando, provocando assim uma interferência ⁵³.

O máximo poder de aquecimento utiliza taxas de aquecimento maiores que $2000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ para garantir que todo o tubo de grafite seja aquecido na temperatura pré-selecionada no menor tempo possível. O aumento da taxa de aquecimento é necessário para a estabilização antes que o analito seja volatilizado para fora da plataforma. A sensibilidade máxima para os elementos refratários é obtida com a máxima potência de aquecimento. Assim, podem ser utilizadas menores temperaturas ótimas de atomização ⁵³.

II.2.3.5- Correção de fundo Zeeman

Esse efeito que resulta na divisão das linhas espectrais num campo magnético, foi descoberto pelo físico Zeeman em 1897. A figura II.4 mostra a divisão dos níveis de energia e o resultado da divisão das linhas espectrais ²³.

Os primeiros a utilizarem o efeito Zeeman foram Hadeishi e Mc Laughlin em 1971, para a determinação de mercúrio ⁶¹.

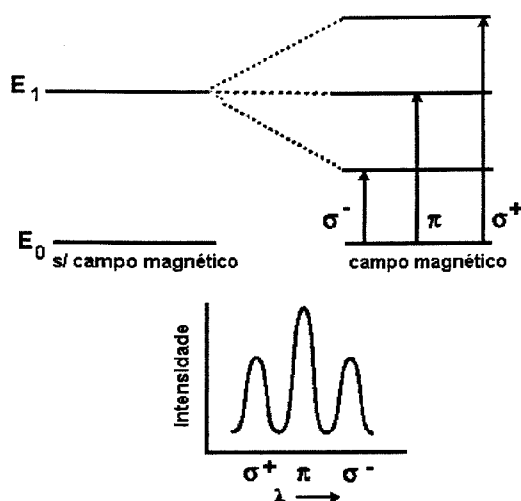


Figura II.4- Efeito Zeeman normal²³

A distribuição da energia ou intensidade entre os três componentes é feita de acordo com a proporção: $\sigma^+:\pi:\sigma^- = 25:50:25$. A soma dos componentes individuais, igual a 100, corresponde à intensidade da linha original.

A componente π é linearmente polarizado paralelamente ao campo magnético, enquanto que os componentes $\sigma^\pm$ são linearmente polarizados perpendicularmente ao campo magnético²³.

O uso do efeito Zeeman para corrigir a absorção de fundo é baseado no fato de que esta é produzida por absorção molecular e espalhamento de luz que, ao contrário da absorção atômica, não é afetada pela presença de um campo magnético. Num sistema no qual o efeito Zeeman é aplicado no atomizador, o componente π é absorvido indistintamente tanto pelos átomos de interesse quanto pelo fundo, enquanto que os componentes $\sigma^\pm$ são absorvidos apenas pelo fundo²³. Quando o campo está desligado ambos, analito e fundo, são medidos. Contudo, quando o campo está ligado, somente o fundo é medido⁶².

As vantagens da utilização do efeito Zeeman para a correção de fundo são: correção eficiente num amplo intervalo de comprimento de onda, eficiência

na minimização de interferências espectrais, estabilidade da linha de base mesmo sob intensidade variável de radiação, correção eficiente de até duas unidades de absorbância e eliminação de interferências espectrais complexas e fundo estruturado⁶². É uma parte extremamente importante do conceito STPF e deve ser usado rotineiramente.

II.2.3.6- Grafite revestido piroliticamente

Assim como as dimensões, o material e as características da superfície do tubo exercem funções importantes na determinação de um elemento por EAA-FG. Existe influência da superfície do tubo no mecanismo de atomização e nas interferências, causadas por reações entre o carbono e os analitos. É conhecido que o grafite quente é muito permeável a íons metálicos²³, o que pode provocar perdas devido à difusão através dos poros das paredes do grafite³⁸.

L'vov descobriu que tubos feitos de grafite pirolítico (produzido por hidrocarbonetos pirolizados, p ex : metano a aproximadamente 2000 °C) ou tubos revestidos com grafite pirolítico previnem perdas de metal por difusão. Com esses tubos revestidos, o dobro da sensibilidade pode ser obtida para vários elementos devido à prevenção de perdas por difusão²³.

Clyburn e colaboradores⁶³ foram os primeiros a fazer revestimento pirolítico através da passagem da mistura metano/gás inerte através do tubo de grafite a temperaturas superiores a 2000 °C. Uma camada de pirografite densa, impermeável e resistente à corrosão é depositada na superfície do tubo.

A principal vantagem do uso de tubos revestidos piroliticamente é a melhora no limite de detecção para a determinação de elementos que reagem com o carbono formando carbetos refratários⁶⁴.

Esses tubos possuem uma camada de grafite pirolítico que provoca uma barreira mais eficiente entre a fase vapor e o substrato grafite. O substrato grafite também é mais denso que os tubos revestidos piroliticamente²³.

II.2.3.7- Modificadores químicos

A natureza reativa dos elementos gerou em EAA-FG uma área denominada modificação química³⁷. O conceito e o termo modificador químico foi relatado pela primeira vez por Ediger⁶⁵, em 1974, e envolve a adição de substâncias para alterar as propriedades de secagem, pirólise e atomização da amostra⁶⁶.

Modificadores químicos são substâncias adicionadas às amostras e padrões com o objetivo de diminuir ou eliminar interferências e um dos principais objetivos de seu uso é a estabilização térmica eficiente de analitos voláteis para aumentar as temperaturas de pirólise e atomização⁶⁷.

Existem alguns requisitos para uma substância ser utilizada como modificador químico⁶⁸.

- Deve proporcionar, à espécie em estudo, temperaturas de pirólise as mais altas possíveis (em torno de 1000 °C) para permitir a volatilização dos componentes da matriz;
- Deve ser aplicável a vários elementos, se possível;
- Deve ser puro, e não conter o analito em concentrações mensuráveis;
- Não deve conter, em alta concentração, um elemento que será determinado posteriormente a nível de traços;
- Não deve reduzir de forma drástica o tempo de vida dos tubos de grafite;
- Não deve produzir excessiva atenuação de fundo, próximo ao comprimento de onda do analito.

O uso de modificadores químicos tem se tornado um procedimento de rotina durante a determinação de uma grande variedade de elementos em diversos materiais quando se usa EAA-FG⁶⁷. Esses modificadores são escolhidos de tal forma a permitir o uso de temperaturas de pirólise maiores para analitos voláteis, visando reduzir ou eliminar absorção de fundo e interferências da fase gasosa. Adicionalmente, os modificadores também

melhoram a atomização, pois permitem que o atomizador atinja temperaturas maiores e mais estáveis.

O modificador pode ser adicionado à uma alíquota do analito depois deste ter sido depositado nas paredes do tubo ou na plataforma, antes do início do ciclo de aquecimento, ou pode ser adicionado num tempo conveniente, durante o ciclo de análise. Pode também ser pré-misturado com soluções de amostras ou padrões antes da introdução no tubo de grafite. Ambos os procedimentos têm suas vantagens e aplicações específicas⁶⁹.

A maioria dos modificadores inorgânicos pode ser classificada em três grupos de acordo com as espécies esperadas no final de um estágio típico de pré-tratamento térmico. Em resumo, esses grupos classificam-se em: "*oxides-salt-like carbides*", "*oxides-metal-like carbides*" e metais. Essa classificação tende a superestimar a função dos dois agentes redutores $C_{(s)}$ e $CO_{(g)}$, e é altamente dependente da viabilidade dos dados termodinâmicos para reações postuladas⁶⁷.

Tsalev e Salveykova⁶⁷ consideraram parâmetros tais como a posição na tabela periódica e isomorfismo entre analito-analito, analito-modificador e pares de modificadores. Eles demonstraram que os analitos podem ser classificados em grupos para fornecer prognósticos e ajudar a organizar o vasto material em modificação de matriz.

A ação do modificador está principalmente ligada à conversão do analito em espécies menos voláteis pelo estabelecimento de novos tipos de ligações químicas ou é devida à formação de espécies intermetálicas. Vários reagentes orgânicos, como o ácido ascórbico⁶⁶, ácido cítrico⁷⁰ e ácido oxálico⁷¹ têm sido utilizados para modificação química. A principal razão para o efeito modificador desses reagentes é sua ação redutora⁷².

Os modificadores metálicos e o analito são reduzidos durante o processo de pirólise e o início da atomização, formando ligas. A atividade eletrônica das ligas formadas é menor que para os elementos puros (formação de compostos intermetálicos)⁷³. Os pontos de fusão dessas ligas são mais altos

que a temperatura de pirólise numa vasta faixa de concentração e mais baixos que a temperatura de atomização do analito⁷³.

No processo de atomização, alguns íons metálicos são úteis como modificadores para aumentar as quantidades vaporizadas, desse modo aumentando o valor do sinal analítico. Metais como Mo e La, que não podem ser reduzidos termoquimicamente durante a pirólise e o início da atomização podem ser usados como modificadores⁷³.

Muitos tipos diferentes de modificadores de matriz têm sido bem explorados e citados na literatura. A tabela II.7 mostra alguns exemplos.

Tabela II.7- Modificadores químicos⁶⁶

ELEMENTO	MATRIZ	MODIFICADOR
Al Al,B,Be,Cd,Dy, Ge,P,Se,Sn Au	Fluidos biológicos Amostras ambientais Urina Minérios Material geológico	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Ca(NO ₃) ₂ Pd / K ₂ S ₂ O ₈ VOCl ₂ Cu(NO ₃) ₂
B	Solução aquosa Águas naturais Água potável	revest-Zr/ Ni CaCl ₂ Ca, Ca / Mg; Sr /Mg
Be	Água potável	NH ₄ fosfomolibdato / ácido ascórbico
Bi	Sangue e soro	Pt
Cd	Água de mar	NaOH
Cr	Água de mar	Ácido ascórbico / citrato de triamina
Cr,Ni,Mn,Pb	Sangue	Pd
Ga	Cinzas e suspensões	Ni
Hg	Água potável	TeO ₂ / 2% HCl
Ni	Minério e aço	NH ₄ VO ₃
P	Material biológico	Pd / Ca
Pb	Sangue Material de referência Água	(NH ₄) ₂ HPO ₄ / PdCl ₂ Pd / ácido cítrico <i>W-ribbon furnace</i> / tartarato de amônio / Ni(NO ₃) ₂
Se	Cinzas Soro sanguíneo Solução aquosa	HgCl ₂ / PdCl ₂ Pd / acetato de amônio Pd / ascórbico
Sn	Água de mar	Tubo não pirol. revest. com W/ Pd
Tl	Sangue, urina	Pd / NH ₄ NO ₃
Ti	Cinzas	Pd / acetato

II.2.3.8- Superfícies modificadas

A idéia de revestir a superfície de um atomizador de grafite com uma camada de carbeto de alto ponto de fusão foi proposta em 1973 com o objetivo de melhorar a sensibilidade na determinação de elementos refratários⁷⁴.

O grafite é conhecido por fazer ligações com átomos de vários elementos entre as superfícies das lâminas de carbono que se formam na sua estrutura cristalina . Essa propriedade é conhecida como intercalação⁷⁵.

A atomização de alguns metais na superfície do grafite é potencialmente impedida por reações com o carbono. Várias tentativas para reduzir as interações entre o carbono e o analito para proteção da superfície de atomização são descritas na literatura: revestimento da superfície do grafite por impregnação com soluções de metais formando carbetos quimicamente e termicamente estáveis, introdução de metais refratários no tubo de grafite na forma de lâminas, copos, barquinhas e tubos, ou substituição do tubo de grafite por um tubo de metal de alto ponto de fusão⁷⁶.

A impregnação do grafite com outros elementos que formam carbetos (W,Zr,Ta e Mo) altera favoravelmente as características da superfície do grafite através da competição pelos sítios ativos livres do carbono na superfície do forno⁷⁷.

A modificação na superfície de um atomizador de grafite apresenta muitas vantagens. Aumenta o tempo de vida e a estabilidade operacional dos tubos atomizadores, reduz efeitos de matriz e absorção de radiação não específica, aumenta a sensibilidade na determinação de muitos elementos de média e alta volatilidade, além de melhorar a precisão dos dados obtidos⁷⁴.

O revestimento com carbetos para atomizadores de grafite pode ser dividido em dois grupos principais⁷⁸. O primeiro inclui a aplicação de deposição química e física de vapor. Esse tipo de revestimento permite que um filme sólido e fino de carbeto seja depositado sobre o grafite, prevenindo o contato da amostra com a superfície do grafite e reduzindo a difusão dos seus vapores através do grafite, durante a atomização. Tubos tratados desta forma são chamados tubos de grafite revestidos com carbeto metálico e aumentam substancialmente o tempo de vida dos atomizadores de grafite. Contudo, é necessário equipamento caro para produzir esse revestimento e as propriedades dos tubos atomizadores modificados pelo mesmo procedimento podem variar consideravelmente⁷⁹.

O segundo grupo de modificação envolve o tratamento dos tubos atomizadores de grafite com soluções aquosas (às vezes suspensões) de elementos de alto ponto de fusão, como Zr, W e Ta e subsequente condicionamento. Este tratamento não produz uma camada densa de carvão na superfície do atomizador. Análises de dados experimentais mostram que a estrutura e as propriedades da camada de carvão obtida depende não somente da natureza do elemento modificador, mas também do método usado no tratamento⁸⁰.

II.3 MECANISMOS DE ATOMIZAÇÃO NO FORNO DE GRAFITE

A situação ideal do desenvolvimento de um método analítico é entender completamente todos os processos químicos e físicos que ocorrem no sistema . Com essa informação, pode-se ter um conhecimento prévio dos efeitos de interferências e o desenvolvimento de técnicas para minimizá-las. Contudo, em muitos métodos, a complexidade do ambiente químico torna essa tarefa extremamente difícil⁸¹.

O forno de grafite é considerado pela sua natureza um reator químico. A amostra acompanhada da matriz é colocada no tubo de grafite e é aquecida a temperaturas muito elevadas numa atmosfera gasosa. Podem ocorrer então reações no estado sólido, líquido ou gasoso e a formação de algum composto envolvendo o analito altera o sinal analítico³⁷.

Antes da atomização ocorrem várias reações no estado sólido, na superfície do grafite. Um entendimento dos efeitos de matriz resultantes de reações no estado sólido requerem um conhecimento da forma química do analito e características térmicas como temperaturas de decomposição e ou da forma vaporizada do analito⁸¹.

Uma vez que o analito e os componentes da matriz tenham sido vaporizados, a existência de interações na fase gasosa que afetam a formação

de átomos livres deve ser tratada. Ao contrário das reações no estado sólido, os constituintes gasosos são completamente móveis ou distribuídos homogeneamente na fase gasosa⁸¹.

Existem três mecanismos principais de formação de átomos no forno de grafite. O primeiro envolve redução do óxido metálico pelo carbono para produzir átomos metálicos e esse mecanismo de formação de átomos é aplicável somente para compostos que podem formar óxidos a temperaturas menores que aquela necessária para o processo de redução ocorrer. O segundo processo de formação de átomos é a decomposição direta do haleto e o terceiro a do óxido, a átomos do metal. Esse último mecanismo de dissociação é aplicável a compostos de alta estabilidade térmica (pirofosfatos de cádmio, chumbo, prata e zinco) que se decompõem a temperaturas maiores que a necessária para o processo de redução¹⁰².

As diferentes reações químicas que ocorrem no forno de grafite podem ser resumidas pelo diagrama mostrado na figura II.5.

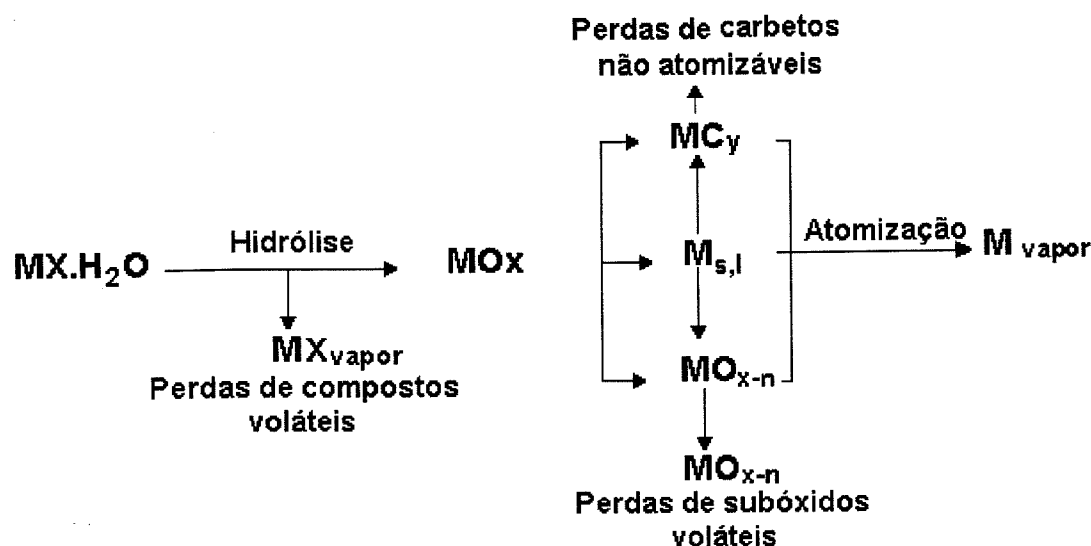


Figura II.5 - Diagrama geral de reações no tubo de grafite⁸³

O composto metálico (MX) hidrolisa durante o ciclo de secagem a MO_x , podendo ainda, ocorrer perdas de MX_{vapor} ⁸³.

Os óxidos metálicos podem reagir com o carbono do tubo de diferentes maneiras. Alguns deles são reduzidos a subóxidos do metal ou formam carbetos. Elementos interferentes podem influenciar fortemente essas reações e também mudar o sinal de absorção. O diagrama de reações torna possível interpretar alguns efeitos de matriz que tem sido citados na determinação de certos elementos. Se o elemento forma subóxidos voláteis, o aumento da taxa de redução desses óxidos a metal diminui a perda de material atomizável e aumenta o sinal de absorção⁸³.

O vapor metálico de elementos que formam carbetos é produzido pela decomposição de seus carbetos a altas temperaturas. A estabilização térmica do carbeto reduz o sinal de absorção. A sensibilidade desses elementos depende da temperatura de decomposição e da eficiência da reação.

Os materiais que são utilizados para o forno também exercem uma importante, e às vezes fundamental, função nos processos de atomização dos elementos, redução ou dissociação térmica de óxidos e sais. Tanto num ambiente simples como num complexo, esses materiais participam das reações químicas que ocorrem durante o pré-tratamento térmico da matriz e, desse modo, possíveis modificações dos produtos⁸⁴.

A etapa de pirólise, ou pré-tratamento, constitui um estágio extremamente importante no processo de atomização e sua função em alguns casos tem sido confirmada por um estudo de interferências de matriz⁸⁴.

II.4- DETERMINAÇÃO DE ESTANHO POR EAA-FG

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é considerada uma das técnicas mais apropriadas para a determinação de elementos a nível de traços devido à sua sensibilidade e relativa simplicidade⁸⁵.

No entanto, a determinação de estanho através desta técnica apresenta sérias dificuldades devido a perdas por volatilização durante a etapa de pré-tratamento, interações com a superfície do grafite e interferências de matriz³.

O uso de tubos de grafite pirolítico com plataforma de L'vov e modificadores químicos, que estabilizam o estanho até temperaturas maiores de pirólise e atomização, podem evitar tais problemas⁸⁵.

Para a determinação de estanho por EAA-FG um elemento que forma um intermediário estável com o estanho ou que forma um óxido de estanho menos volátil até 1200 °C poderá agir como um modificador químico⁸⁵.

Modificadores químicos devem essencialmente evitar que o estanho comece a ser perdido por volatilização antes de ser atomizado, desse modo diminuindo problemas de interferência. Contudo, os modificadores podem também ser usados simplesmente para se obter um aumento do sinal analítico⁸⁶.

Essas dificuldades vêm sendo superadas com a aplicação das condições STPF⁵³. A tabela II.8 mostra alguns exemplos de modificadores químicos para estanho.

Tabela II.8- Modificadores químicos para a determinação de estanho

MODIFICADOR	MATRIZ/INTERFERÊNCIA	TEMP. PIRÓLISE (°C)	REF.
Pd-Mg	NaCl/ SO ₄ ²⁻	1500	49
Pd, Ag, Sb, Au, Pt	solução aquosa	-	87
Ácido ascórbico	H ₃ BO ₃	-	88
Ácido ascórbico-Fe	HClO ₄	1100	89
(NH ₄) ₂ HPO ₄ -Mg(NO ₃) ₂	Cl ⁻	1000	90
Ni-H ₃ PO ₄ -ácido ascórbico	sangue	-	91
ácido pícrico	extrato em tolueno	-	92
Ni(NO ₃) ₂	amostras de semicondutores	1500	93
Pd-plataforma	aço, sedimento de rio, fígado bovino	-	3
K ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃	águas	-	94
Ca(NO ₃) ₂	soluções aquosas	-	95
Pd, Rh e Ru + ácido ascórbico	soluções aquosas	1350,1450 e 1300	96
ácido ascórbico	esgoto e sedimentos	-	97
Ag,Au,Pd,Pt e Rh (sob condições redutoras)	amostras ambientais	1400	42

A atomização de estanho em superfície de grafite é potencialmente impedida por interações com mesma. Essas interações diminuem lenta e consideravelmente a massa do elemento para a fase gasosa. Desse modo, conclui-se que uma competição pelos sítios de carbono livres na superfície do forno melhora a atomização. Metais como W, V, Zr, Ta e Ti impregnados no tubo são utilizados com essa finalidade⁷⁷.

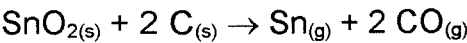
A tabela II.9 apresenta alguns exemplos de superfícies modificadas para a determinação de estanho por EAA-FG.

Tabela II.9- Superfícies modificadas para a determinação de estanho

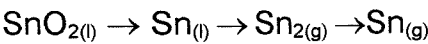
SUPERFÍCIE MODIFICADA	MATRIZ/INTERFERÊNCIA	TEMP.PIRÓLISE (°C)	REF.
Pd-tubo impreg. W	água de mar	1700	98
Tubo revestido com W	amostras biológicas e água de mar	-	99
Tubos impregnados com Ta e Nb	óleos e gorduras	-	12
Plataforma impregnada com Ta	Cr, Fe, Na, Mg, Zn, Al	-	76
Tubos impregnados com: W,Zr,Ta,Mo	ligas de Cu-Al	1000-1100	87
Tubo impregnado com Hf	águas	-	100
Tubo impregnado com Y	zinco metálico	-	101

II.5- MECANISMO DE ATOMIZAÇÃO DE ESTANHO NO FORNO DE GRAFITE

Na literatura existem algumas propostas de mecanismos de atomização para estanho. O estanho reage rapidamente com o oxigênio ¹⁰² e Aggett e Sprott ¹⁰³ sugeriram que o estanho na superfície do grafite existe como uma mistura de metal livre e óxidos. O metal é formado pela redução do óxido pelo grafite, preferencialmente à dissociação térmica, segundo a reação que ocorre a 1140 °C.



Segundo Sturgeon e Chakrabarti ¹⁰² os átomos de estanho são formados pela volatilização do estanho metálico condensado.



Para Lundberg e Frech ¹⁰⁴, o principal caminho para a formação de átomos de estanho pode ser descrito pela reação:



Wendel e Müller-Vogt ⁸³ fizeram estudos com espectros de absorção molecular e constataram as seguintes reações. Soluções de SnCl_2 hidrolisam a SnO durante a etapa de secagem e nessa etapa podem ocorrer perdas de cloretos de estanho. À temperaturas próximas de 427°C , SnO é oxidado a SnO_2 pelo oxigênio do tubo de grafite. À temperaturas maiores que 827°C , SnO_2 é reduzido a SnO e depois a Sn metálico pelo carbono do forno. SnO é volátil à temperaturas próximas de 1027°C e, desse modo, levado para fora do tubo pelo gás de arraste. Essas perdas de SnO volátil provocam a queda do sinal de absorção do estanho a temperaturas de pirólise maiores que 927°C .

Rayson e Holcombe ¹⁰⁵ comprovaram que a maior parte do SnO_2 pode ser reduzida a metal pelo grafite ativo antes da vaporização; Sn e SnO_2 podem ser covaporizados (Sn : p.e.= 2260°C enquanto SnO_2 sublima a 1400°C).

III- PARTE EXPERIMENTAL

III.1- Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica PERKIN ELMER modelo 5000 com controlador do forno de grafite modelo HGA-500 (aquecimento longitudinal do forno), efeito Zeeman direto transversal e amostrador automático AS-40.

As condições experimentais para a determinação de Sn foram as seguintes: $\lambda=286,3$ nm; lâmpada de cátodo oco de Sn (30 mA); fenda:0,7 nm;

III.2- Procedimento experimental

O procedimento básico utilizado é descrito a seguir: 20 μ L de amostra (Sn 40 ng mL⁻¹) e 5 μ L de modificador são introduzidos na plataforma através do amostrador automático. Inicia-se então o ciclo de aquecimento, o qual contém as seguintes etapas: secagem, pirólise ou pré-tratamento, atomização, limpeza e resfriamento.

Para o início dos estudos, utilizou-se o programa para estanho proposto por Slavin e colaboradores⁹⁰ que utilizaram também o espectrômetro modelo 5000 da PERKIN ELMER. A tabela III.1 mostra o programa de aquecimento.

Tabela III.1- Programa de temperatura para a determinação de estanho:

Plataforma de grafite pirolítico; gás inerte: argônio

Etapas	Secagem	Pirólise	Atomização	Limpeza	Resfriamento
Temp. (°C)	130	800	2400	2650	20
Rampa (seg)	10	20	0	1	1
Susten (seg)	60	45	3	4	50
Vazão (mL min ⁻¹)	300	300	0	300	300

De acordo com as observações feitas no capítulo anterior (item II.2.3.2) os valores obtidos neste estudo estão expressos na forma de absorbância integrada.

III.3- Interferentes na determinação de estanho por EAA-FG

III.3.1- Interferência de sais de sulfato

Neste trabalho foi avaliada a interferência do íon sulfato como Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NiSO_4 e CaSO_4 .

Quantidades crescentes desses sais ,variando entre 1×10^{-6} e $30 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas à soluções de 40 ng mL^{-1} de estanho.

III.3.2- Interferência de sais de cloreto

Neste trabalho foi avaliada a interferência de NaCl , KCl , NH_4Cl , CdCl_2 e AlCl_3 cloretos de sódio, potássio, amônio, cádmio e alumínio, variando-se a sua concentração numa faixa entre $0,01$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ adicionados à soluções de 40 ng mL^{-1} de estanho.

III.3.3- Efeito dos íons metálicos

Vários íons metálicos, na forma de nitratos, numa faixa de concentração variando entre $0,01$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados à soluções de 40 ng mL^{-1} de estanho em HNO_3 $0,5\%(\text{v/v})$. Desse modo foi possível avaliar o efeito do o metal como interferente ou não.

III.4- Modificadores químicos na determinação de estanho por EAA-FG

III.4.1- Curvas de temperatura de pirólise

Para as curvas de temperatura pirólise foram preparadas soluções contendo 40 ng mL^{-1} de estanho em meio HNO_3 $0,5\% (\text{v/v})$. Variou-se então a

temperatura de pirólise numa faixa entre 800 e 1500 °C, mantendo-se as demais condições descritas no programa da tabela III.1.

Foram avaliadas como modificadores as seguintes substâncias: 0,2 mg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; uma mistura de 0,2 mg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e 0,01 mg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e os metais alcalino terrosos cálcio, bário e estrôncio, como nitratos.

III.5- Superfícies modificadas

III.5.1- Procedimento para a impregnação das plataformas

Neste trabalho, tório, ítrio, zircônio e tântalo foram impregnados na plataforma para a avaliação de seus efeitos na determinação de estanho.

A plataforma foi introduzida na solução contendo o íon metálico a ser impregnado. Depois de 12 horas a plataforma foi retirada da solução, seca a 100 °C durante 2 horas e guardada em ambiente seco. A plataforma foi então introduzida no tubo de grafite e em seguida submetida ao programa de condicionamento (Apêndice).

III.5.2- Estudo da superfície da plataforma

Através de microscopia eletrônica, foram verificadas as mudanças e a deterioração na superfície do grafite, depois da impregnação com tório e ítrio e foram feitas comparações com plataformas não impregnadas, depois de várias atomizações. O número de atomizações foi fixado em 136, pois numa plataforma não impregnada o sinal passou a não se reproduzir, a partir desse número.

O equipamento utilizado para esse estudo foi o microscópio de Varredura JEOL-JSM-Y300 e o filme FUJI NEOPANSS branco e preto.

III.5.3- Curvas de temperatura de pirólise

Soluções contendo 40 ng mL^{-1} de estanho foram analisadas em plataformas não impregnadas e impregnadas com os metais citados, variando-se a temperatura de pirólise numa faixa entre 800°C e 1500°C .

III.6- Aplicações dos modificadores químicos e superfícies impregnadas

III.6.1- Eliminação de interferentes

- Sais de sulfato

Foram realizados testes utilizando-se $0,2 \text{ mg}$ de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador no sentido de eliminar interferências causadas por sulfato de sódio, de potássio e de níquel. O modificador foi adicionado diretamente na plataforma às soluções de 40 ng mL^{-1} de estanho e os interferentes citados nas seguintes concentrações: $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de potássio e $8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sulfato de níquel.

- Ácido sulfúrico

A determinação de estanho em amostras contendo alto teor de ácido sulfúrico é um sério problema analítico. Para avaliar a eficiência do sistema frente a esse tipo de amostra, foram preparadas soluções de estanho 40 ng mL^{-1} em diferentes concentrações de H_2SO_4 e analisadas nas plataformas não impregnadas e impregnadas com tório.

Para minimizar essa interferência, foi feita a tentativa de se neutralizar o ácido com amônia "in situ", visto que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ não interfere drasticamente no sinal de estanho. A solução de hidróxido de amônio $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi colocada do recipiente do modificador de matriz e com o amostrador automático, adicionado à solução.

- Sódio e potássio

Foram realizados testes utilizando a plataforma impregnada com tório no sentido de se eliminar as interferências causadas por nitrato de sódio e de potássio. Os testes foram realizados com soluções de 40 ng mL^{-1} de estanho e $0,100$ e $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ de sódio e potássio, respectivamente.

III.6.2- Amostras

- Efluente industrial

Amostras de efluente proveniente da RIPASA, indústria de papel e celulose situada em Limeira, SP, foram analisadas. Como a concentração de estanho estava abaixo do limite de detecção do equipamento, as mesmas foram dopadas com $1 \text{ } \mu\text{g}$ de estanho (25 mL de amostra) e foram realizados testes de recuperação e adição de padrões.

Volumes de $5 \text{ } \mu\text{L}$ de modificador foram adicionados à amostra com o auxílio do amostrador automático . Os modificadores utilizados para essa amostra foram a mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e os metais alcalino terrosos cálcio, estrôncio e bário, como nitratos.

Foram realizados testes utilizando plataforma impregnada com tório no sentido de avaliar esse sistema frente a esse tipo de amostra.

- Esgoto doméstico

Amostras de esgoto sanitário também foram analisadas. O esgoto foi coletado junto à entrada (antes de qualquer processo de depuração) da estação de tratamento de esgotos da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) situada no bairro Cambuí, em Campinas.

O esgoto foi filtrado em membrana de celulose de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ e em seguida dopado com $1 \text{ } \mu\text{g}$ de estanho em 25 mL de amostra, com a finalidade de se verificar a recuperação do sinal analítico.

Volumes de 5 μL de modificador foram adicionados à amostra com o auxílio do amostrador automático. Os modificadores utilizados para essa amostra foram os metais alcalinos terrosos cálcio, estrôncio e bário.

Neste caso, foram utilizadas as plataformas impregnadas com tório e ítrio.

- Água de mar

A amostra de água de mar sintética foi preparada segundo procedimento descrito por Ogura e Oguma¹⁰⁶ (apêndice). Foi feita uma diluição de 5 vezes e a amostra foi dopada com 1 μg de estanho (25 mL de amostra) para verificar a recuperação do sinal. Foram utilizadas as plataformas impregnadas com tório e ítrio.

III.7- Pré-concentração de estanho

III.7.1- Coprecipitação com hidróxido de ítrio

- Procedimento para a coprecipitação

Esse procedimento foi adaptado do trabalho de Takeda *et al*¹⁰¹, que utilizaram a coprecipitação com hidróxido de ítrio para determinação de estanho em amostra de zinco, utilizando tubos impregnados com ítrio.

O procedimento para a coprecipitação consistiu em adicionar 5 mL de uma solução 10 mg mL^{-1} de ítrio a 100 mL de uma solução contendo 1 μg de estanho e ajustar o pH a 10,0 sob agitação. A solução permaneceu em repouso durante uma hora para a completa formação do hidróxido e coprecipitação. O precipitado foi então coletado em funil de placa de vidro de porosidade média, lavado com água e dissolvido em 25 mL de HNO_3 4% (v/v). O estanho foi determinado por EAA-FG, em plataforma impregnada com tório.

- Estudo da quantidade de coprecipitante

O procedimento descrito anteriormente foi realizado utilizando quantidades de ítrio entre 10 e 50 mg.

- Estudo do volume de fase aquosa

O volume de fase aquosa é um parâmetro importante em estudos de pré-concentração. Na coprecipitação com hidróxido de ítrio esse efeito foi avaliado com volumes de 50 a 300 mL de fase aquosa.

- Amostra de efluente

O procedimento descrito anteriormente foi realizado para 100,0 mL de amostra de efluente industrial dopados com 1 µg de estanho.

Água de mar sintética

O procedimento anterior foi realizado para 25,0 mL de água de mar sintética dopados com 1 µg de estanho e diluído para 100,0 mL.

III.7.2- Método das injeções múltiplas

O método das injeções múltiplas consiste em adicionar volumes conhecidos de amostra, submetê-los à etapa de secagem e, em seguida, ao programa de aquecimento adequado para o elemento. A etapa de secagem consistiu dos seguintes parâmetros: 130 °C , 30 de rampa e 30 de sustentação e em seguida o programa de aquecimento conforme a tabela III.1.

III.8- Avaliação da precisão e do desgaste da plataforma

Foram feitos testes utilizando uma plataforma não impregnada nova e após 360 atomizações . Foram utilizadas soluções de estanho de 10 a 80 ng mL⁻¹ em HNO₃ 0,5% (v/v) e o programa de aquecimento conforme a tabela III.1.

III.9- Avaliação da exatidão com padrões certificados

Para esse estudo foram utilizadas ligas do NIST, SRM 94c contendo 0,006% de estanho e SRM 361 contendo 0,010% de estanho.

As amostras foram feitas em triplicata SRM 94c: 0,1073g, 0,1261g e 0,1056g e a liga SRM 361: 0,1051g, 0,1073 e 0,1057g.

O ataque às ligas foi feito com HNO_3 (NUCLEAR) 3:1 e aquecimento até semi-secura . O resíduo foi dissolvido em 10 mL de HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 100,0 mL.

As medidas foram feitas utilizando o programa descrito na tabela III.1 e uma plataforma impregnada com tório. Os cálculos foram feitos usando a curva de calibração (figura IV.22).

IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1- Interferência de sais de sulfato

Uma das principais dificuldades encontradas na determinação de estanho é sua tendência em formar compostos voláteis, os quais podem ser facilmente perdidos durante a etapa de pré-tratamento⁸⁵.

Dentre os responsáveis pela formação desses compostos está o íon sulfato. Muitos autores mostraram que, principalmente Na₂SO₄ e K₂SO₄ praticamente suprimem o sinal de absorção do estanho⁹⁰.

A tabela IV.1 mostra os resultados para a interferência do íon sulfato como Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ e NiSO₄ e CaSO₄.

Tabela IV.1- Interferência de sais de sulfato:

Plat. pirolítica; Sn 40 ng mL⁻¹ ; HNO₃ 0,5%; T_{pirol.} 800 °C; T_{atom.} 2400 °C

Absorbância relativa de Sn^{*}

SO ₄ ²⁻ (mol L ⁻¹)	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1x10 ⁻⁶	1,00	0,82	0,93	-	-
1x10 ⁻⁵	1,00	0,58	0,88	-	-
1x10 ⁻⁴	1,00	0,19	0,19	-	-
2x10 ⁻³	0,76	-	-	-	-
5x10 ⁻³	0,81	-	-	-	-
1x10 ⁻²	0,77	-	-	0,45	1,00
2x10 ⁻²	0,66	-	-	-	-
4x10 ⁻²	0,54	-	-	0,21	1,00
8x10 ⁻²	-	-	-	0,10	1,00
15x10 ⁻²	-	-	-	-	0,96
20x10 ⁻²	-	-	-	-	0,64
30x10 ⁻²	-	-	-	-	0,12

**O valor 1,00 indica o sinal de estanho sem interferência.
- testes não realizados*

A natureza da interferência do sulfato ainda não está totalmente esclarecida na literatura. Os dois mecanismos sugeridos são interferência na fase gasosa e co-expulsão do analito com a matriz¹⁰⁷.

Existe uma aparente interação entre sulfato de estanho e a superfície do grafite produzindo SnS , o qual sublima a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; isso acarreta perdas por volatilização e difusão no grafite¹⁰⁴. Outra possibilidade é que sais de sulfato se decompõem formando oxidantes na fase gasosa e levando à formação de SnO , que pode ser a causa da depressão do sinal na atomização de estanho¹⁰⁴. SnO é volátil a $1027\text{ }^{\circ}\text{C}$ e desse modo é levado para fora do tubo pelo gás de arraste. Essas perdas de SnO volátil levam ao decréscimo do sinal de absorção de estanho a temperaturas de pirólise próximas de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸³.

Os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com a segunda proposta de mecanismo, que sugere a co-expulsão do analito. Como pode ser observado a interferência foi mais acentuada no caso dos sulfatos de sódio e potássio, os quais possuem pontos de fusão na faixa dos $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso sugere que o mecanismo de co-expulsão do analito com a matriz pode estar ocorrendo nesse caso.

IV.2- Interferência de sais de cloreto

O estanho forma compostos voláteis com oxigênio, cloro e enxofre. Esses compostos podem ser removidos do sistema antes que uma temperatura suficientemente alta para sua decomposição seja atingida. Como consequência, o sinal analítico de estanho é susceptível à variações na composição da matriz¹⁰².

A determinação direta de estanho em amostras salinas envolve sérias dificuldades devido a presença de íons cloreto⁹⁸. Essa interferência ocorre devido a formação de SnCl_2 que é vaporizado na etapa de pirólise pois possui ponto de ebulição de $625\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁰⁴.

Para avaliar esse tipo de interferência foram utilizados cloreto de sódio, de potássio, de amônio, de cádmio e de alumínio. A tabela IV.2 mostra os resultados obtidos.

Tabela IV.2- Efeito do íon Cloreto: Plat. pirolítica; Sn 40 ng mL⁻¹; HNO₃ 0,04%;
T_{pirol.}: 800 °C; T_{atom.}: 2400 °C

Absorbância relativa (A.s)					
Cl ⁻ (mol L ⁻¹)	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Al ⁺³	Cd ⁺²
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,01	0,92	1,00	1,06	1,00	1,00
0,02	0,89	0,44	0,96	0,92	1,00
0,05	0,56	0,39	1,01	0,95	-
0,10	0,31	0,29	1,01	0,62	-
0,20	-	-	1,01	-	-

Pelos resultados obtidos pode se observar que a interferência do íon cloreto depende do cátion ou existe um efeito sinérgico entre o cátion e o ânion.

Os resultados obtidos para o cloreto de amônio podem ser explicados através do mecanismo sugerido por Ediger⁶⁵, no qual o cloreto é eliminado por sublimação como cloreto de amônio antes da atomização.

IV.3- Estudo do NH₄H₂PO₄ como modificador químico

Dentre os métodos utilizados para reduzir interferências de matriz está o uso de modificadores químicos⁵¹.

O fosfato de amônio foi utilizado como modificador por Ediger⁶⁵, na estabilização de cádmio. A partir de então muitos autores vêm utilizando esse composto principalmente na forma monobásica⁵¹.

Estudos mostraram que esse composto tem sido eficiente na eliminação de interferentes na determinação de estanho⁹⁰. Nesse trabalho foram utilizados 0,2 mg da substância adicionados diretamente no forno através do amostrador automático na tentativa de minimizar as interferências causadas por sulfato de sódio, de potássio e de níquel.

IV.3.1- Estudo da temperatura de pirólise

A principal função de um modificador químico, juntamente com o controle do ambiente químico é a estabilização do elemento para maiores temperaturas de pirólise, que é um estágio extremamente importante no processo de atomização dos elementos⁸⁴.

Normalmente se deseja uma temperatura de pirólise mais elevada possível para remover a matriz com eficiência nesse estágio e, geralmente, uma temperatura de 1000 °C é suficiente para atingir esse objetivo⁶⁷. Para o estanho, a máxima temperatura de pirólise é de aproximadamente 800 °C, na ausência de modificador químico, que não é suficiente para muitas aplicações⁶⁸. Por esse motivo, o estudo da temperatura de pirólise é um dos parâmetros mais importantes na escolha do modificador a ser utilizado. A figura IV.1 mostra as curvas de temperatura de pirólise obtidas.

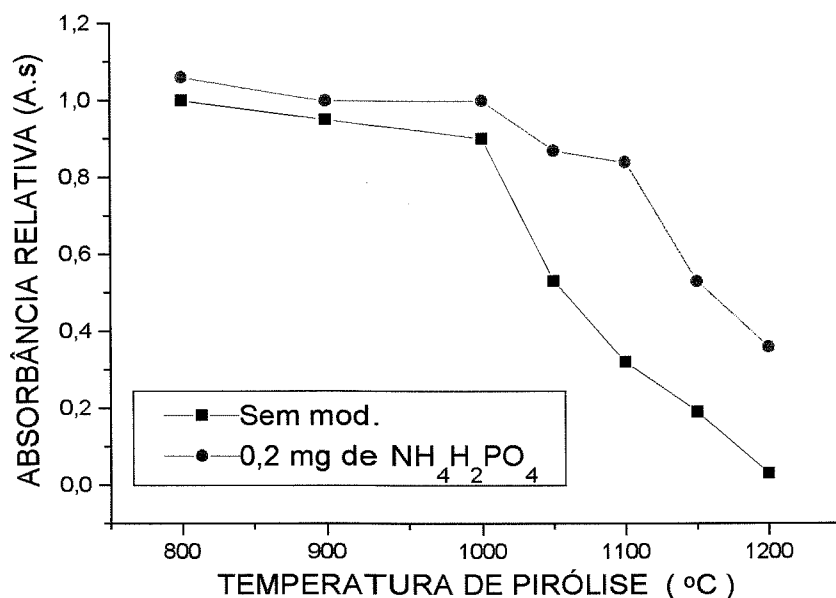


Figura IV.1: Curvas de temperatura de pirólise para estanho em HNO_3 0,5% e na presença de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador.

Plataforma pirolítica; T_{atom} : 2400 °C

Como pode ser verificado, os resultados estão de acordo com os reportados na literatura. A temperatura de pirólise na presença de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ aumenta de 800 para 1000 °C, além de provocar um pequeno aumento no sinal analítico.

A adição de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ permite a utilização de maiores temperaturas de pirólise através da redução da volatilidade do analito pela formação de espécies termicamente mais estáveis³⁸

IV.3.2- Eliminação de interferência provocada por sulfato

Para que um modificador seja eficiente é importante que seu poder de estabilização para o elemento persista também na presença de uma matriz complexa e na presença de altas concentrações salinas⁶⁸.

No sentido de avaliar a eficiência do NH₄H₂PO₄ frente às interferências provocadas por sais de sulfato, foram realizados testes utilizando sulfatos de sódio, potássio e níquel, uma vez que os mesmos são considerados sérios interferentes na determinação de estanho por EAA-FG⁹⁰. Os resultados estão apresentados na tabela IV.3.

Tabela IV.3 : Uso do NH₄H₂PO₄ para eliminar interferência de sais de sulfato.
Plat. pirolítica; Sn 40 ng mL⁻¹; HNO₃ 0,5%; T_{pirol.}: 800°C; T_{atom.}: 2400 °C

Absorbância relativa		
Concentração de SO ₄ ²⁻ (mol L ⁻¹)	sem modificador	0,2 mg de NH ₄ H ₂ PO ₄
0,00	1,00	1,10
Na ⁺ 1x10 ⁻⁴	0,19	1,06
K ⁺ 1x10 ⁻⁴	0,19	1,08
Ni ²⁺ 1x10 ⁻²	0,45	0,93

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que a utilização de 0,2 mg de NH₄H₂PO₄ apresentou resultados bastante satisfatórios, uma vez que o sinal analítico não foi afetado pela presença de espécies identificadas como interferentes para o sistema.

IV.4- Estudo da mistura NH₄H₂PO₄ e Mg(NO₃)₂ como modificador químico

A mistura de fosfato de amônio e nitrato de magnésio é recomendada tipicamente para os elementos do grupo IV-A, contudo, alguns autores

observaram que o poder de estabilização desse modificador não é muito grande⁶⁸.

No entanto, a literatura destaca também o sucesso do uso do fosfato dibásico ou monobásico de amônio misturado com metais alcalinos e alcalino terrosos⁴.

Levando em consideração essas informações foi feito um estudo para verificar se existe efeito sinérgico entre $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A mistura utilizada foi 0,2 mg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e 0,01 mg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

IV.4.1- Estudo da temperatura de pirólise

Conforme descrito no item IV.3.1 o estudo da temperatura de pirólise é um parâmetro de grande importância na avaliação da eficiência de um modificador químico. Para isso foram realizados testes na ausência e na presença do modificador proposto. A figura IV.2 mostra as curvas de temperatura de pirólise obtidas.

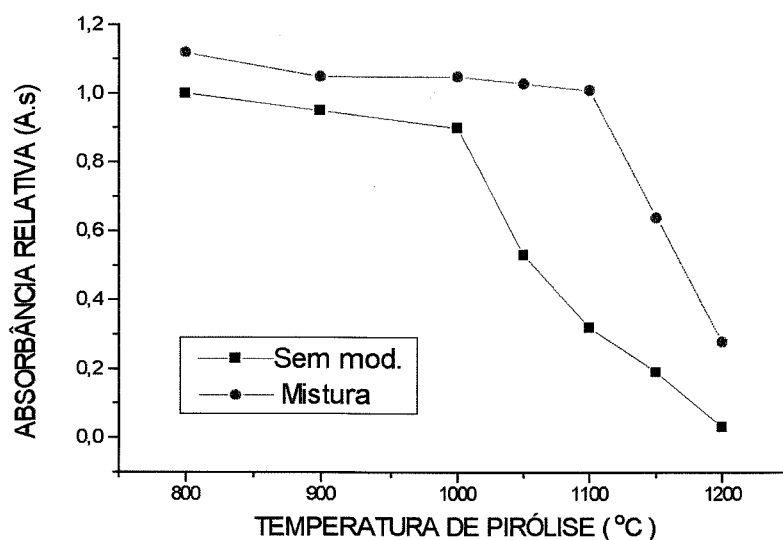


Figura IV.2 : Curvas de temperatura de pirólise para estanho em HNO_3 0,5% e na presença da mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. $T_{\text{atom.}}$: 2400 °C

Como pode ser observado a temperatura de pirólise pode ser aumentada para 1100 °C sem aparente perda de estanho, mostrando a eficiência dessa mistura quanto a esse parâmetro. O estanho provavelmente foi estabilizado por oclusão pelo pirofosfato de magnésio refratário formado ou o sal de magnésio é provavelmente reduzido a óxido a altas temperaturas formando uma camada de óxido que aprisiona o estanho que seria volatilizado.

IV.4.2- Aplicação em amostra de efluente industrial

Para se avaliar a eficiência da mistura de modificadores acima frente a amostras reais a mesma foi utilizada para a determinação de estanho num efluente industrial. A amostra (25 mL) foi dopada com 1 µg de estanho e feito o teste de recuperação. Os resultados estão apresentados na figura IV.3.

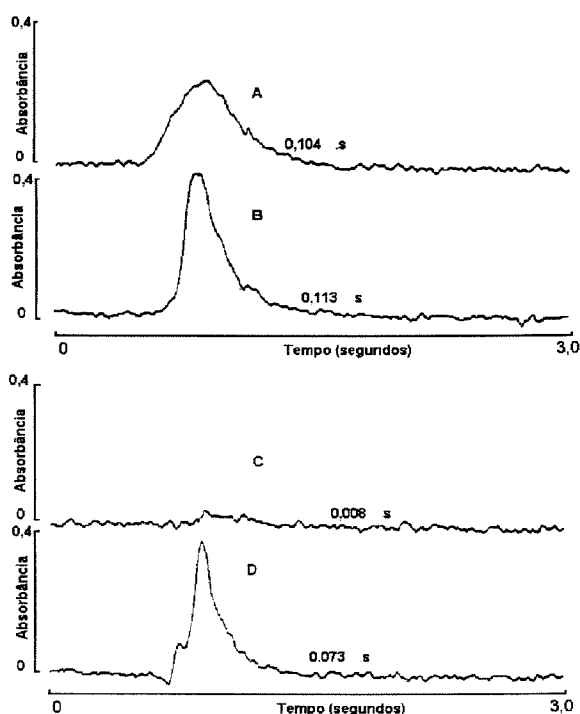


Figura IV.3: Perfis das absorbâncias: Plat. pirolítica; $T_{\text{atom.}}$: 2400 °C; $T_{\text{pirol.}}$: 800 °C

A: 0,8 ng de Sn em HNO_3 0,5% ; B: A + 5µL de mod.;

C: Efluente + 0,8ng de Sn; D: C + 5µL de mod.

Pode se observar que houve a recuperação de cerca de 65% do sinal na presença do modificador, provavelmente pela estabilização através da oclusão de estanho pelo óxido de magnésio.

IV.5- Estudo da influência de cátions na determinação de estanho

Para esse estudo foram utilizados vários íons metálicos adicionados na forma de nitratos . A tabela IV.4 mostra os resultados obtidos.

Tabela IV.4 - Efeito dos íons metálicos: Sn 40 ng mL⁻¹; HNO₃ 0,5%;
T_{atom.}: 2400 °C ; T_{pirol.}:800 °C; plataforma pirolítica.

mol L ⁻¹	Absorbância relativa					
	0,00	0,010	0,025	0,050	0,100	0,200
Na ⁺	1,00	0,83	0,79	0,71	0,57	0,48
K ⁺	1,00	0,90	0,88	0,50	0,27	0,19
Mg ²⁺	1,00	0,90	0,76	0,43	*	*
Ca ²⁺	1,00	1,05	1,35	0,97	1,01	-
Ba ²⁺	1,00	1,38	1,21	0,76	-	-
Sr ²⁺	1,00	1,41	1,17	0,93	0,69	-
Ni ²⁺	1,00	0,96	0,92	0,78	0,74	-
Zn ²⁺	1,00	1,00	0,83	0,82	0,72	-
Cd ²⁺	1,00	1,00	1,00	0,90	0,88	-
Pb ²⁺	1,00	1,04	1,01	0,94	0,98	0,68
Al ³⁺	1,00	1,03	0,99	0,83*	0,76*	-
Cr ³⁺	1,00	1,00	1,00	1,00	0,92	-

* indica pico com má resolução

Como pode ser observado, em determinadas concentrações, alguns íons metálicos provocam aumento no sinal analítico do estanho.

Esse aumento no sinal pode ser devido a formação de estanitos e estanatos metálicos, os quais são termicamente estáveis e não voláteis⁹³.

O estanito metálico pode ser formado somente na presença do íon metálico, mas na presença de HNO_3 somente pode ser formado SnO_2 . Os estanatos são mais estáveis que SnO_2 e estanitos e os resultados são melhores na presença dos nitratos do metal⁹³.

Concentrações elevadas de nitratos metálicos afetam a superfície do grafite. O contato direto de substâncias redutíveis com o grafite a altas concentrações leva a processos de redução. Existe a possibilidade de que o carbono ativo do centro na superfície seja removido através de oxidação por nitratos⁹³.

Este efeito foi mais acentuado para os metais alcalino terrosos, Ca, Ba e Sr, e por esse motivo, esses metais foram estudados mais detalhadamente e os resultados estão apresentados no item IV.6.

IV.6- Estudo dos metais alcalino terrosos como modificadores químicos

IV.6.1- Estudo das temperaturas de pirólise

Para avaliação dos metais alcalino terrosos Ca, Ba e Sr como modificadores, foram feitas curvas de temperatura de pirólise utilizando quantidades desses elementos as quais produziram melhor sinal analítico para o estanho, isto é; 20 μg , 30 μg e 20 μg , respectivamente. A figura IV.4 mostra o perfil dos picos quando são adicionadas essas quantidades de modificador a uma solução de estanho e a figura IV.5 mostra as curvas de temperatura de pirólise.

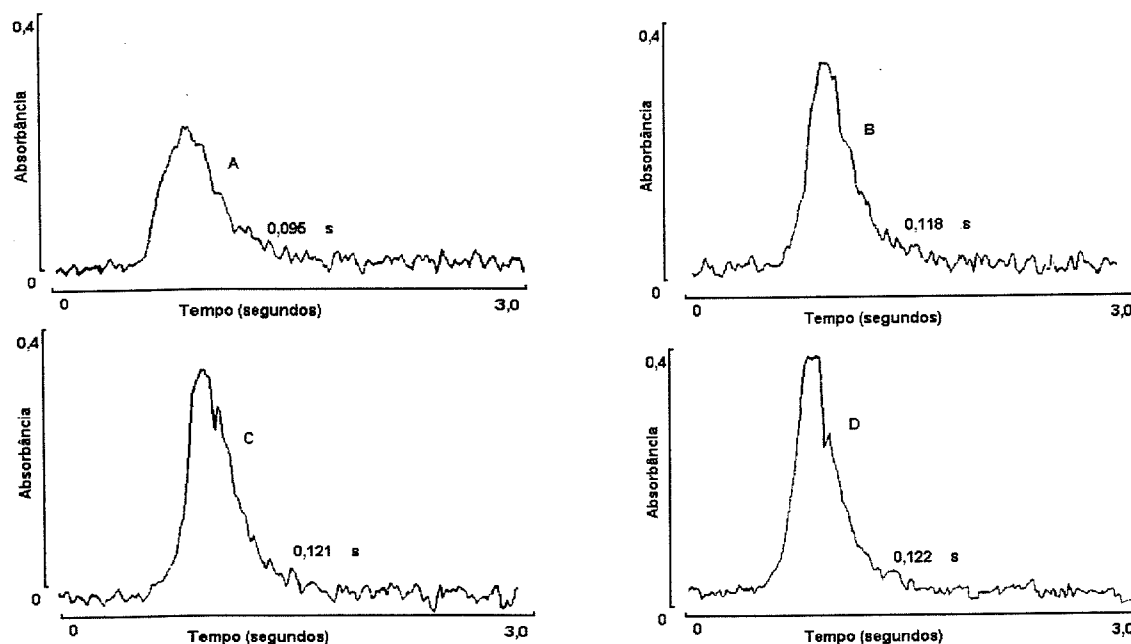


Figura IV.4- Perfis das absorbâncias.

Plat. pirolítica; T_{atm} : 2400 °C ; T_{pirol} : 800 °C; HNO_3 0,5%.

A: Sn 40 ng mL⁻¹; B: A+ Ba; C: A+Ca ; D: A+Sr

É conhecido que a adição de cálcio provoca aumento no sinal analítico de vários metais, dentre eles o estanho, devido à formação preferencial de carbeto de cálcio e, possivelmente, a redução na concentração de oxigênio pela reação com os átomos de cálcio volatilizados, formando óxido de cálcio⁹⁶.

É esperado então um comportamento similar para Ba e Sr, o que explica o aumento no sinal provocado também por esses elementos, pois características físico-químicas dos óxidos e carbetos de cálcio, bário e estrôncio são similares, conforme dados a seguir¹⁰⁸.

CaC₂ p.f= 2300 °C

BaC₂ é análogo a CaC₂

SrC₂ p.f > 1700 °C

BaO p.f= 1923 °C

SrO p.f= 2430 °C

CaO p.f= 2614 °C

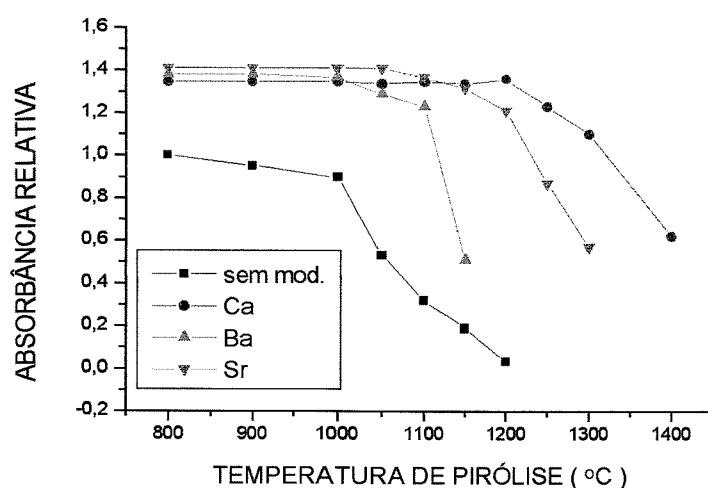
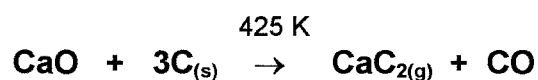
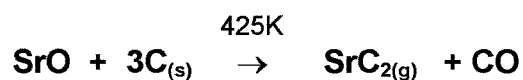


Figura IV.5 - Curvas de temperatura depirólise para estanho em HNO₃ 0,5% e na presença de Ca, Ba e Sr como modificadores. Plat. pirolítica; T_{atom.}: 2400 °C

Confirmando dados da literatura⁶⁷ verifica-se que sem o uso de modificador de matriz a máxima temperatura de pirólise para o estanho é de aproximadamente 800 °C. Com a adição de Ba, Sr e Ca às soluções de 40 ng mL⁻¹ de estanho, as temperaturas permitidas passaram para 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C respectivamente, sem perda aparente de estanho.

Nessas condições as massas características para o estanho foram de 27 pg com Ba, 27 pg com Sr e 28 pg com Ca, contra 38 pg para estanho sem modificador, numa temperatura de atomização de 2400 °C. Os cálculos foram realizados utilizando-se a equação descrita no item II.2.1.

IV.6.2- Aplicação em amostras

- Efluente industrial

Os resultados obtidos para os testes de recuperação estão apresentados na figura IV.6.

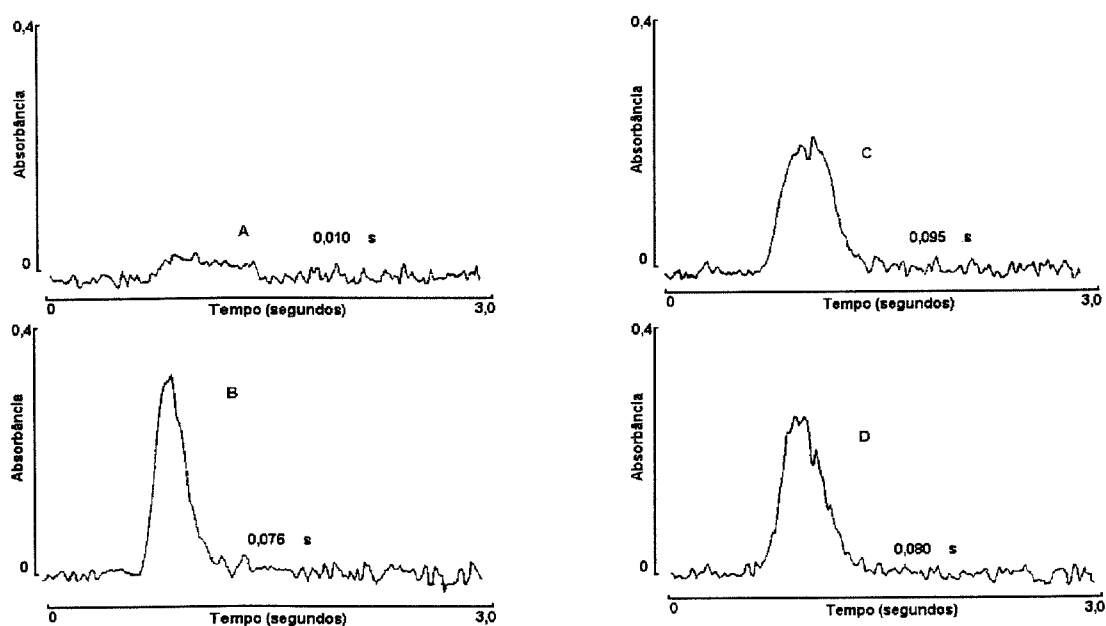


Figura IV.6- Perfis das absorbâncias.

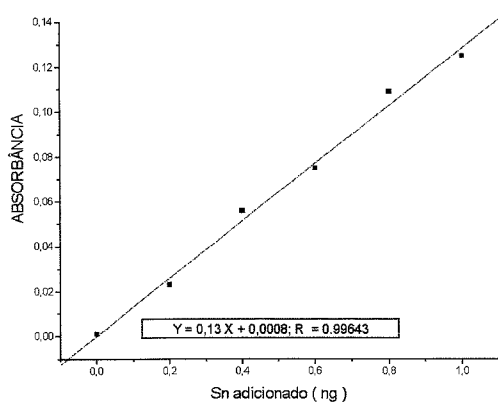
Plat. pirolítica, $T_{\text{atom}}: 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{pirol}}: 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{HNO}_3\text{ }0,5\%$

A: efluente+0,8 ng de Sn; B: A+Ba; C:A+Ca; D: A+Sr;

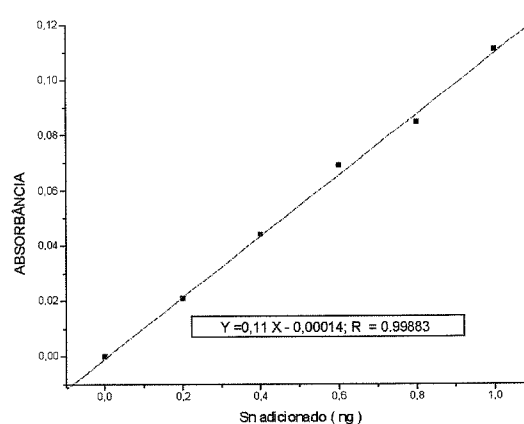
O efluente utilizado, contém, elevadas concentrações de sódio e sulfeto, o que provavelmente provocaria a formação do SnS (p.s.= 800 °C, p.e= 1230 °C), que é uma das causas de perdas de estanho. Como pode ser observado, através da figura IV.6 A , sem o uso de modificador de matriz

não seria possível a determinação de estanho nesse tipo de amostra, pois apenas 10 % do sinal é recuperado (figura IV.6 A). Contudo, a recuperação do sinal é de aproximadamente 70% quando são utilizados os modificadores propostos. Os valores em porcentagem foram calculados em relação à quantidade de estanho adicionada (1 μg).

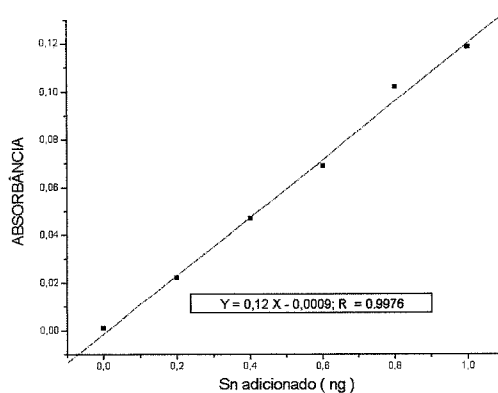
Como não houve a recuperação total do estanho, foram realizados testes de adição de padrões para verificar a possibilidade da determinação de estanho nesse tipo de amostra. As curvas obtidas estão apresentadas na figura IV.7 (A, B, C). Os valores de absorvância estão em absorvância integrada.



A



B



C

Figura IV.7- Adição de padrões para amostra de efluente;

Plat. pirolítica; HNO_3 0,5%; $T_{\text{atom.}}$: 2400 $^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{pirol.}}$: 800 $^{\circ}\text{C}$

A: 20 μg de Ca; B: 30 μg de Ba; C: 20 μg de Sr

Os resultados obtidos mostram que a determinação de estanho nesse tipo de amostra é possível quando se utiliza o método de adição de padrões e Ca, Ba e Sr como modificadores químicos.

Uma possível explicação do mecanismo de atuação desses modificadores é a formação de sulfato, por exemplo, SrSO_4 (ponto de fusão: 1605°C) que pode ocluir o estanho até temperaturas suficientemente altas e liberá-lo para a atomização, prevenindo processos de co-expulsão. Esse mecanismo foi proposto por Bin *et al*, para chumbo¹⁰⁷. Os pontos de fusão do BaSO_4 e CaSO_4 são 1580°C e 1297°C ¹⁰⁸, respectivamente, então o mecanismo é análogo ao de estrôncio.

- Esgoto doméstico

A figura IV.8 mostra os resultados obtidos para a recuperação de estanho na amostra de esgoto doméstico utilizando-se Ba como modificador.

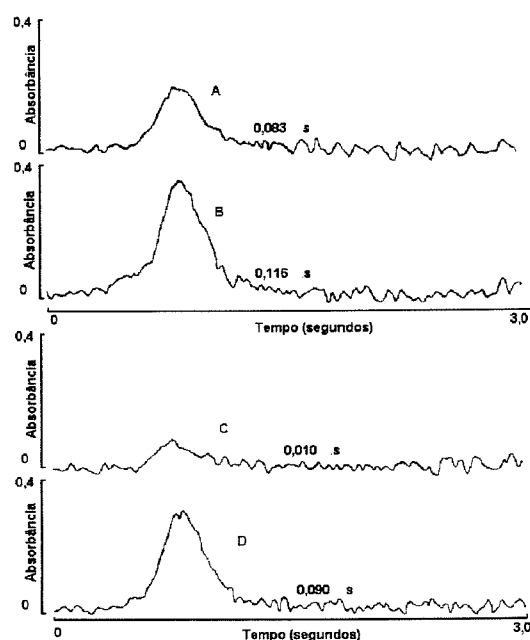


Figura IV.8- Perfis das absorbâncias.

Plat. pirolítica; HNO_3 0,5%; $T_{\text{atom.}}$: 2400°C ; $T_{\text{pirol.}}$: 800°C

A: 0,8 ng de Sn; B: A+ 30 μg de Ba

C: esgoto+0,8 ng de Sn; D: C+30 μg de Ba

A partir dos resultados obtidos propõe-se um mecanismo para a atuação desses metais como modificadores. É conhecido que Ca, Ba e Sr formam carbetos em altas temperaturas (cerca de 2300 °C)¹⁰⁸. Esses produtos refratários podem também reagir nas etapas subsequentes de trabalho diante de novas injeções de amostras aquosas ou na presença de ácidos diluídos.

Os carbetos refratários formados impedem as perdas de estanho por difusão no grafite. Para amostras com elevados teores de matéria orgânica (esgoto), esses metais tendem a formar compostos que impedem a reação do estanho com os componentes da matriz e, com isso, as perdas são reduzidas.

Amostras de esgoto certamente possuem enxofre. Dessa forma, na presença de bário poderia haver a formação de sulfato de bário que é termicamente estável. Essa reação impede a formação de SnS que é uma das causas de perdas de estanho na etapa de pirólise

IV.7- Plataformas impregnadas

A atomização de estanho em superfícies de grafite é potencialmente impedida por interações com a superfície. Estudos iniciais do comportamento da atomização de estanho no forno de grafite revelaram baixa sensibilidade. Isso foi atribuído ao fato de que estanho interage com a superfície do grafite diminuindo o sinal analítico. Desse modo, conclui-se que uma competição pelos sítios de carbono livres na superfície do forno melhora a atomização⁷⁷. Metais como W, V, Zr, Ta e Ti impregnados no tubo são utilizados para essa finalidade⁷⁷.

Neste trabalho, tório, ítrio, zircônio e tantaló, os quais formam carbetos de alto ponto de fusão (ThC₂, p.f.=2625 °C; ZrC, p.f.= 3540 °C)¹⁰⁸, foram avaliados visando a otimização das condições para a determinação de estanho.

Uma vez que o aumento no sinal analítico para estanho foi mais acentuado quando foram utilizadas as plataformas revestidas com tório e ítrio, os testes posteriores foram realizados com esses dois sistemas.

A figura IV.9 mostra o perfil do sinal analítico obtido quando é utilizada uma plataforma sem impregnação comparado com aqueles obtidos com plataformas impregnadas com tório e ítrio.

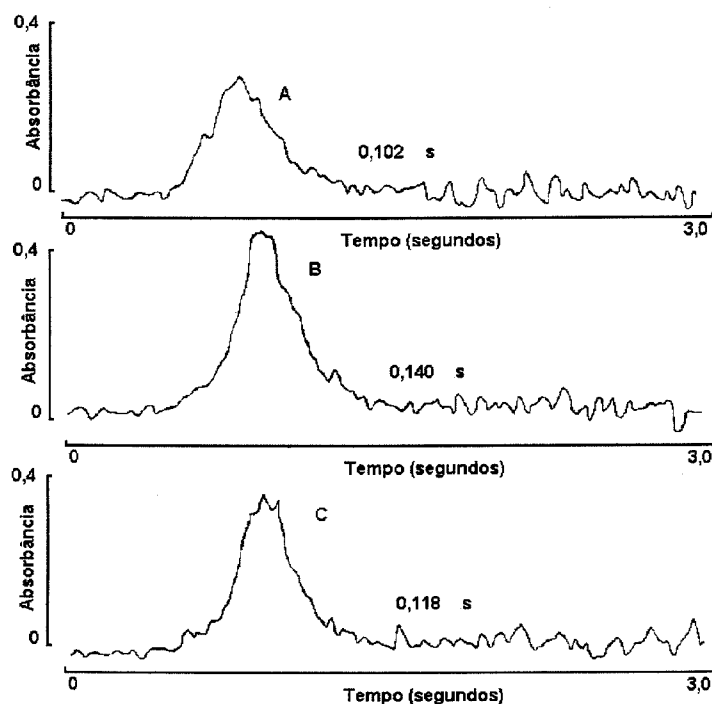


Figura IV.9: Perfis das absorbâncias
 HNO_3 0,5%; $T_{\text{atom.}}$: 2400 °C; $T_{\text{pirol.}}$: 800°C
 A: plat. pirolítica não impregnada;
 B: plataforma impregnada com ítrio;
 C: plataforma impregnada com tório

O aumento do sinal analítico pode estar relacionado com a redução da formação de SnO volátil analogamente como ocorre em superfícies revestidas com zircônio⁸³.

O pico aparece melhor definido provavelmente por não estar havendo interações do estanho com o carbono devido à formação preferencial dos carbetos de tório e ítrio.

IV.7.1- Estudo da superfície da plataforma

Através de microscopia eletrônica, foram verificadas as mudanças e a deterioração na superfície do grafite depois da impregnação com tório e ítrio e foram feitas comparações com a superfície de plataformas não impregnadas.

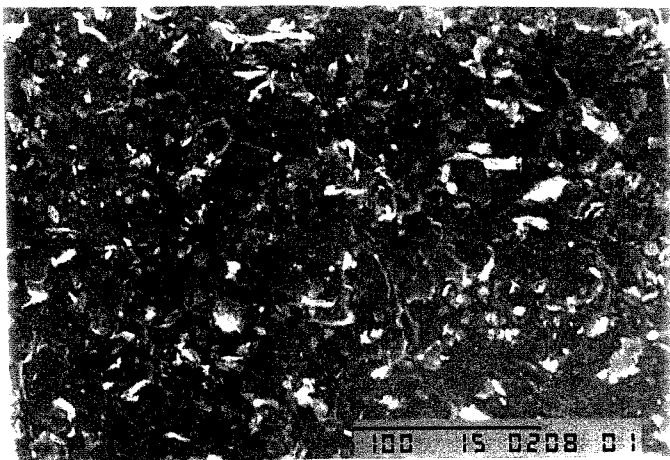
Foi avaliado também o desgaste da superfície das plataformas depois de várias atomizações. O número de atomizações foi fixado em 136, pois numa plataforma não impregnada, a partir desse número, o sinal passou a não se reproduzir.

As condições experimentais foram as mesmas para as plataformas revestidas com tório e ítrio e plataforma pirolítica. As soluções foram preparadas em HNO_3 0,5% e algumas em H_2SO_4 0,4, 1,0 e 2,5 mol L^{-1} . O programa de aquecimento utilizado foi o descrito no item II.2.

Todos os condicionamentos (limpeza) feitos para a plataforma pirolítica, foram também realizados para as plataformas revestidas com ítrio e tório para que os parâmetros de comparação fossem os mesmos.

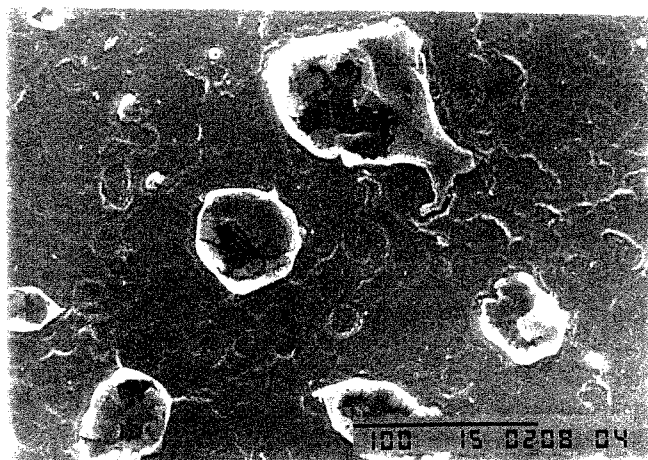
A figura IV.10 mostra a região central das plataformas não impregnadas e impregnadas.

A- 350X

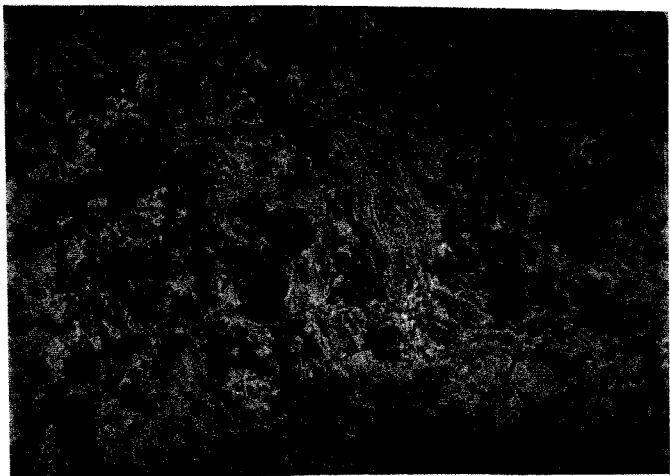


B- 350X

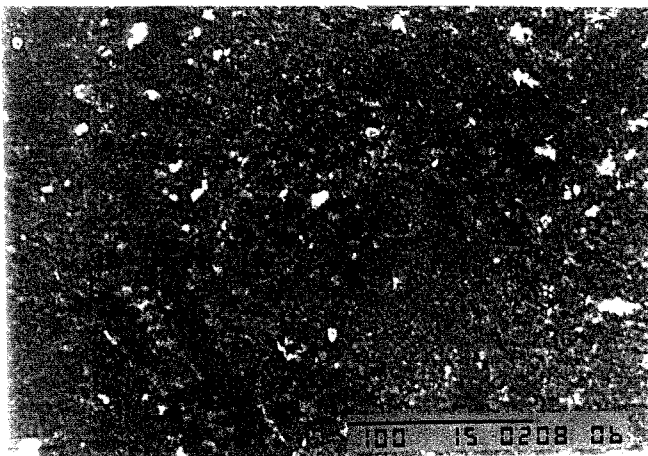
60



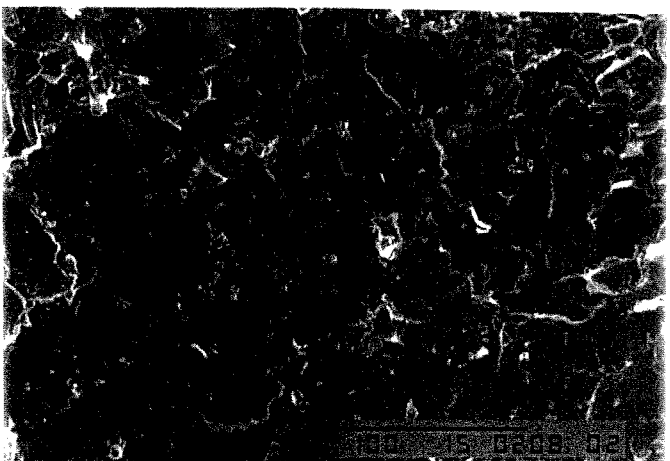
C- 500X



D- 350X



E- 350X



F-350X

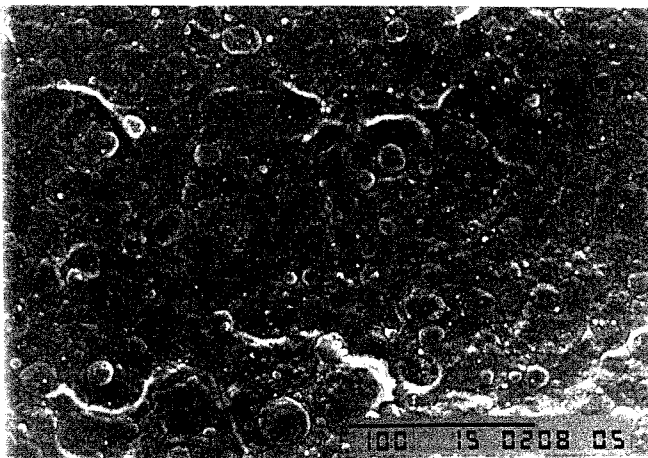


Figura IV.10- Micrografia eletrônica da superfície das plataformas.

A: Plataforma pirolítica, B: A após 136 ciclos de aquecimento

C: Plataforma impregnada com tório, D: C após 136 ciclos de aquecimento

E: Plataforma impregnada com ítrio, F: E após 136 ciclos de aquecimento

Nas fotografias verifica-se claramente as alterações morfológicas das plataformas impregnadas as quais mostraram-se mais acentuadas no caso do tório. As micrografias IV-10 C e IV-10 E comparadas à IV-10 A ilustram bem essas alterações.

Essas alterações são responsáveis por melhoras na sensibilidade, precisão e redução de interferências, além do aumento do tempo de vida da plataforma.

Pode-se observar que o desgaste da superfície é maior na plataforma não impregnada do que nas impregnadas com ítrio e tório. A degradação do grafite pode ser claramente observada quando se usa plataforma sem revestimento (figura 10 B). Essas imperfeições na superfície do grafite podem aumentar as perdas por difusão, afetando a sensibilidade , além de afetar a precisão das medidas.

O procedimento para a impregnação da plataforma é simples, rápido e conduz a uma economia no uso das mesmas, pois aumenta o seu tempo de vida útil. Desse modo, esse procedimento constitui uma importante etapa na determinação de estanho, mesmo em matrizes mais agressivas que não poderiam ser analisadas diretamente em plataformas sem tratamento.

Existe uma combinação das vantagens do uso da plataforma com a possibilidade da inibição do contato entre o analito e os sítios ativos livres do carbono⁷⁶.

IV.7.2- Estudo das temperaturas de pirólise

Soluções de estanho de 40 ng mL^{-1} foram analisadas em plataformas não impregnadas e impregnadas com os metais citados, variando-se a temperatura de pré-tratamento de 800°C a 1500°C . Os resultados obtidos estão apresentados na figura IV.11.

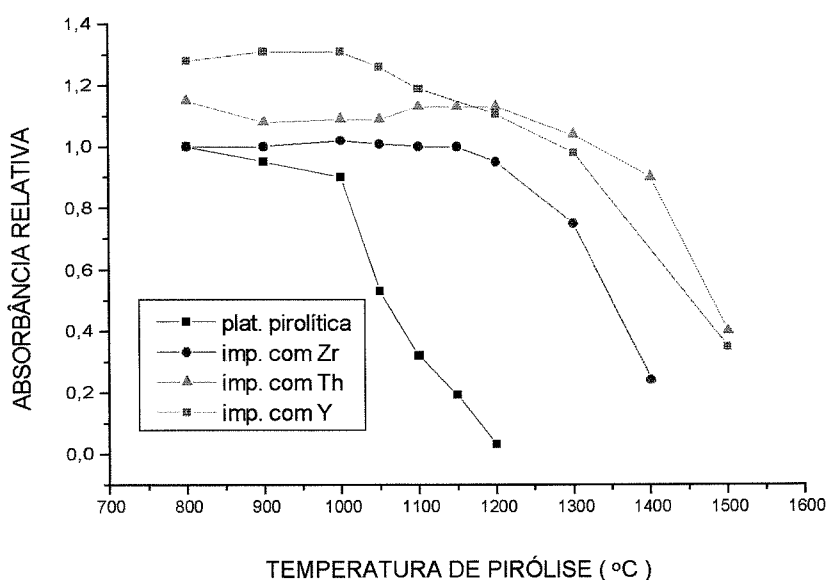


Figura IV.11 - Curvas de temperatura de pirólise para estanho em plataforma pirolítica e em plataformas impregnadas com tório, ítrio e zircônio $0,8 \text{ ng de Sn}$; HNO_3 $0,5\%$; $T_{\text{atom.}}$: 2400°C .

Conforme pode ser observado a utilização das plataformas impregnadas além de produzir um aumento no sinal analítico para estanho, também permite que temperaturas de pré-tratamento maiores sejam utilizadas, sem perdas da espécie. As temperaturas máximas permitidas foram de 1200°C , 1000°C e 1100°C para tório, ítrio e zircônio respectivamente.

Plataformas impregnadas com tório permitem a utilização de temperaturas de pré-tratamento mais elevadas e maior tempo de aparecimento do pico, sem perda de estanho. Contudo é importante salientar que o ítrio proporciona uma maior sensibilidade na determinação de estanho.

Os estudos com a plataforma impregnada com tântalo não apresentaram resultados coerentes com os mostrados na literatura⁷⁷ quanto ao aumento do sinal analítico e melhora no perfil do pico. Neste caso, a temperatura de pré-tratamento não excedeu 900 °C.

IV.7.3- Aplicações

- Interferência de sais de sódio e potássio

Considerando-se os resultados para a plataforma revestida com tório, foram realizados alguns testes no sentido de avaliar a eficiência desse sistema na eliminação de interferências causadas por sódio e potássio como nitratos. Os resultados estão apresentados na tabela IV.5.

Tabela IV.5- Interferência dos íons sódio e potássio.

Sn 40 ng mL⁻¹; HNO₃ 0,5%; T_{atom}: 2400 °C, T_{pirol}: 800 °C

Absorbância relativa		
(mol L ⁻¹)	plataforma não-impreg.	plataforma impreg. c/ Th
0,00	1,00	1,00
0,100 Na ⁺	0,57	0,75
0,200 Na ⁺	0,48	0,55
0,100 K ⁺	0,27	0,45
0,200 K ⁺	0,19	0,37

A interferência provocada pelos íons sódio e potássio é minimizada quando se utiliza plataforma impregnada com tório. Esse efeito sugere que amostras salinas apresentam menores dificuldades para serem analisadas por esse método.

- Efeito da concentração do H_2SO_4

O grafite pode reter H_2O , HCl e H_2SO_4 . Se esses compostos estiverem presentes durante a etapa de atomização podem causar interferências¹⁰².

Os ácidos, ou seus produtos de decomposição, interagem com o grafite formando compostos termicamente estáveis os quais são liberados durante a etapa de atomização, na qual formam espécies moleculares com os átomos do analito¹⁰⁷.

O ácido sulfúrico, na presença de agentes oxidantes, penetra no grafite formando compostos do tipo $C_m^+ HSO_4^- \cdot 4H_2SO_4$. Esse tipo de composto aparentemente não se decompõe completamente nas temperaturas das etapas de secagem e pirólise. Durante a atomização as substâncias remanescentes produzem espécies voláteis, como o SnS . Esses compostos são provavelmente resultantes de uma série de reações envolvendo carbono e SO_2 , SO , S_2 e COS ¹⁰⁹.

A produção de enxofre, a qual resulta da decomposição térmica do íon sulfato no carbono, explica porque a interferência do ácido sulfúrico observada somente no forno de grafite é atenuada pelo tratamento com carbetto⁸⁴.

Os resultados obtidos sobre a influência do ácido sulfúrico confirmam os dados mencionados acima. A figura IV.12 mostra esse efeito.

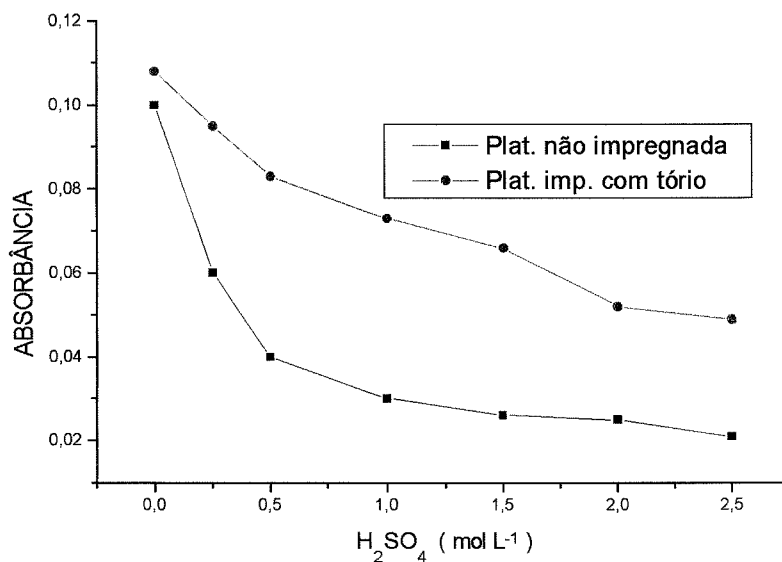


Figura IV.12- Efeito da concentração do H_2SO_4 no sinal do Sn.

Sn 40 ng mL⁻¹ ; $T_{atom.}$: 2400 °C; $T_{pirol.}$: 800°C

Como pode ser verificado , mesmo em baixas concentrações, o ácido sulfúrico suprime o sinal de absorção de estanho de uma forma bastante drástica. No entanto, notou-se que a plataforma impregnada com tório produz uma maior resistência ao ataque do H_2SO_4 , devido à presença do carbeto de tório.

Para minimizar essa interferência, fez-se a tentativa de neutralizar o ácido com hidróxido de amônio “in situ”, visto que $(NH_4)_2SO_4$ não interfere drasticamente no sinal de estanho.

Os resultados para a plataforma revestida com tório estão apresentados na figura IV.13 .

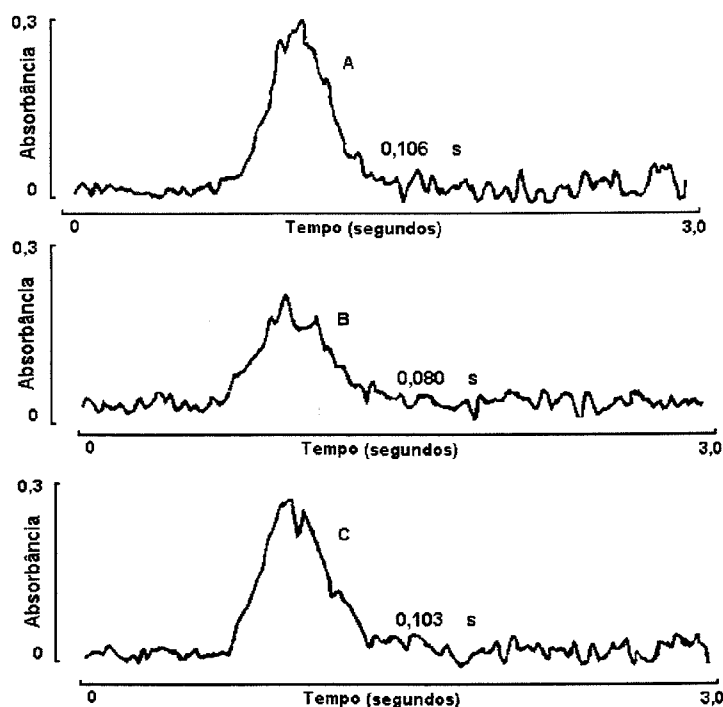


Figura IV.13 - Perfis da absorbância do Sn na presença de H_2SO_4 .

HNO_3 0,5%; $T_{\text{atom.}}$: 2400 °C; $T_{\text{pirol.}}$: 800°C

A: 0,8 ng de Sn; B: $\text{Sn}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol L^{-1} ;

C: B+ NH_4OH 4,0 mol L^{-1}

A neutralização corrigiu totalmente o sinal de absorção de estanho quando se trabalhou com concentrações de H_2SO_4 até 1,0 mol L^{-1} e 85% para concentrações de 2,5 mol L^{-1} em plataforma impregnada com tório.

Os resultados positivos com a neutralização provavelmente se devem à formação de $\text{SnO}_{2(s,l)}$ que estabiliza o estanho¹⁰².

Aplicação em amostras

- Determinação direta de estanho em amostra de água de mar sintética.

A determinação direta de estanho em água de mar por EAA-FG envolve muitas dificuldades devido a interferências causadas principalmente pelos íons cloreto e sulfato⁹⁸. Neste trabalho foi avaliada a eficiência da plataforma impregnada com tório na determinação direta de estanho nesse tipo de matriz. Os resultados estão apresentados na figura IV.14.

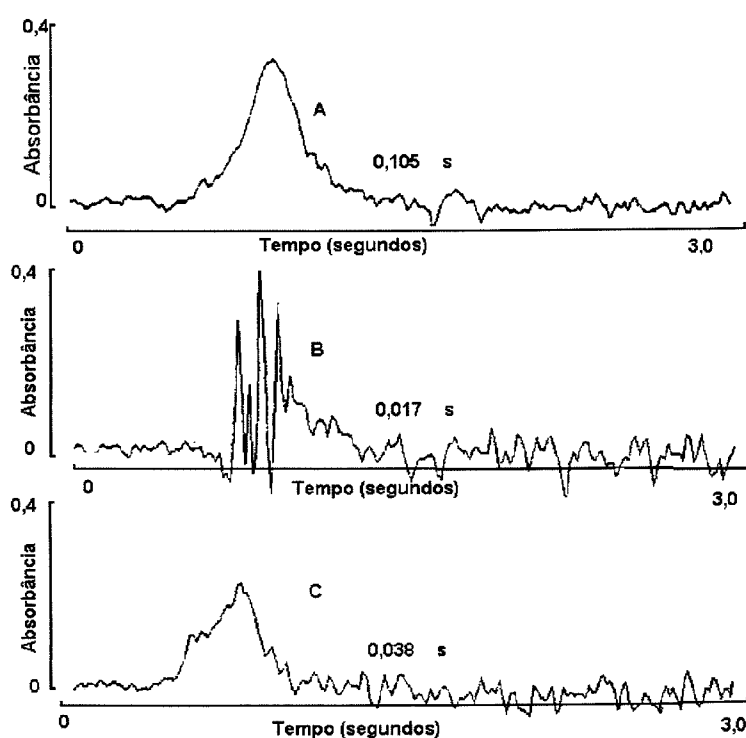


Figura IV.14- Perfis das absorbâncias para amostra de água de mar sintética.

Plat. revestida com tório; HNO_3 0,5%; $T_{\text{atom.}}$: 2400 °C.

A: 0,8 ng de Sn em HNO_3 0,5%; $T_{\text{pirol.}}$: 800 °C

B: Amostra + 0,8 ng de Sn; $T_{\text{pirol.}}$: 800 °C.

C: Amostra + 0,8 ng de Sn; $T_{\text{pirol.}}$: 1100 °C

Como já era esperado, um acentuado efeito de matriz praticamente suprime o sinal analítico do estanho (figura IV.14 B). Um aumento na

temperatura de pirólise, permitido por se tratar de plataforma impregnada com tório, minimizou esse efeito de matriz (figura IV.14 C). Esse fenômeno provavelmente ocorre devido à volatilização prévia de compostos interferentes.

A utilização desta plataforma modificada provocou uma diminuição dos efeitos de matriz (figura IV.14 C). Embora a recuperação do sinal não tenha sido completa, os resultados sugerem que o sistema proposto apresenta viabilidade para a resolução de interferências desse tipo.

- Determinação direta de estanho em amostra de esgoto doméstico.

Para avaliar a eficiência do sistema frente a amostras com elevado teor de matéria orgânica, uma amostra de esgoto doméstico foi analisada. A amostra foi dopada com estanho, com a finalidade de se verificar a recuperação do sinal analítico. Os resultados do teste de recuperação estão apresentados nas figuras IV.15. e IV.16.

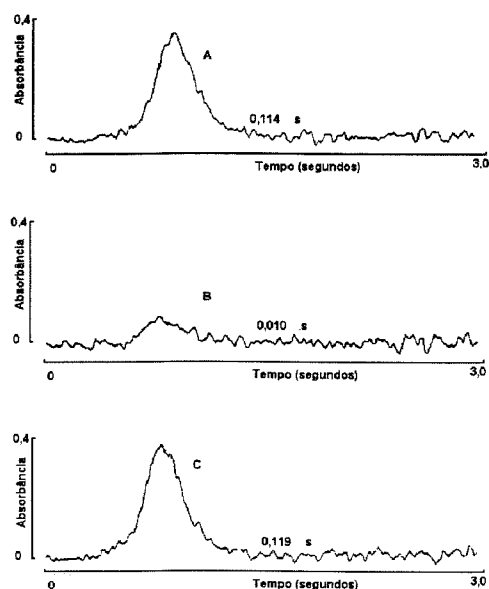


Figura IV.15- Perfil das absorvâncias
A: 0,8 ng de Sn em HNO_3 0,5%
B: esgoto + 0,8 ng de Sn (plat pirol)
C: esgoto + 0,8 ng de Sn (ítrio)

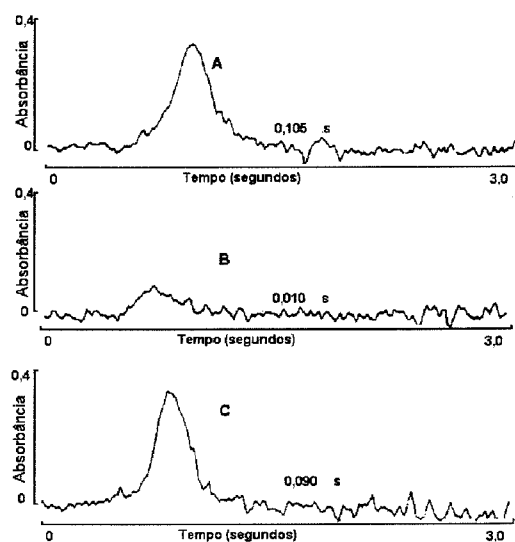


Figura IV.16- Perfil das absorvâncias
A: 0,8 ng de Sn em HNO_3 0,5%
B: esgoto + 0,8 ng de Sn (plat pirol)
C: esgoto + 0,8 ng de Sn (tório)

O esgoto se caracteriza por apresentar uma elevada carga de matéria orgânica, além de sulfatos, sulfetos, cloretos, carbonatos, bicarbonatos e compostos nitrogenados¹¹⁰. Esses compostos podem se combinar com estanho e provocar perdas antes da atomização e conseqüentemente diminuição no sinal de absorbância.

A recuperação do sinal analítico foi total quando se utilizou plataforma impregnada com ítrio e 86% para tório, enquanto que apenas 12% foi recuperado com a plataforma não impregnada, mostrando então a eficiência desse sistema quando se analisa esse tipo de amostra.

- Determinação direta de estanho em amostra de efluente industrial

Para essa determinação foi utilizada a amostra de efluente da RIPASA, o mesmo utilizado na avaliação dos metais alcalinos terrosos como modificadores.

Foram realizados testes de recuperação através de dopagem da amostra com quantidades conhecidas de estanho. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, contudo testes de adição de padrões mostraram que é viável a determinação de estanho nesse tipo de amostra usando plataforma impregnada com tório. A figura IV.17 mostra os resultados obtidos.

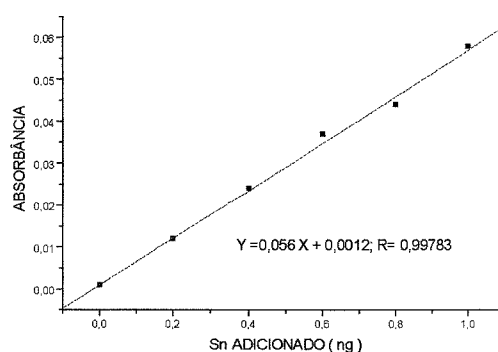


Figura IV.17- Curva para a adição de padrões para amostra de efluente industrial Plataforma impreg. com tório; T_{atom} : 2400 °C, $T_{\text{pir.}}$: 800 °C

IV.8- Pré-concentração de estanho

Na determinação de elementos a nível de traços a pré-concentração é, em alguns casos, uma etapa indispensável, mesmo em se tratando de determinação por EAA-FG, pois a concentração de alguns metais em certas matrizes está abaixo do limite de detecção desta técnica.

Como a concentração de estanho em algumas matrizes é muito baixa, (em águas é da ordem de 1 ng mL^{-1}) são necessárias etapas prévias de pré-concentração antes da determinação^{14,86,100,101}.

Neste trabalho foram avaliados dois métodos de pré-concentração visando superar essa dificuldade.

IV.8.1- Coprecipitação com hidróxido de ítrio

A coprecipitação é um método útil para a pré-concentração de metais a nível de traços. Vários hidróxidos, óxidos hidratados e precipitantes orgânicos vêm sendo utilizados para a pré-concentração de traços de estanho para a posterior determinação por EAA-FG¹⁰⁰.

Uma das vantagens da utilização de ítrio como coprecipitante é que ele age também como um modificador químico para estanho. Além disso o óxido de ítrio é facilmente dissolvido e mais barato que os óxidos de lantânio e zircônio.

IV.8.1.1- Estudo da quantidade de coprecipitante

De acordo com o procedimento descrito no item III.7.1, a quantidade de ítrio necessária para a coprecipitação quantitativa de estanho foi estudada com soluções de 100 mL contendo $1 \mu\text{g}$ de estanho (10 ng mL^{-1}). Os resultados estão apresentados na tabela IV.6.

Tabela IV.6- Efeito da quantidade de ítrio na coprecipitação de estanho
1µg de Sn; Vol. fase aq.100 mL; pH 10,0

Ítrio (mg)	20	30	50
Sn coprec. (%)	85	96	>99

Conforme esperado, o aumento na quantidade de ítrio aumenta a eficiência da coprecipitação. Para os testes posteriores utilizou-se então 50 mg de ítrio.

IV.8.1.2- Efeito do volume de fase aquosa

O volume de fase aquosa é um parâmetro importante em estudos de pré-concentração. A relação entre a recuperação de estanho e o volume de fase aquosa foi estudada de acordo com o procedimento descrito no item III.7.1.

Na coprecipitação com hidróxido de ítrio verificou-se que é possível obter-se um fator de concentração de 10 vezes (250 mL → 25 mL), confirmando a eficiência desse método para a pré-concentração de estanho. Nessas condições é possível atingir uma concentração de 4 ng mL⁻¹.

IV.8.1.3- Aplicação em amostras

Para avaliar o potencial deste método, amostras de efluente industrial e água de mar sintética foram dopadas com estanho. Os resultados obtidos para a recuperação de estanho estão apresentados na figura IV.18 e tabela IV.7.

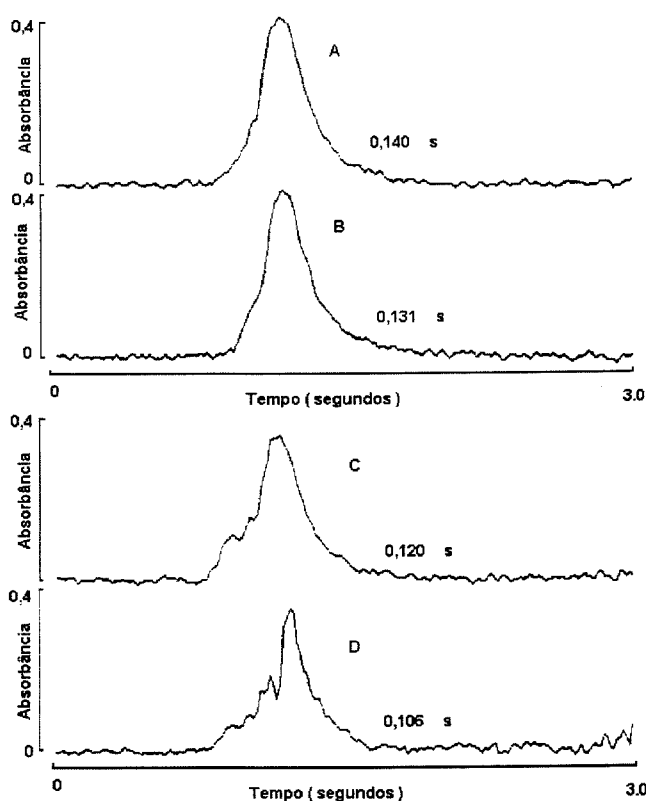


Figura IV.18- Perfis das absorbâncias.

HNO_3 0,5%, $T_{\text{ato.}}$: 2400 °C; $T_{\text{pirol.}}$: 800 °C; plat. revestida com tório

A: 0,8 ng de Sn (padrão); B: 0,8 ng de Sn (coprecipitado)

C: Efluente + 0,8 ng de Sn ; D: Água de mar + 0,8 ng de Sn

Como pode ser observado na figura IV.18, os perfis das absorbâncias para o estanho coprecipitado a partir das amostras é muito similar ao obtido para uma solução aquosa, mostrando a eficiência da coprecipitação.

Para a amostra de efluente a recuperação foi de 86% e o perfil do pico foi mantido. O resultado para a amostra de água de mar foi de 76% com uma pequena deformação no perfil do pico. A tabela IV.7 mostra os resultados obtidos.

Tabela IV.7- Teste de recuperação em amostras utilizando coprecipitação

T_{atom}: 2400 °C; T_{pirol}: 800 °C, HNO₃ 0,5%, Sn adicionado: 1µg

Volume de fase aquosa: 250,0 mL; Volume final: 25,0 mL

Amostra	Sn encontrado (µg)
HNO ₃ 0,5%	0,95 ± 0,03
Efluente industrial	0,92 ± 0,01
Água de mar sintética	0,88 ± 0,02

Os resultados obtidos mostram que o método da coprecipitação com hidróxido de ítrio pode ser aplicado na determinação de estanho inorgânico em baixas concentrações, em amostras de águas e efluentes.

IV.8.2- Método das múltiplas injeções

Muitas vezes etapas de pré-concentração são demoradas e sujeitas à contaminação, além de onerar o custo da análise.

O método das múltiplas injeções¹¹¹ consiste em introduzir no tubo ou plataforma o máximo volume por injeção. O solvente é evaporado e o elemento traço permanece . No método das múltiplas injeções, as etapas de secagem e pirólise são repetidas para cada injeção, enquanto que a atomização é feita de uma única vez.

Tendo em vista os bons resultados obtidos na utilização da plataforma impregnada com tório, o método das múltiplas injeções foi testado com esse sistema. Os resultados estão apresentados na figura IV.19.

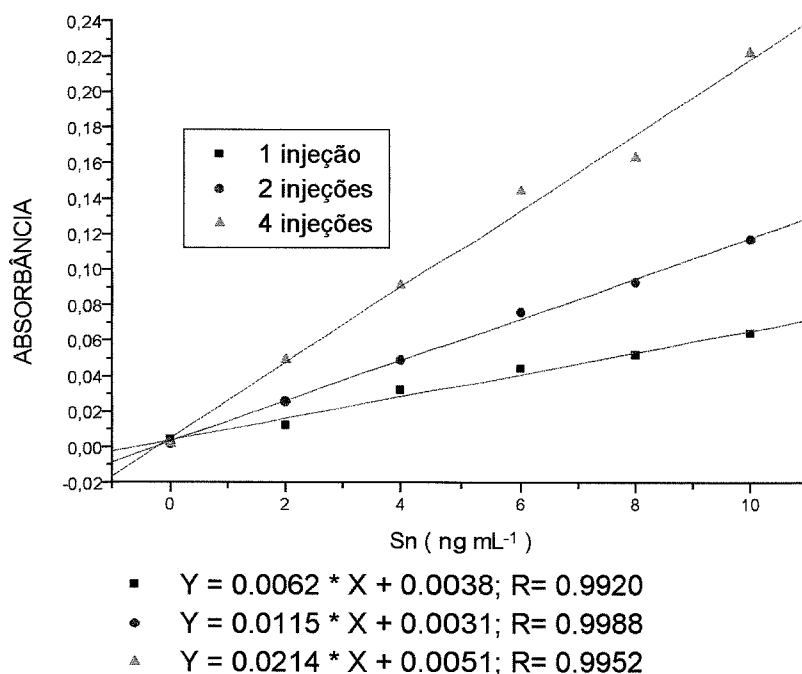


Figura IV.19- Curvas de calibração para o método das múltiplas injeções.

Plat. revestida com tório; T_{atom} : 2400 °C, T_{pirol} : 800 °C, HNO_3 0,5%.

Volume injetado: 40,0 μL

Com esse método foi possível a determinação de estanho em concentrações de 2 ng mL^{-1} , obtendo-se um fator de concentração de 4 vezes. Esses resultados tornaram o método aplicável para a determinação de estanho em águas, além de ser simples, rápido e pouco sujeito a contaminações.

IV.9- Sensibilidade

A sensibilidade foi avaliada usando como parâmetro a massa característica. O branco foi uma solução de HNO_3 0,5% e solução de estanho de 40 ng mL^{-1} . A tabela IV.9 mostra os valores obtidos para os diferentes sistemas utilizados neste trabalho.

Tabela IV.8- Massas características para estanho

Estanho	Massa característica (pg)
HNO ₃ 0,5%	38
30 µg de Ba	27
20 µg de Ca	28
20 µg de Sr	27
0,2 mg de NH ₄ H ₂ PO ₄	36
0,2 mg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,01 mg de Mg(NO ₃) ₂	34
Plataforma impregnada com tório	33
Plataforma impregnada com ítrio	30

IV.10- Avaliação da precisão e do desgaste da plataforma

A reprodutibilidade do sinal, bem como o perfil do pico foi afetada pela condição da superfície da plataforma. Conforme observado na micrografia de uma plataforma usada (figura IV.10 B) a superfície é bem diferente de uma plataforma nova (figura IV.10 A). De alguma forma isso afeta a reprodutibilidade das medidas.

Para avaliar esse efeito, foram feitos testes de precisão para uma plataforma nova e uma após 350 ciclos de atomização. A figura IV.20 mostra os perfis dos picos para as duas situações.

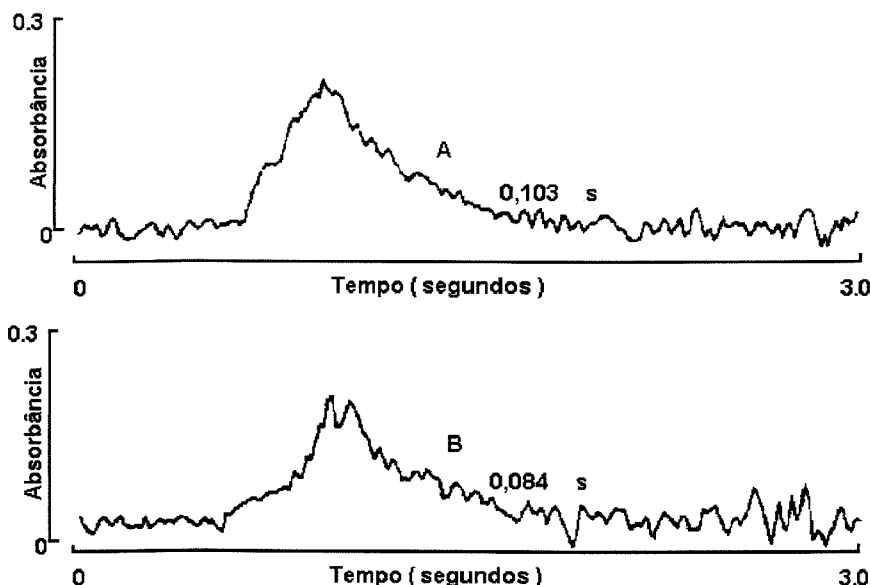


Figura IV.20- Perfis das absorbâncias.

Sn 40 ng mL⁻¹; HNO₃ 0,5%; T_{atom.}: 2400 °C; T_{pirol.}: 800 °C

A: Plataforma nova ; B: Plataforma após 360 atomizações

Observa-se um aumento de 28% no sinal analítico quando compara-se uma plataforma nova com aquela com 350 ciclos de atomização, além na melhoria do perfil do pico.

Para uma plataforma nova o desvio padrão relativo variou entre 3 e 5%, enquanto a plataforma usada apresentou um coeficiente de variação da ordem de 10% .

IV.11- Avaliação de exatidão

Para avaliar a exatidão foram utilizados materiais de referência certificados e as medidas foram realizadas utilizando-se plataforma impregnada com tório devido aos bons resultados obtidos com esse sistema.

A curva analítica utilizada está representada na figura IV.21 e a tabela IV.9 os resultados obtidos.

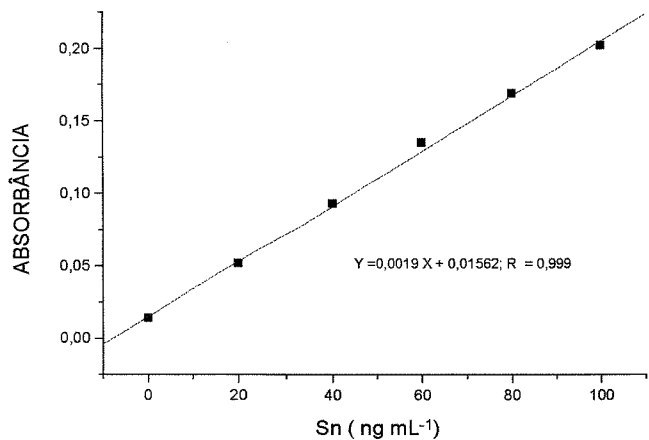


Figura IV.21- Curva analítica para estanho
HNO₃ 0,5%; T_{atom.}: 2400 °C; T_{pirol.}: 800 °C; plat. revestida com tório

Tabela IV.9- Avaliação da exatidão com padrões certificados (SRM-NIST)
HNO₃ 0,5%; T_{atom.}: 2400 °C; T_{pirol.}: 800 °C; plat. revestida com tório

% de estanho		
Liga	Valor certificado	Valor encontrado
SRM 94c	0,006	0,0057 ± 0,0005
SRM 361	0,010	0,010 ± 0,003

Como pode ser observado os valores encontrados estão em boa concordância com os valores certificados. Composição elementar das ligas: **SRM 94c** (% em peso): Cu (1,01) , Al (4,13), Mg (0,042), Fe (0,018), Pb (0,006), Cd 0,002), Mn (0,014), Ni (0,006). **SRM 361** (% em peso): Mn (0,66), Si (0,222), Cu (0,042), Ni (2,00), Cr (0,69), V (0,011), Mo (0,19), W (0,017), Co (0,032), Ti (0,020), As (0,017), Al (0,02), Ni (0,022), Ta (0,020), Pb (0,00002), Zr (0,009), Ca (0,0001), Mg (0,0002).

V- CONCLUSÕES

O uso dos metais alcalino terrosos, bário, estrôncio e cálcio como modificadores químicos para estanho permitiu a utilização de temperaturas de pirólise de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C, respectivamente contra 800 °C para estanho sem modificador e provocou aumento significativo no sinal analítico. As massas características em torno de 28 pg contra 38 pg para estanho sem modificador.

A determinação de estanho em amostras de efluente industrial e esgoto não foi possível sem a utilização de modificadores químicos devido a interferências de matriz. Testes de recuperação de estanho nessas amostras utilizando esses modificadores apresentaram resultados satisfatórios.

O $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ se mostrou eficiente na eliminação de interferência causada por sulfato de sódio e potássio, além de permitir o uso de uma temperatura de pirólise de 1000 °C.

A mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentou excelentes resultados quando comparada ao uso desses compostos separadamente comprovando a existência de um efeito sinérgico no uso de modificadores de matriz. Essa mistura foi aplicada na determinação de estanho em amostras de efluente industrial.

A modificação da superfície da plataforma com tório, ítrio e zircônio se mostrou eficiente na eliminação de problemas na determinação de estanho, como perdas por difusão no grafite e interferências de matriz, além de provocar um aumento no tempo de vida das mesmas. Plataformas modificadas com ítrio e tório foram utilizadas para a determinação direta de estanho em amostras de esgoto doméstico, efluente industrial e água de mar sintética, apresentando resultados satisfatórios.

As temperaturas de pirólise aumentaram de 800 °C para 1200 °C, 1000 °C e 1100 °C com impregnação de tório, ítrio e zircônio, respectivamente e as massas características obtidas para tório e ítrio foram da ordem de 30 pg.

Com a utilização da plataforma revestida com tório foi possível superar uma série de dificuldades inerentes à determinação de estanho por EAA-FG. Interferências de sais de sódio e potássio foram minimizadas em 80%, amostras contendo concentrações de H_2SO_4 em concentrações de até $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ puderam ser analisadas com a utilização desse sistema em conjunto com neutralização "in situ" com NH_4OH . Foi possível a recuperação de estanho em amostras com elevado teor de matéria orgânica e efluente industrial, o que não ocorre em sistemas sem revestimentos.

Com o método das múltiplas injeções foi possível a determinação de estanho em concentração de 2 ng mL^{-1} , nível encontrado em águas, com as vantagens de ser um método simples, rápido e pouco sujeito a contaminações.

A pré-concentração de estanho através da coprecipitação com hidróxido de ítrio apresentou fator de concentração de 10 vezes, atingindo níveis de concentração da ordem de 4 ng mL^{-1} , com a vantagem do ítrio também agir como modificador químico para estanho.

A precisão foi da ordem de 3 a 5% para uma concentração de 40 ng mL^{-1} de estanho, $n=10$ (a nível de 95% de confiança), em termos coeficiente de variação. A exatidão foi avaliada utilizando-se materiais de referência certificados, SRM-NIST, e os resultados foram concordantes.

VI- APÊNDICES

APÊNDICE A- SOLUÇÕES

1- Solução de níquel 10% m/v

Esferas de níquel metálico 99,7% (MERCK), pesando 5,0130 g foram transferidas para um béquer e foram adicionados 30 mL de HNO_3 concentrado (NUCLEAR). Aqueceu-se até completa dissolução do metal. Após a dissolução o volume foi reduzido à semi-secura. O resíduo foi dissolvido em HNO_3 0,2% completando-se o volume para 50,0 mL.

2- Solução de ítrio 10 mg mL⁻¹

Óxido de ítrio (CARLO ERBA RPE) (0,2637 g) foi dissolvido em HNO_3 concentrado com aquecimento. Após a completa dissolução deixou-se até semi-secura. O resíduo foi dissolvido com água , completando-se o volume para 25,0 mL.

3- Água de mar sintética¹⁰⁷

Para 500,0 mL de solução foram utilizados: 14,2270 g de NaCl (CINÉTICA QUÍMICA), 1,7166 g de MgSO_4 (NUCLEAR), 1,0691 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CINÉTICA QUÍMICA) e 2,7785 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MALLINCKRODT). Os sais foram dissolvidos separadamente em água desionizada e transferidos para um balão volumétrico de 500,0 mL e o volume completado.

4- Solução de Na_2SO_4 10 % m/v

Foram dissolvidos 10,0 g de Na_2SO_4 (BAKER ANALYZED) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.

5- Solução de K_2SO_4 10 % m/v

Foram dissolvidos 10,0 g de K_2SO_4 (RIEDEL-DE-HAEN) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.

6- Solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20% m/v

Foram dissolvidos 20,0 g , de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (VETEC)em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.

7- Solução de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10% m/v

Foram dissolvidos 10,0 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MALLINCKRODT) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.

8- Solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10% m/v

Foram dissolvidos 2,5389 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SYNTH) em água desionizada e completou-se o volume para 25,0 mL.

9 Solução de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10% m/v

Foram dissolvidos 2,6005 g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CARLO ERBA) em água desionizada e completou-se o volume para 25,0 mL.

10- Solução de KCl 10% m/v

Foram dissolvidos 2,5270 g de KCl (NUCLEAR) em água desionizada e completou-se o volume para 25,0 mL.

11- Solução de NaCl 10% m/v

Foram dissolvidos 2,5085 g de NaCl (CARLO ERBA) em água desionizada e completou-se o volume para 25,0 mL.

12- Solução de NH_4Cl 5% m/v

Foram dissolvidos 5,0055 g de NH_4Cl (REAGEN) em água desionizada e completou-se o volume para 100,0 mL.

13- Solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 10% m/v

Foram dissolvidos 5,0450 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (VETEC) em HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 50,0 mL.

14- Solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 5% m/v

Foram dissolvidos 5,0007 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (VETEC) em HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 100,0 mL.

15- Solução de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4% m/v

Foram dissolvidos 1,0023 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (CINÉTICA QUÍMICA) em água desionizada e completou-se o volume para 25,0 mL.

16- Solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10% m/v

Foram dissolvidos 2,5420 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CAAL) em HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 25,0 mL.

17- Solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10% m/v

Foram dissolvidos 2,5211 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (ECIBRA) em HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 25,0 mL.

18- Solução de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 10% m/v

Foram dissolvidos 2,5007 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CARLO ERBA) em HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 25,0 mL.

19- Solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10% m/v

Foram dissolvidos 10,0 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ECIBRA) em HNO_3 0,5% e completou-se o volume para 100,0 mL.

**APÊNDICE B- PROGRAMA PARA O CONDICIONAMENTO DO
TUBO/PLATAFORMA DE GRAFITE**

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (segundos)	Sustentação (segundos)
01	2650	60	2
02	20	1	20
03	2650	10	10
04	20	1	20
05	2650	10	5
06	20	1	20

VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ESTANHO

1. - Slavin, W.. "A comparison of atomic spectroscopy analytical techniques"
Spectrosc. Int. 4 (1992) 22-27.
2. - Sturgeon, R. E.. "Atomic absorption spectroscopy - Present and future aspects". *Analyst* 117 (1992) 233-236.
3. - Li, Z.; McIntosh, S.; Carnrick G. R. and Slavin W.. "Hydride generation flow injection using graphite furnace detection: emphasis on determination of tin". *Spectrochim. Acta* 47B (1992) 701-709.
4. - Slavin, W.; Carnrick, G. R.; Manning, D. C. and Pruszkowska, E.. "Recent experiences with the stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction" *At. Spectrosc.* 4 (1983) 69-86.
5. - Rochow, E. G. and Abel, E. W. "The Chemistry of Germanium, Tin and Lead" Pergamon texts in inorganic chemistry, vol 14. Pergamon Press New York. 1973, 43-52
6. - Weber, G.. "The importance of tin in the environment and its determination at trace levels". *Fresenius J. Anal. Chem.* 321 (1985) 217-224.
7. - Hutzinger, O. "Handbook of environmental chemistry", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, vol 1A, New York, 1982.

8. - Maguine, R. J.; Chau, Y. K.; Bengert, G. A. and Hale, E. J. "Occurrence of organotin compounds in Ontario Lakes and Rivers". *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 698-702.
9. - Byrd, J. T. and Andreae, M. O.. "Tin and methyltin species in seawater: Concentrations and fluxes". *Science* 218 (1982) 565-569.
- 10.- Macchi, G. and Pettine, M.. "Voltammetric characterization and chemical behavior of inorganic tin in natural waters". *Environ. Sci. Technol.* 14 (1980) 815-818.
- 11.- Hallas, L. E.; Means, J. C. and Cooney, J. J.. "Methylation of tin by estuarine microorganisms". *Science* 215 (1982) 1505-1507.
- 12.- Hocquellet, P.. "Direct determination of tin at ultratrace levels in edible oils and fats by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization". *At. Spectrosc.* 6 (1985) 69-73.
- 13.- Schwarz, K.. *Tin as an essential growth factor for rats*: Mertz E (ed) "Newer trace elements in nutrition". Decker, New York, 1971
- 14.- Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K.. "Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice" volume 1, CRC Press Inc Boca Raton, 1984, cap. 2.
- 15.- Cardarelli, N.F. "Tin as a vital nutrient" CRC Press, Boca Raton, 1986
- 16.- WHO "Trace elements in human nutrition". *WHO. Technical Report Serie* (1973) 38-39. Apud ref 6

DETERMINAÇÃO DE ESTANHO

- 17.- Kulkarni, V. H. and Good, M. L.. "Phenylfluorene method for determination of tin in submicrogram levels with cetyltrimethylammonium bromide". *Anal. Chem.* 50 (1978) 973-975.

- 18.- Gong, G. Q.; Wang, L. F. and Zhao, X. L.. "Fluorescence quenching method for determination of trace tin with dibromo hydroxyphenylfluorene". *Fenxi-Huaxue* 20 (1992) 1181-1183\ Anal Abstract. AN: 5508 D185.

- 19.- Searle, E. and Thompson, C. M. "Analysis of used lubricating oils for wear metals by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy". *Analyst* (1983) 254-260.

- 20.- Ward, N.; Bryce-Smith, D.; Minski, M.; Zaaïjman, J. and Pim, B.. "*Trace element analytical chemistry in medicine and biology*", vol 2. De Gruyter, Berlin 1983.

- 21.- Imura, H. and Suzuki, N.. "Substoichiometric isotope dilution analysis for tin with salicylideamino-2-thiophenol complexation in non-aqueous medium" *Talanta* 28(1981) 73-79.

- 22.- Joi, C. M. and Rosamilia, J. M.. "Diferential pulse polarography of germanium (IV) tin (IV), arsenic (V), antimony (V), selenium (IV) and tellurium(VI) at the static mercury drop electrode in catechol-perchlorate media". *Anal. Chim. Acta* 142 (1982) 231-238.

- 23.-Welz, B.. "*Atomic Absorption Spectrometry*", 2^a ed., Spring Verlag, Weinheim,1985.

- 24.- Thompson, K. C. and 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* 99 (1974) 595-601.
- 25.- Epstein, M. S.; Nikdel, S.; Bradshaw, J. D.; Kosinski, M. A.; Bower, J. N. and Winefordner, J. D.. "Atomic and ionic fluorescence spectrometry with pulsed dye laser excitation in the inductively-coupled plasma". *Anal. Chim. Acta* 113 (1980) 221-226.
- 26.- Turk, G. C.; De Voe, J. R. and Traves, J. C.. "Stepwise excitation laser enhanced ionization spectrometry". *Anal. Chem.* 54 (1982) 643-645.
- 27.- Ng, K. C. and Caruso, J. A.. "Determination of trace metals in synthetic ocean water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with electrothermal carbon cup vaporization". *Anal. Chem.* 55 (1983) 1513-1516.
- 28.- Hieftje, G. M. and Vickers, G. H.. "Developments in plasma source/mass spectrometry" *Anal. Chim. Acta.* 216 (1989) 1-24.
- 29.- Locatelli, C.; Fagiolo, F.; Bigli, C. and Garai, T.. "Trace metal determination by second-harmonic alternating-current anodic-stripping voltammetry" *Talanta* 33 (1986) 243-247.
- 30.- Staeb, J. A.; Cofino, W. P.; Van-Hattum, B. and Brinkman, U. A. T.. "Comparison of GC-MSD (mass-selective detection) and GC-AES for determination of organotin compounds in the environment". *Fresenius J. Anal. Chem.* 347 (1993) 247-255.

- 31.- Adeloju, S. B. O. and Pablo, F.. "Determination of ultra-trace concentrations of tin by adsorptive- cathodic stripping voltammetry on a glassy carbon mercury film electrode". *Anal. Chim. Acta.* 270 (1992) 143-152.
- 32.- Gilmour, C. C.; Tuttle, J. H. and Means, J. C.. "Determination of picogram quantities of methyltins in sediment". *Anal. Chem.* 58 (1986) 1848-1852.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

- 33.- Hieftje, G. M.. "Atomic absorption spectrometry-has it gone or where is going?" *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 117-122.
- 34.- L'vov, B.. "A personal view of the evolution of graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.* 63(1991) 924A-931A
- 35.- L'vov, B. V. "The analytical use of AA spectra" *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761-770.
- 36.- Massmann, H.. "The comparison of AA and AF in the graphite cuvette". *Spectrochim. Acta* 23 B (1968) 215-226.
- 37.- Ewing G.W. "Analytical Instrumentation Handbook". Marcel Dekker Inc, New York, (1990) p 167-173.
- 38.- Koirtyohann, S. R. and Kaiser, M. L.. "Furnace atomic absorption- a method approaching maturity". *Anal. Chem.* 54 (1982) 1515A-1524A
- 39.- Schlemmer, G.. "Graphite furnace AAS for complex samples: detection limits, precision, long-term stability" *At. Spectrosc.* (1996) 15-21.

- 40.- Letourneau, V. A.; Joshi, B. M. and Butler, L. C.. "Comparison between Zeeman and continuum background correction for graphite furnace AAS on environmental samples". *At. Spectrosc.* 8 (1987) 145-149.
- 41.- Gupta, J.G.S.. "Determination of scandium, yttrium and eight rare earth elements in silicate rocks and six new geological reference materials by simultaneous multielement electrothermal atomic absorption". *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 93-101.
- 42.- Paudyn, A. Brzezinska and Van Loon, J. C.. "Determination of tin in environmental samples by graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma-mass spectrometry" *Fresenius J. Anal. Chem.* 331 (1988) 701-712.
- 43.- Bishop, J. K. B.. "Determination of barium in sea-water using vanadium-silicon modifier and direct-injection graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.* 62 (1990) 553-557.
- 44.- Bozsai, G.; Schlemmer, G. and Grobowski, Z.. "Determination of arsenic, cadmium, lead and selenium in highly mineralized waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Talanta* 37 (1990) 545-553.
- 45.- Hall, G. E. M.; Pelchat, J. C. and Dunn, C. E.. "The determination of Au, Pd and Pt in ashed vegetation by ICP-mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry" *J. Geochem. Expl.* 37 (1990) 1-23.
- 46.- Paschal, D. C. and Bailey, G. G.. "Determination of vanadium in urine with graphite furnace AAS using Zeeman background correction". *At. Spectrosc.* 11 (1990) 65-69.

- 47.- Jurasovic, J. and Telisman, S.. "Determination of lead and cadmium in human seminal fluid by electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 419-425.
- 48.- Tothill, P.; Matheso, M.; Smyth, J. F. and Mc Kay, K.. "Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum in animal tissues and a comparison with atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 619-622.
- 49.- Welz, B, Schelemmer, G. and Mudakavi, R.. "Palladium-nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5: Performance for the determination of 21 elements". *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1257-1271.
- 50.- Churella, D. J. and Copeland, T. R. ."Interference of salt matrices in the determination of copper by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization". *Anal. Chem.* 50 (1978) 309-314.
- 51.- Kaiser, M. L.; Koirtjohann, S. R; Hinderberger, E. J. and Taylor, H. E.. "Reduction of matrix interferences in furnace atomic absorption with the L'vov platform". *Spectrochim. Acta* 36B (1981) 773-783.
- 52.- Hodgers, D. J.. "Observations on the direct determination of lead in complex matrices by carbon furnace atomic absorption spectrophotometry". *Analyst.* 102 (1977) 66-69.

CONDIÇÕES STPF

- 53.- Slavin, W.; Manning, D. C. and Carnrick, G. R.. "The stabilized temperature platform furnace". *At. Spectrosc.* 2(1981) 137-145.
- 54.- L'vov, B. V. "Electrothermal atomization- the way toward absolute methods of atomic absorption analysis". *Spectrochim. Acta* 33B (1978) 153-193.
- 55.- Grégoire, D. C. and Chakrabarti, C. L. ."Atomization from platform in graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Anal. Chem* 49 (1977) 2018-2023.
- 56.- Manning, D. C. and Slavin, W. ."Determination of lead in a chloride matrix with the graphite furnace". *Anal. Chem.* 50 (1978) 1234-1238.
- 57.- Salmon, S. G.; Davis Jr, R. H. and Holcombe, J. A.. "Time shifts and double peaks for lead caused by chemisorbed oxygen in electrothermally heated graphite atomizers". *Anal. Chem.* 53 (1981) 324-330.
- 58.- Siemer, D. D. and Baldwin, J. M.. "Effects of slow instrumental response on the accuracy of furnace atomic absorption spectrometric determinations". *Anal.Chem.* 52(1980) 295- 300.
- 59.- Sturgeon, R. E.; Chakrabarti, C. L. and Bertels, P. C.. "Atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry - peak- height method vs. integration method of measuring absorbance: Heated graphite atomizer 2100". *Anal. Chem.* 47 (1975) 1250-1257.
- 60.- Slavin, W. and Manning, D. C.. "The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis". *Spectrochim. Acta* 35B (1980) 701-714

- 61.- Hadeishi, T. and Mc Laughlin, R. D.. "Hyperfine Zeeman effect atomic absorption spectrometer for mercury" *Science* 174 (1971) 404-407.
- 62.- Brown, S. D.. "Zeeman effect-based background correction in atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.* 49 (1977) 1269A-1281A.
- 63.- Clyburn, S. A.; Kantor, T. and Veillon, C.. "Pyrolysis treatment for graphite atomization systems". *Anal. Chem.* 46 (1974) 2213-2215.
- 64.- Sturgeon, R. E. and Chakrabarti, C. L.. "Evaluation of pyrolytic-graphite-coated tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.* 49 (1977) 90-97.

MODIFICADORES DE MATRIZ

- 65.- Ediger, R. D.. "Atomic absorption analysis with graphite furnace using matrix modification". *At. Absorp. Newsletter.* 14 (1975) 127-130
- 66.- Jackson, K. W. and Mahmood, T. M.. "Atomic absorption, atomic emission and flame emission spectrometry" *Anal. Chem.* 66 (1994) 252R-279R.
- 67.- Tsalev, D. L. and Slaveykova, V. I.. "Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry. Organization and classification of data by data by multivariate methods" *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 147- 153.
- 68.- Schlemmer, G. and Welz, B.. "Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta* 41B (1986) 1157-1165.

- 69.- Rademeyer, C. J.; Radziuk, B. and Romanova, N.. "Permanent iridium modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry" *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 739-745.
- 70.- Guevremont, R.. "Organic matrix modifiers for direct graphite furnace atomic absorption determination of cadmium in seawater". *Anal. Chem.*52 (1980) 1574-1578.
- 71.- Cabon, J. Y. and Bihan, A. L.. "Direct determination of cadmium in seawater using electrothermal atomization atomic absorption with Zeeman-effect background correction and oxalic acid as a chemical modifier". *J. Anal. At. Spectrom.*7(1992) 383-387.
- 72.- Tserovsky, E.; arpadjan, S. and Karadjova, I.. "Chemical modification of volatile elements inorganic solvents and extracts by dithiocarbamate atomic absorption spectroscopy" *Spectrochim. Acta* 47B (1992) 959-970.
- 73.- Morishige, Y.; Hirokawa, K. and Yasuda, K.. "The role of metallic modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 410-412.

SUPERFÍCIES MODIFICADAS

- 74.- Volynsky, A. B. and Sedykh, E. M.. "Principal processes in graphite atomisers modified by high-melting carbides". *J. Anal. At. Spectrom.*,4 (1989) 71-76.
- 75.- Slavin, W and Manning, D. C.. "Graphite furnace interferences, a guide to the literature". *Prog. Anal.At. Spectrosc.*5 (1982) 243-340.

- 76.- Michaelis, M.R.A. and Wegscheider, W.. "Tantalum carbide coated platforms for absorption spectrometry with electrothermal atomization: Performance characteristics for tin, selenium and rhodium. *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 503-509.
- 77.- Fritzsche, H.; Wegscheider, W.; Knapp, G. and Ortner, H. M.. "A sensitive atomic-absorption spectrometric method for the determination of tin with atomization from impregnated graphite surfaces". *Talanta* 26 (1979) 219-226.
- 78.- Ortner, H. M.; Birzer, W.; Welz, B.; Shlemmer, G.; Curtius, J. A.; Wegscheider, W. and Sychra, V.. "Surfaces and materials of electrothermal atomic absorption spectrometry- more than a merely morphological study". *Fresenius J. Anal. Chem.* 323 (1986) 681-688.
- 79.- Norval, E.; Human, H. G. C. and Butler, L. R. P.. "Carbide coating process for graphites tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.* 51 (1979) 2045-2048.
- 80.- Runnels, J. H.; Merryfield, R. and Fisher, H. B.. "Analysis of petroleum for trace metals- a method for improving detection limits for some elements with the graphite furnace atomizer" *Anal. Chem.* 47 (1975) 1258-1263.

MECANISMOS DE ATOMIZAÇÃO NO FORNO DE GRAFITE

- 81.- Holcombe, J. A.; Eklund, R. H. and Smith, J. E.. "Kinetics of gas-phase reactions in flameless atomization" *Anal. Chem.* 51 (1979) 1205-1209.
- 82.- Czobik, E. J. and Matousek, J. P.. "Effect of anions on atomization temperatures in furnace atomic-absorption" *Talanta* 24 (1977) 573-577.
- 83.- Wendl, W. and Müller-Vogt, G.. "Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements" *Spectrochim Acta* 39B (1984) 237-242.
- 84.- Hocquellet, P. and Labeyrie, N.. "Determination of tin in foods by flameless atomic absorption" *At. Absor. Newsletter.* 16 (1977) 124-128.

DETERMINAÇÃO DE ESTANHO POR EAA-FG

- 85.- Bermajo-Barrera, P.; Soto-Ferrera, R.M. and Bermejo-Barrera, A.. "Direct determination of tin in tap waters by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy". *Fresenius J. Anal. Chem.* 345 (1993) 60-62.
- 86.- Parks, E. J.; Blair, W. R. and Brinckman, F. E.. "GFAAS determination of ultratrace quantities of organotins in sea-water by using enhancement methods" *Talanta* 32 (1985) 633-639.
- 87.- Owishi, K.; Morishige, Y. and Hirokawa, K.. "Role of metal matrix modifier in ashing and beginning of the atomization process in graphite furnace-atomic absorption spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.* 348 (1994) 195-200.

- 88.- Volynski, A.B.; Sedyky, E.M. and Bannykh, L.N.. "Ascorbic acid as a matrix modifier for determination of tin in concentrated boric acid solutions by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Talanta* 38 (1991) 761-765
- 89.- Long-Zhu, J.. "Determination of trace tin in river sediment and coal fly ash by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a mixture of ascorbic acid and iron as matrix modifier" *At. Spect.* 5 (1984) 91-95.
- 90.- Pruszkowska, E.; Manning, D.C.; Carnrick, G.R. and Slavin, W.. "Experimental conditions for the determination of tin with the stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction". *At. Spect.* 4 (3) (1983) 87-93.
- 91.- Momoko, C.; Shinohara, A. and Inaba, Y.. "Improved method for using atomic absorption spectrometry with a graphite furnace to determine tin in blood". *Microchem. J.* 49 (1994) 275-281.
- 92.- Pinel, R.; Benabdallah, M. Z.; Astruc, A. and Astruc, M.. "Determination of trace amounts of total tin in water using extraction followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a oxidising matrix modifier". *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 475-482.
- 93.- Ditrich, K. and Mothers, W. "Investigations of trace analysis of $A^{III} B^V$ semiconductor microsamples by atomic spectroscopy". *Talanta* 3 (1985) 195-200.
- 94.- Pinel, R.; Benabdallah, M. Z.; Astruc, A. and Astruc, M.. "Determination of inorganic tin and organotin compounds by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a new matrix modifier". *Anal. Chim. Acta.* 181 (1986) 187-193.

- 95.- Thompson, K.C.; Golden, R.G. and Thomerson, D.R.. "A method for the formation of pyrolytic graphite coatings and enhancement by calcium addition techniques for graphite rod flameless atomic absorption". *Anal. Chim. Acta.* 74 (1975) 289-297.
- 96.- Tsalev, D.L.; and Slaveyokova V. I.. "Comparative study of ruthenium, rhodium and palladium as chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrosc. Lett.* 25 (1992) 221-238.
- 97.- Tomiaga, M. and Umezaki, Y.. "Determination of submicrogram amounts of tin by atomic absorption spectrimetry with electrothermal atomization". *Anal.Chim. Acta.* 110 (1979) 55-60.
- 98.- Iwamoto,E.; Shimazu,H.; Yokota,K. and Kumamaru,T.. "Atomization of tin in saline media in graphite furnace atomic absorption spectrometry with a tungsten-coated tube using palladium as a chemical modifier". *Anal. Chim. Acta* 274 (1993) 231-235.
- 99.- Iwamoto,E.; Shimazu,K.; Yokota,K. and Kumamaru,T.. "Determination of tin by electrothermal atomic absorption spectrometry with a tungsten-coated tube," *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 421-424.
- 100.- Ueda,J. and Miyanaga,K.. "Electrothermal atomization atomic absorption spectrometric determination of tin after coprecipitation with hafnium hydroxide". *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 1031-1033.
- 101.- Takeda, K.; Akamatsu, C. and Inoue, Y.. "Pre-concentration of traces of tin by coprecipitation with yttrium hydroxide for electrothermal atomization atomic absorption spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.* 339 (1991) 50-54.

MECANISMO DE ATOMIZAÇÃO DE ESTANHO NO FORNO DE GRAFITE

- 102.- Sturgeon, R. E.; Chakrabarti, C. L. and Langford, C. H.. "Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Anal. Chem.* 48 (1976) 1792-1807.
- 103.- Aggett, J. and Sprott, A. J. "Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry" *Anal. Chim. Acta* 72 (1974) 49-56
- 104.- Lundberg, E.; Bergmark, B. and Frech, W.. "Investigations of reactions involved in electrothermal atomic absorption procedures" *Anal. Chim. Acta* 142 (1982) 129-142.
- 105.- Rayson, G.D. and Holcombe, J.A. "Tin atom formation in a graphite furnace atomizer" *Anal. Chim. Acta.* 136 (1982) 249-260.
- 106.- Ogura, H. and Oguma, K.. "Determination of molybdenum and vanadium in seawater by ion-exchange preconcentration inductively coupled plasma emission spectrometry" *Microchem. J.* 49 (1994) 220-225.
- 107.- Bin, H. and Zhe-Ming, N.. "Minimization of sulfate interference on lead atomization with palladium-strontium nitrate as chemical modifier in electrothermal atomic absorption spectrometry" *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 165-168.
- 108.- Kirk- Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 3th ed. , John Wiley & sons, New York, 1983, pg 989.

- 109.-Martinsen, I. and Langmyhr, F. J.. "Some observations on sulfuric acid reactions in electrothermal atomic absorption spectroscopy with graphite furnaces" *Anal. Chim. Acta* 135 (1982) 137-143.
- 110.- Metcalf and Eddy, Inc.. "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. Mac Graw Hill, New York, Third Edition 1991.
- 111.- Kuo, N. W.; Lan, C. R. and Alfassi, Z. B.. "In situ pre-concentration of trace metals in high-purity water on to a graphite tube by multiple injections followed by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*172 (1993) 117-123.