



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

TESE DE DOUTORADO

**Extração de espécies organoestânicas em sedimento por
microextração em fase sólida acoplada ao forno de grafite e
determinação de estanho total por amostragem em suspensão**

Aline Soriano Lopes

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-orientador: Prof. Dr. Fabio Augusto

Campinas, agosto de 2009.

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

L881e	<p>Lopes, Aline Soriano. Extração de espécies organoestânicas em sedimento por microextração em fase sólida acoplada ao forno de grafite e determinação de estanho total por amostragem em suspensão / Aline Soriano Lopes. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda. Co-orientador: Fabio Augusto.</p> <p style="text-align: center;">Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Estanho. 2. Especificação química. 3. Microextração em fase sólida. 4. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. II. Augusto, Fabio. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Extraction of organotin species in sediment employing solid phase microextraction coupled to graphite furnace and total tin determination by slurry sampling

Palavras-chaves em inglês: Tin, Chemical speciation, Solid phase microextraction, Graphite furnace atomic absorption spectrometry

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Marco Aurélio Zezzi Arruda (orientador), Reinaldo Calixto de Campos (DQ-PUC-RJ), Sérgio Luis Costa Ferreira (IQ-UFBA), Anne Hélène Fostier (IQ-UNICAMP), Jarbas José Rodrigues Rohwedder (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 14/08/2009

*Que Deus me permita falar como eu quisera,
e ter pensamentos dignos dos dons que recebi,
porque é ele mesmo quem guia a sabedoria e emenda os sábios,
porque nós estamos nas suas mãos, nós e nossos discursos,
toda a nossa inteligência e nossa habilidade;
foi ele quem me deu a verdadeira ciência de todas as coisas,
quem me fez conhecer a constituição do mundo
e as virtudes dos elementos,
o começo, o fim e o meio dos tempos,
a sucessão dos solstícios e as mutações das estações,
os ciclos do ano e as posições dos astros,
a natureza dos animais e os instintos dos brutos,
os poderes dos espíritos e os pensamentos dos homens,
a variedade de plantas e as propriedades das raízes.
Tudo o que está escolhido e tudo o que está aparente eu conheço:
porque foi a sabedoria, criadora de todas as coisas, que mo ensinou.*

Sab. 7, 15-21.

Aos meus pais Joves e Maria por me ensinar a pisar um passo de cada vez, valorizando e agradecendo as conquistas.

Aos meus irmãos Adriano Marcos e João Paulo pelo carinho e incentivo.

Ao meu marido e companheiro Adair pelo apoio e compreensão incondicionais.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sabedoria concedida aos homens.

À Universidade Estadual de Campinas e ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química pela oportunidade de crescimento profissional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda pelo ótimo convívio, por ter acreditado no trabalho, pela orientação e participação na minha formação.

Ao Prof. Dr. Fabio Augusto pela co-orientação e por disponibilizar o seu laboratório, e a Profa. Dra. Anne-Hélène Fostier pelo convívio.

Aos amigos do grupo GEPAM: Adilson, Alessandra Melo, Alessandra Sussulini, Ana Cristi, Aline Klassen, Cristiana, Daiane, Eduardo, Elidiane, Eraldo, Geraldo, Gustavo, Herbert, Jerusa, Lidiane, Marcel, Marcelo, Márcia e Renata pelo convívio agradável e pelas discussões dos fundamentos de química.

Aos amigos do laboratório de cromatografia gasosa: Márcio, Mari, Raquel e Sandra pelo convívio agradável e, também, meu muito obrigado à Cláudia, pela ajuda no cromatógrafo a gás.

As amigas maringaenses e as “adotadas” da República Santo Antônio: Cris, Gisele, Rubia e Roberta pela grande amizade e pelo ambiente de família que fizemos em Campinas.

Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente, ao Mário do setor de mecânica fina pela construção das peças do projeto.

Enfim, a todas as pessoas que eu, inconscientemente, esqueci de mencionar e que de alguma forma contribuíram para a realização do trabalho.

Muito obrigada!

CURRICULUM VITAE

Dados pessoais:

Aline Soriano Lopes
Nacionalidade: brasileira, nascida em 16/04/1981 (Maringá/PR)
e-mail: alinedqi@hotmail.com

Formação acadêmica:

Doutorado em Ciências (08/2005-08/2009) – área de concentração: Química Analítica

Título: Extração de espécies organoestânicas em sedimento por microextração em fase sólida acoplada ao forno de grafite e determinação de estanho total por amostragem em suspensão.
Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda - Universidade Estadual de Campinas

Mestrado em Química Analítica (08/2003-07/2005)

Título: Extração e fracionamento de proteínas de plasma sanguíneo baseada no procedimento do ponto nuvem
Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda - Universidade Estadual de Campinas

Bacharelado em Química (03/1999-12/2002)

Universidade Estadual de Maringá

Iniciação científica:

08/2001-07/2002 - Isolamento e caracterização de peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO) em brócolos (*Brassica oleracea* L. Cv. Itálica). Orientador: Prof. Dr. Edmar Clemente.

09/1999-02/2003 – Química?! Você decide, nós auxiliamos. Orientador: Prof. Msc. Luiz Satoru Aida.

Produção científica

▪ Trabalhos apresentados em eventos

Lopes, A.S.; Augusto, F.; Arruda, M.A.Z. *Extração de organometálicos de Sn utilizando o acoplamento SPME-GF AAS e quantificação simultânea de estanho total por GF AAS.* 1º Encontro Brasileiro sobre Espectroscopia Química, 14 a 17 de dezembro de 2008, São Pedro/SP. Forma de apresentação – oral e painel.

Lopes, A.S.; Augusto, F.; Arruda, M.A.Z. *Organotin speciation in sediment slurries based on dynamic SPME and GF AAS for extraction and gas chromatography for determination.* Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 07 a 12 de setembro de 2008, Salvador/BA. Forma de apresentação – painel.

Total de trabalhos apresentados em eventos nacionais: **13**

Total de trabalhos apresentados em eventos internacionais: **6**

▪ Artigos

Lopes, A.S.; Arruda, M.A.Z. Determination of tin and lead in sediment slurries by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, v. 164, p. 445-451, 2009.

Lopes, A.S.; Garcia, J.S.; Catharino R.R.; Santos, L.S.; Eberlin, M.N.; Arruda, M.A.Z. Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 590, p. 166-172, 2007.

Goraieb, K.; **Lopes, A.S.;** Sato, C.A.; Segatelli, M.G.; Silva, V.P.; Verzoto, J.C.; Bueno, M.I.M.S. Characterization of Portland cements by X-ray spectrometry allied to chemometrics. *Journal of Chemometrics*, v. 20, p. 455-463, 2006.

Lopes, A.S.; Clemente, E. Minerais e enzimas oxidativas em brócolos (*Brassica oleracea* L. Cv. Italica) minimamente processado. *Acta Scientiarum*, v. 24, p. 1615-1618, 2002.

▪ **Capítulo de livro**

Magalhães, C.S.; Garcia, J.S.; **Lopes, A.S.;** Figueiredo, E.C.; Arruda, M.A.Z.; Strategies for sample preparation focusing biomolecules determination/characterization. In: *Trends in Sample Preparation*, Arruda, M.A.Z. (Ed.), Science Publishers, 2007, p. 245-288.

▪ **Patente**

Lopes, A.S.; Arruda, M.A.Z. Processo de semipurificação e extração de proteínas de plasma sanguíneo humano e animal e kit para marcador de peso molecular protéico, baseado em sistema de duas fases empregando surfactante. Universidade Estadual de Campinas. Protocolizado no Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI), em 16/05/05, às 15:33 horas, sob n^o 2.332.

Premiação

Melhor pôster apresentado no EspeQBrasil-2008.

Histórico profissional

▪ **Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP**

Participação no Comitê de Apoio do EspeQBrasil-2008, realizado em 14-17/12/2008 em São Pedro/SP.

Monitoria em Química Analítica III. Período: 27/02 a 05/07/2008.

Monitoria em Química Analítica Instrumental I. Período: 28/02 a 07/07/2007.

Monitoria no projeto "Emprego do ponto nuvem na pré-concentração de metais e na extração de proteínas em amostras biológicas". Programa Ciência e Arte nas Férias. Período: 05/01 a 04/02/2005.

Monitoria em Química II. Período: 19/08/2004 a 08/01/2005.

Supervisora de prática no V Workshop sobre preparo de amostras, realizado em 18-22/10/2004 em São Paulo/SP.

▪ **Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR**

Estágio em laboratório de controle de qualidade realizado na Steviafarma Industrial S/A. Período: 07/01 a 20/02/2002.

Monitoria em Química Analítica Qualitativa. Período: 02/09/2002 a 19/05/2003.

RESUMO

EXTRAÇÃO DE ESPÉCIES ORGANOESTÂNICAS EM SEDIMENTO POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ACOPLADA AO FORNO DE GRAFITE E DETERMINAÇÃO DE ESTANHO TOTAL POR AMOSTRAGEM EM SUSPENSÃO

Autora: Aline Soriano Lopes

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-orientador: Prof. Dr. Fabio Augusto

Este trabalho de Tese visa acoplar a fibra, empregada em microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*), ao espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometer*), visando reter espécies organometálicas volatilizadas nas etapas de secagem e pirólise do GF AAS. O elemento escolhido para avaliar o acoplamento SPME-GF AAS foi o Sn. Primeiramente, a concentração total de Sn foi determinada, utilizando a amostragem em suspensão como estratégia, uma vez que na avaliação da distribuição dos compostos organoestânicos por SPME-GF AAS, a concentração total de Sn seria efetuada a partir de uma suspensão. Para a otimização do método foram avaliados os seguintes parâmetros: solução de preparo da suspensão, e efeito da temperatura de pirólise e atomização. A mistura contendo HF 10 % (v/v) e HNO₃ 1 % (v/v) foi escolhida para preparar a suspensão, a composição Mg(NO₃)₂ + NH₄H₂PO₄ apresentou resultados apropriados para ser utilizada como modificador químico convencional, e 1000 e 2200 °C foram as temperaturas ótimas para a pirólise e a atomização, respectivamente. Devido ao efeito de matriz, foi utilizada a técnica de adição de analito para a quantificação de Sn em suspensões de sedimento marinho e de rio, em que os limites de detecção e quantificação calculados foram de 1,5-2,6 e 4,5-7,6 µg g⁻¹, respectivamente. Para avaliar o acoplamento SPME-GF AAS, visando à retenção das espécies organoestânicas (butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho) foi utilizada, primeiramente, uma suspensão de sedimento. A

suspensão foi sonicada e, em seguida, uma alíquota foi injetada no forno de grafite do GF AAS juntamente com o reagente de derivação (tetraetilborato de sódio - NaBEt_4). A programação do forno de grafite foi aplicada e a fibra de SPME foi introduzida no atomizador. Após a retenção das espécies de interesse na fibra, a mesma foi conduzida ao cromatógrafo a gás (CG) para a separação e detecção dos analitos. Os parâmetros instrumentais do CG foram previamente estudados, visando a melhor separação das espécies de interesse. Esses estudos foram realizados utilizando o modo de extração por *headspace* e SPME (HS-SPME, do inglês *headspace-solid phase microextraction*). Em relação aos estudos envolvendo suspensões de sedimento no acoplamento proposto SPME-GF AAS, alguns parâmetros foram avaliados frente à retenção das espécies de interesse; entre eles pode-se citar o tipo de fibra, a concentração do reagente de derivação e o pH da reação. Melhores resultados foram observados para a fibra PDMS/DVB, utilizando uma concentração de 0,2 % (m/v) de NaBEt_4 para a etilação das espécies de interesse, sendo a reação realizada em pH 5,0. Entretanto, baixa eficiência de retenção (< 20 %) das espécies de interesse em suspensão de sedimento, foi obtida utilizando-se o acoplamento SPME-GF AAS, quando comparada à extração por HS-SPME. Dessa forma, foi realizada uma extração das espécies de interesse das amostras de sedimento, utilizando a energia ultrassônica, anteriormente à sua aplicação no acoplamento proposto SPME-GF AAS. Nesta etapa do trabalho, a temperatura do forno de grafite e o tempo de exposição da fibra de SPME no forno de grafite foram otimizados, visando à máxima eficiência de retenção das espécies de interesse no acoplamento SPME-GF AAS. Os melhores resultados foram observados para temperaturas do forno de grafite de 90 °C, com 986 s de tempo de exposição da fibra no atomizador. Por fim, foram realizados experimentos visando determinar a concentração total de Sn, e reter suas espécies organometálicas simultaneamente, na fibra de SPME, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS.

ABSTRACT

EXTRACTION OF ORGANOTIN SPECIES IN SEDIMENT EMPLOYING SOLID PHASE MICROEXTRACTION COUPLED TO GRAPHITE FURNACE AND TOTAL TIN DETERMINATION BY SLURRY SAMPLING

Author: Aline Soriano Lopes

Adviser: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-adviser: Prof. Dr. Fabio Augusto

The goal of this Thesis was coupling the solid phase microextraction (SPME) to graphite furnace atomic absorption spectrometer (GF AAS) for extracting the organometallic species volatilized in the drying and pyrolysis steps of the GF AAS. For evaluating the SPME-GF AAS coupling, Sn was then chosen. Firstly, the total Sn concentration using the slurry sampling strategy was determined, once in the evaluation of the organotin compounds by SPME-GF AAS, the total Sn concentration would be obtained from a slurry solution. Some parameters were evaluated, such as the nature of the solution to prepare the slurry, and pyrolysis and atomization temperatures effects. The mixture of 10 % (v/v) HF plus 1 % (v/v) HNO₃ was chosen to prepare the sediment slurries, the Mg(NO₃)₂ plus NH₄H₂PO₄ was appropriated as conventional chemical modifier, and the values of 1000 and 2000 °C was used as pyrolysis and atomization temperatures, respectively. The analyte addition was used in the Sn determination in sediment (marine and river) samples by slurry sampling due to matrix effects. The detection and quantification limits were calculated as 1.5-2.6 and 4.5-7.6 µg g⁻¹, respectively. For evaluating the SPME-GF AAS coupling in the extraction of organotin species (butyltrichloride, dibutyldichloride, and tributylchloride), a sediment slurry was firstly used. For this task, the slurry was sonicated and an aliquot of this solution plus the derivatization reagent (sodium tetraethylborate – NaBEt₄) were introduced consecutively into the graphite furnace of the GF AAS. Then, the graphite furnace program was applied, and the SPME fiber was exposed into the furnace. After the extraction of organotin species by SPME-GF AAS, the analytes were separated and

detected by gas chromatography (GC). Before this procedure, instrumental parameters of the GC were studied. For this task, it was used the conventional extraction by HS-SPME (headspace-solid phase microextraction). Related to studies of SPME-GF AAS coupling, employing slurry sampling, some parameters, such as fiber coating, derivatization reagent concentration, pH of the reaction, among others, were evaluated. Satisfactory results were obtained using the PDMS/DVB fiber in the presence of 0.2 % (m/v) NaBEt₄ and pH 5.0. However, low extraction efficiency (< 20 %) was obtained, using the SPME-GF AAS coupling for organotin species extraction from sediment slurries, when comparing to HS-SPME extractions. Then, the extraction of organotin species from sediment samples, using the ultrasonic energy was carried out, before the sample introduction into the SPME-GF AAS coupling. In this step, the graphite furnace temperature and the fiber exposure time in the atomizer were optimized. The better results were noted when 90 °C as the graphite furnace temperature was used, and 986 s was attributed as the fiber exposure time into the atomizer. Additionally, the determination of total Sn concentration, and the extraction of organotin species in the SPME fiber, using the SPME-GF AAS coupling, was simultaneously carried out.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....	XXI
LISTA DE QUADROS.....	XXIII
LISTA DE TABELAS.....	XXIII
LISTA DE FIGURAS.....	XXIV
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
OBJETIVOS.....	2
CAPÍTULO 1 DETERMINAÇÃO DE ESTANHO TOTAL EM SEDIMENTO EMPREGANDO A AMOSTRAGEM DE SUSPENSÃO E A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE.....	3
1.1. OBJETIVOS.....	5
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1.2.1. <i>Sedimentos</i>	5
1.2.2. <i>Preparo de amostra para a determinação de elementos inorgânicos</i>	7
1.2.3. <i>Amostragem de suspensão</i>	8
1.2.3.1. Homogeneização.....	9
1.2.3.2. Tamanho de partícula.....	11
1.2.4. <i>Energia ultrassônica</i>	12
1.2.4.1. Aplicação analítica.....	13
1.3. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
1.3.1. <i>Instrumentação</i>	16
1.3.2. <i>Reagentes e soluções</i>	17
1.3.3. <i>Comportamento do Sn em soluções aquosas</i>	18
1.3.4. <i>Preparo e estudo das suspensões de sedimento</i>	19
1.3.4.1. Calibração por meio da adição de analito.....	20
1.3.5. <i>Determinação da concentração de Sn na fase líquida da suspensão de sedimento</i>	21
1.3.6. <i>Validação do método</i>	22
1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23

1.4.1.	<i>Avaliação de modificadores químicos convencionais para a determinação de Sn em soluções aquosas</i>	24
1.4.2.	<i>Curvas de pirólise e atomização para o Sn em solução aquosa</i>	28
1.4.3.	<i>Amostragem de suspensão</i>	31
1.4.3.1.	<i>Avaliação de diferentes soluções para o preparo da suspensão</i>	31
1.4.3.2.	<i>Efeito da temperatura de pirólise e atomização na suspensão de sedimento</i>	34
1.4.4.	<i>Estudos de calibração: calibração com solução padrão versus adição de analito</i>	35
1.4.5.	<i>Estudos de validação do método</i>	36
1.5.	CONCLUSÕES PARCIAIS	40

CAPÍTULO 2 AVALIAÇÃO DO ACOPLAMENTO ENTRE O FORNO DE GRAFITE E A MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA A RETENÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS. 41

2.1.	OBJETIVOS	43
2.2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.2.1.	<i>Especiação química</i>	43
2.2.2.	<i>Compostos organometálicos nos estudos de especiação química</i>	45
2.2.2.1.	<i>A química do Sn</i>	46
2.2.3.	<i>Abordagem analítica nos estudos de especiação de organometálicos</i>	49
2.2.3.1.	<i>Amostragem e estocagem</i>	49
2.2.3.2.	<i>Tratamento da amostra</i>	50
2.2.3.2.1.	<i>Solubilização</i>	50
2.2.3.2.2.	<i>Derivação</i>	52
2.2.3.2.3.	<i>Extração e preconcentração</i>	55
2.2.3.2.4.	<i>Separação e detecção</i>	60
2.2.4.	<i>Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica</i>	62
2.3.	PARTE EXPERIMENTAL	64
2.3.1.	<i>Instrumentação</i>	64
2.3.2.	<i>Reagentes e soluções</i>	65
2.3.3.	<i>Avaliação das condições cromatográficas de análise para a separação dos organoestânicos</i>	66
2.3.3.1.	<i>Avaliação do detector por captura de elétrons (ECD)</i>	67
2.3.3.2.	<i>Avaliação do detector por ionização em chama (FID)</i>	68
2.3.4.	<i>Montagem do acoplamento SPME-GF AAS</i>	70
2.3.5.	<i>Estudos preliminares do acoplamento SPME-GF AAS com soluções padrão dos organoestânicos de interesse</i>	75

2.3.6.	<i>Estudos da retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS em suspensões de sedimento</i>	78
2.3.6.1.	Cálculo da eficiência do processo de retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS utilizando a amostragem de suspensão	79
2.3.7.	<i>Avaliação da retenção das espécies organoestânicas por SPME-GF AAS após a sua lixiviação das amostras de sedimento</i>	81
2.3.7.1.	Estudo da temperatura do forno de grafite e do tempo de exposição da fibra para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS	83
2.3.8.	<i>Conversão entre espécies</i>	85
2.3.9.	<i>Determinação de Sn total por GF AAS e identificação de suas espécies organometálicas por GC-MS após a retenção por SPME-GF AAS</i>	86
2.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
2.4.1.	<i>Avaliação das condições cromatográficas de análise para a separação dos organoestânicos</i>	91
2.4.1.1.	Avaliação do detector por captura de elétrons	91
2.4.1.2.	Avaliação do detector por ionização em chama	97
2.4.1.3.	Influência da temperatura do injetor do GC-FID na dessorção dos organoestânicos	101
2.4.1.4.	Avaliação das fibras de SPME	103
2.4.2.	<i>Estudos preliminares do acoplamento SPME-GF AAS com soluções padrão dos organoestânicos</i>	105
2.4.3.	<i>Estudos da retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS em suspensões de sedimento</i>	111
2.4.3.1.	Avaliação do tipo de fibra	111
2.4.3.2.	Avaliação da presença do exaustor do GF AAS	116
2.4.3.3.	Efeito da concentração do reagente NaBEt ₄	117
2.4.3.4.	Efeito do pH da reação	119
2.4.3.5.	Eficiência do processo de retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS utilizando a amostragem de suspensão	121
2.4.4.	<i>Avaliação da retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS após a sua lixiviação das amostras de sedimento</i>	123
2.4.4.1.	Estudo da temperatura do forno de grafite e do tempo de exposição da fibra na retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS	124
2.4.5.	<i>Modelo de retenção para as espécies de interesse por SPME-GF AAS</i>	127
2.4.6.	<i>Avaliação da conversão entre espécies</i>	132
2.4.7.	<i>Determinação de Sn total por GF AAS e identificação de suas espécies organometálicas por GC-MS após a retenção por SPME-GF AAS</i>	134
2.5.	CONCLUSÕES PARCIAIS	137
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	139

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 140
ANEXOS.....150

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AES	do inglês, <i>atomic emission spectrometry</i>
AFS	do inglês, <i>atomic fluorescence spectrometry</i>
AMDIS-NIST	Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System- National Institute of Standards and Technology
CG	cromatografia gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DVB	do inglês, <i>divinylbenzene</i>
EC	eletroforese capilar
EDL	do inglês, <i>electrodeless discharge lamp</i>
ET AAS	do inglês, <i>electrothermal atomic absorption spectrometry</i>
fx	fração do analito presente na fase líquida da suspensão
FAAS	do inglês, <i>flame atomic absorption spectrometry</i>
GC-ECD	do inglês, <i>gas chromatography-electron capture detector</i>
GC-FID	do inglês, <i>gas chromatography-flame ionization detector</i>
GC-MS	do inglês, <i>gas chromatography-mass spectrometry</i>
GF AAS	do inglês, <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
HPLC	do inglês, <i>high performance liquid chromatography</i>
HS-SPME	do inglês, <i>headspace-solid phase microextraction</i>
IAEA	do inglês, <i>International Atomic Energy Agency</i>
ICP-MS	do inglês, <i>inductively coupled plasma-mass spectrometry</i>
IUPAC	do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LA-ICP-MS	do inglês, <i>laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
m_0	massa característica
M_{eff}	massa efetiva
MIP-AES	do inglês, <i>microwave induced plasma-atomic emission spectrometry</i>
MRC	material de referência certificado
MS	do inglês, <i>mass spectrometry</i>
M_r	massa representativa
M_s	massa de amostra

NRCC	do inglês, <i>National Research Council Canada</i>
PAH	do inglês, <i>polycyclic aromatic compounds</i>
PCBs	do inglês, <i>polychlorinated biphenyls</i>
PDMS	do inglês, <i>polydimethylsiloxane</i>
PTFE	politetrafluoretileno
SPME	do inglês, <i>solid phase microextraction</i>
STPF	do inglês, <i>stabilized temperature platform furnace</i>
T_{ato}	temperatura de atomização
T_{pirol}	temperatura de pirólise
V_{ss}	volume injetado da suspensão
V_{s}	volume final do preparo da suspensão

LISTA DE QUADROS

Quadro 2-1. Fibras disponíveis comercialmente.....	58
Quadro 2-2. Volume de fase de fibras disponíveis comercialmente.....	58
Quadro 2-3. Propriedades de fibras heterogêneas.....	58
Quadro 2-4. Ponto de ebulição (°C) das espécies de interesse a 760 mmHg	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1. Programa de aquecimento recomendado pelo fabricante para a determinação de Sn por GF AAS ($\lambda = 286,3$ nm, largura de fenda = 0,7 nm e corrente da lâmpada de EDL = 300 mA)	18
Tabela 1-2. Avaliação de alguns parâmetros da mistura de modificadores químicos convencionais Pd 0,05 % (m/v) + Mg(NO ₃) ₂ 0,03 % (m/v), utilizando um volume de 20 μ L de uma solução padrão de Sn com concentração de 100 μ g L ⁻¹ . T _{pirol} = 1400 °C; T _{ato} = 2200 °C; $\lambda = 286,3$ nm (exceto quando indicado outros valores). Cada experimento foi realizado em triplicata	25
Tabela 1-3. Avaliação de modificadores químicos convencionais para a determinação de Sn utilizando uma concentração de Sn de 100 μ g L ⁻¹ . Volume de modificador injetado = 10 μ L. Volume de solução padrão de Sn = 20 μ L. T _{ato} = 2200 °C. Cada experimento foi realizado em triplicata	26
Tabela 1-4. Avaliação de diferentes soluções para o preparo da suspensão de sedimento (MRC PACS-2) e porcentagem de estanho extraído para a fase líquida da suspensão em cada situação. Número de preparo de amostra = 3. A quantificação foi realizada utilizando a calibração externa.....	31
Tabela 1-5. Parâmetros das curvas analíticas apresentadas na Figura 1-7	36
Tabela 1-6. Teste de exatidão para três MRCs de sedimento. O preparo de amostra e as determinações foram realizados em triplicata	37
Tabela 1-7. Parâmetros analíticos do método	38
Tabela 2-1. Programação do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME em 150 °C, no estudo de volatilização das espécies de interesse em soluções padrão.....	75
Tabela 2-2. Programação do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME em 100 °C, no estudo de volatilização das espécies de interesse em soluções padrão.....	77

Tabela 2-3. Programação da temperatura do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME entre 40 e 60 °C, no estudo de volatilização das espécies de interesse em soluções padrão	77
Tabela 2-4. Programação do forno de grafite utilizada para a volatilização dos organoestânicos em suspensão de sedimento.....	79
Tabela 2-5. Programação do forno de grafite utilizada na avaliação de temperaturas < 100 °C para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS	84
Tabela 2-6. Programação do forno de grafite utilizada na avaliação de temperaturas > 100 °C para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS	84
Tabela 2-7. Programação do forno de grafite utilizada para avaliar a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS	86
Tabela 2-8. Avaliação de dois tratamentos de amostra, visando à extração do tributilcloroestanho de sedimento, utilizando uma amostra dopada com 3 mg kg ⁻¹ dessa espécie. Número de experimentos = 3	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Esquema do preparo de amostra para o levantamento da curva analítica utilizando a adição de analito.	21
Figura 1-2. Curvas de pirólise (—) e atomização (—) utilizando uma solução padrão de Sn (100 µg L ⁻¹), preparada em HNO ₃ 0,2 % (m/v), e a mistura de modificadores NH ₄ H ₂ PO ₄ 0,5 % (m/v) + Mg(NO ₃) ₂ 0,03 % (m/v). Número de determinações = 3.....	28
Figura 1-3. Perfis de sinais de Sn em solução padrão com concentração de 100 µg L ⁻¹ para diferentes temperaturas de pirólise, fixando a temperatura de atomização em 2200 °C. (—) Sinal analítico do Sn e (—) radiação de fundo. (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C; (D) 700 °C; (E) 800 °C; (F) 900 °C; (G) 1000 °C e (H) 1100 °C.....	29
Figura 1-4. Perfis de sinais de Sn em solução padrão com concentração de 100 µg L ⁻¹ para diferentes temperaturas de atomização, fixando a temperatura de pirólise em 1100 °C. (—) Sinal analítico do Sn e (—) radiação de fundo. (A) 1500 °C; (B) 1600 °C; (C) 1700 °C; (D) 1800 °C; (E) 1900 °C; (F) 2000 °C; (G) 2100 °C e (H) 2300 °C.	30
Figura 1-5. (A) Perfis de sinais de Sn em (A) uma solução padrão, preparada em HNO ₃ 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v), com concentração de 100 µg Sn L ⁻¹ , (B) na suspensão de sedimento marinho MRC PACS-2, com concentração de 50 µg Sn L ⁻¹ e (C) de Sn extraído para a fase líquida da mesma suspensão do item B. (—) Sinal analítico do Sn e (—) radiação de fundo.....	33
Figura 1-6. Curvas de pirólise e atomização na determinação de Sn em suspensão de sedimento, utilizando HNO ₃ 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v) como solução de preparo da suspensão. Concentração de Sn na suspensão = 50 µg L ⁻¹ . Massa de amostra = 60 mg. Volume final da solução = 25 mL. Tempo de	

sonicação = 10 min. (—) Curva de pirólise, com temperatura de atomização fixa em 2200 °C e (—) Curva de atomização, com temperatura de pirólise fixa em 1000 °C. 34

Figura 1-7. Curvas analíticas utilizando (A) calibração externa com solução padrão de Sn na faixa de trabalho de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e (B) calibração por meio da adição de analito nas concentrações adicionadas de 10 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando o MRC PACS-2. Solução de preparo do padrão e da suspensão: HNO_3 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v). Massa de MRC PACS-2 usada para o preparo da suspensão: 60 mg. 35

Figura 2-1. Ciclo biogeoquímico do Sn no meio ambiente. 47

Figura 2-2. Técnicas analíticas seletivas utilizadas nos estudos de especiação química..... 61

Figura 2-3. (A) Vista frontal do mecanismo da fibra de SPME; (B) Vista lateral do mecanismo da fibra de SPME acoplada ao extrator de fumos do espectrômetro; (C) adaptador utilizado para prender o *holder* da fibra de SPME no espectrômetro. 71

Figura 2-4. (A) Perfil geral da fibra de SPME acoplada ao GF AAS, (B) Perfil da fibra de SPME com 1 cm de comprimento e (C) vista superior da fibra sendo introduzida no forno de grafite. 74

Figura 2-5. Esquema do procedimento analítico utilizado para a avaliação da retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS após a sua extração por radiação micro-ondas e energia ultrassônica. 82

Figura 2-6. Esquema do procedimento analítico utilizado para quantificar (na forma total) o resíduo de Sn, que permaneceu no forno de grafite, após a volatilização das espécies de interesse. Para a calibração foi utilizada a adição do analito. 88

Figura 2-7. Procedimento analítico realizado para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS. 90

Figura 2-8. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 15 min; tempo de extração - 15 min; temperatura de extração - 27,5 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 μm ; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 20 °C min^{-1} de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 320 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min^{-1} ; vazão de N_2 (gás auxiliar): 40 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). 92

Figura 2-9. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de 2 mg L^{-1} . Condições da extração: tempo de equilíbrio - 0 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 27,5 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 μm ; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min^{-1} de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 320 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min^{-1} ; vazão de N_2 (gás auxiliar): 40 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do tributiletilestanho (tributylchloroestanho derivado com NaBEt_4). 93

Figura 2-10. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de 200 mg L^{-1} . Condições da extração: tempo de equilíbrio - 0 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 27,5 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 μm ; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min^{-1} de 80 até 280 °C e 1

min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 320 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de N₂ (gás auxiliar): 40 mL min⁻¹. (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). 94

Figura 2-11. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu₃ClSn com concentração de 200 mg L⁻¹. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 0 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 60 °C; fibra: PDMS 100 μm; concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min⁻¹ de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 320 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de N₂ (gás auxiliar): 40 mL min⁻¹. (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do tributiletilestanho (tributílclorestanho derivado com NaBEt₄). 95

Figura 2-12. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu₃ClSn com concentração de 2 mg L⁻¹. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 1 h; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 60 °C; fibra: PDMS 100 μm; concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min⁻¹ de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 320 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de N₂ (gás auxiliar): 40 mL min⁻¹. (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do tributiletilestanho (tributílclorestanho derivado com NaBEt₄). 97

Figura 2-13. Cromatograma obtido pelo GC-FID, após o procedimento de extração por HS-SPME, com concentração de 138 μg L⁻¹ para BuCl₃Sn e 100 μg L⁻¹ para Bu₂Cl₂Sn e Bu₃ClSn. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 30 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 28 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 μm; concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min⁻¹ de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 300 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂: 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético: 450 mL min⁻¹. (1) Sinal do butiltrietilestanho (butílclorestanho derivado com NaBEt₄); (2) Sinal do dibutildietilestanho (dibutíldiclorestanho derivado com NaBEt₄); (3) Sinal do tributiletilestanho (tributílclorestanho derivado com NaBEt₄). 99

Figura 2-14. Cromatograma obtido pelo GC-FID, após o procedimento de extração por HS-SPME na ausência das espécies de interesse. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 30 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 28 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 μm; concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min⁻¹ de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 300 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂: 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético: 450 mL min⁻¹. 99

Figura 2-15. Cromatograma obtido pelo GC-FID, após o procedimento de extração por HS-SPME, com concentração de 55 μg L⁻¹ para BuCl₃Sn e 50 μg L⁻¹ para Bu₂Cl₂Sn e Bu₃ClSn. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 30 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 28 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 μm; concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 300 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂: 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético: 450 mL min⁻¹. (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do butiltrietilestanho (butílclorestanho derivado com NaBEt₄); (2) Sinal

do dibutildietilestanho (dibutildicloroestanho derivado com NaBEt_4); (3) Sinal do tributiletilestanho (tributildicloroestanho derivado com NaBEt_4). 101

Figura 2-16. Influência da temperatura do injetor do GC-FID na dessorção dos organoestânicos de interesse derivados com NaBEt_4 . (□) butilcloroestanho - BuCl_3Sn , (▒) dibutildicloroestanho - $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (■) tributildicloroestanho - Bu_3ClSn . Número de experimentos = 3. Condições da extração por HS-SPME: fibra de SPME: PDMS 100 μm ; tempo de equilíbrio: 30 min; tempo de extração: 1 h; temperatura de extração: 28 °C (temperatura ambiente); concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0 e tempo de dessorção: 15 min. 102

Figura 2-17. Avaliação de fibras comerciais de diferentes composições, empregada em SPME, para a extração por HS-SPME dos organoestânicos de interesse derivados com NaBEt_4 . (□) butilcloroestanho - BuCl_3Sn , (▒) dibutildicloroestanho - $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (■) tributildicloroestanho - Bu_3ClSn . Número de experimentos = 3. Condições da extração por HS-SPME: tempo de equilíbrio: 30 min; tempo de extração: 15 min; temperatura de extração: 28,0 °C (temperatura ambiente); concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0 e tempo de dessorção: 15 min. 104

Figura 2-18. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das três espécies organoestânicas de interesse, em solução padrão, utilizando uma temperatura de 150 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. (A) Exposição da fibra na ausência do fluxo de argônio; (B) exposição da fibra usando uma vazão de argônio de 50 mL min^{-1} (vide Tabela 2-1). Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie - 6 mg L^{-1} ; fibra de SPME - PDMS 100 μm ; tempo de exposição da fibra no atomizador - 901 s / ca. 15 min; volume da solução introduzida no atomizador - 49 μL ; volume de NaBEt_4 0,5 % (m/v) introduzido no atomizador - 50 μL . Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 5 °C min^{-1} de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min^{-1} de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min^{-1} ; vazão de H_2 - 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético - 450 mL min^{-1} 106

Figura 2-19. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das três espécies organoestânicas de interesse, em solução padrão, utilizando uma temperatura de 100 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. (A) Concentração de 6 mg L^{-1} de cada espécie de interesse; (B) Concentração de 1 mg L^{-1} de cada espécie de interesse. Condições da retenção por SPME-GF AAS: fibra de SPME - PDMS 100 μm ; tempo de exposição da fibra no atomizador - 901 s / ca. 15 min (vide Tabela 2-2); volume da solução introduzida no atomizador - 49 μL ; volume de NaBEt_4 0,5 % (m/v) introduzido no atomizador - 50 μL . Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura - 1 min a 80 °C; 5 °C min^{-1} de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min^{-1} de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min^{-1} ; vazão de H_2 - 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético - 450 mL min^{-1} 107

Figura 2-20. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das três espécies organoestânicas de interesse, em solução padrão, utilizando temperaturas do forno de grafite < 100 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. (A) Exposição da fibra utilizando uma temperatura do forno de grafite de 40 °C; (B) exposição da fibra utilizando uma temperatura de 60 °C em uma etapa da programação do forno de grafite; (C) exposição da fibra utilizando uma temperatura de 60 °C em duas etapas da programação do forno de grafite. Para maiores detalhes consulte Tabela 2-3. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie - 1 mg L^{-1} ; fibra de SPME - PDMS 100 μm ; tempo de exposição da fibra no atomizador - 1050 s / ca. 17,5 min; volume da solução introduzida no atomizador - 49 μL ; volume de NaBEt_4 0,5 % (m/v) introduzido no atomizador - 50 μL . Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 5 °C min^{-1} de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min^{-1} de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min^{-1} ; vazão de H_2 - 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético - 450 mL min^{-1} 110

Figura 2-21. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse, em suspensão de sedimento, utilizando uma temperatura de 40 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento - 75 mg kg⁻¹; fibra de SPME - PDMS 100 µm; tempo de exposição da fibra no atomizador - 1050 s / ca. 17,5 min (consulte Tabela 2-3); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹. 112

Figura 2-22. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse, em suspensão de sedimento, utilizando uma temperatura de 100 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; fibra de SPME - PDMS 100 µm; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹. Espécies organoestânicas BuCl₃Sn (a), Bu₂Cl₂Sn (b) e Bu₃ClSn (c), derivadas com NaBEt₄. 112

Figura 2-23. Avaliação das fibras PDMS/DVB e Carboxen/PDMS, empregadas em SPME, na retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. (□) PDMS/DVB e (■) Carboxen/PDMS. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 °C; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. 113

Figura 2-24. Cromatogramas obtidos por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse, em suspensão de sedimento, utilizando as fibras (A) PDMS/DVB e (B) Carboxen/PDMS. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra - 100 °C; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (vide Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹. Espécies organoestânicas BuCl₃Sn (a), Bu₂Cl₂Sn (b) e Bu₃ClSn (c), derivadas com NaBEt₄. 114

Figura 2-25. Avaliação da (□) presença e (■) ausência do exaustor do GF AAS na retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 °C; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. 116

Figura 2-26. Variação do sinal analítico dos organoestânicos de interesse em função da concentração de NaBEt₄, utilizada para a retenção dessas espécies por SPME-GF AAS em suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 °C; tempo de

exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (vide Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 μL ; volume de NaBEt_4 introduzido no forno de grafite - 50 μL . (A) BuCl_3Sn ; (B) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (C) Bu_3ClSn , derivadas com NaBEt_4 119

Figura 2-27. Variação do sinal analítico dos organoestânicos de interesse em função do pH da reação com NaBEt_4 , utilizada para a retenção dessas espécies por SPME-GF AAS em suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção: concentração de cada espécie de interesse na amostra de sedimento: 75 mg kg^{-1} ; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 $^\circ\text{C}$; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 μL ; volume de NaBEt_4 introduzido no forno de grafite - 50 μL . (A) BuCl_3Sn ; (B) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (C) Bu_3ClSn , derivadas com NaBEt_4 120

Figura 2-28. (—) Eficiência do processo de retenção por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento, para uma amostra dopada com 75 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse. (□) Sinais analíticos obtidos pelo procedimento HS-SPME. (■) Sinais analíticos obtidos pelo acoplamento SPME-GF AAS. Número de experimentos = 3. 122

Figura 2-29. Avaliação da temperatura do forno de grafite na retenção por SPME-GF AAS do (□) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (■) Bu_3ClSn , derivados com NaBEt_4 , após a extração das espécies de interesse de uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (vide Tabelas 2-5 e 2-6); volume de amostra introduzida no forno de grafite - 49 μL ; volume de NaBEt_4 0,2 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 μL 125

Figura 2-30. Avaliação do tempo de exposição da fibra no atomizador para a retenção por SPME-GF AAS do (□) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e do (■) Bu_3ClSn , derivados com NaBEt_4 , após a extração dessas espécies de uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: temperatura do forno de grafite: 90 $^\circ\text{C}$; volume de amostra introduzida no forno de grafite - 49 μL ; volume de NaBEt_4 0,2 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 μL . O símbolo (*) corresponde à exposição da fibra após a remoção da fase líquida do solvente. 126

Figura 2-31. Modelo de retenção para as espécies de interesse por SPME-GF AAS. (A) introdução da amostra + reagente de derivação; (B) introdução da fibra; (C) evaporação do solvente; (D) arraste de fração dos analitos pelos vapores do solvente; (E) fase de equilíbrios: fibra-solvente e analito-fibra; (F) evaporação total do solvente e equilíbrio analito-fibra; (G) resíduos e (H) após o programa de limpeza. Os círculos grosseiramente representam os analitos (em preto) e as moléculas do solvente (em azul). 131

Figura 2-32. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir uma amostra de sedimento dopada com 25 mg kg^{-1} de $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$, ao procedimento de extração por ultrassom e retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.8). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - 270 $^\circ\text{C}$; temperatura da linha de transferência - 290 $^\circ\text{C}$; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a 80 $^\circ\text{C}$; 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até 200 $^\circ\text{C}$; 1 min a 200 $^\circ\text{C}$; 40 $^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até 280 $^\circ\text{C}$ e 1 min a 280 $^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - 1,0 mL min^{-1} . Pico 9 - $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ derivado com NaBEt_4 133

Figura 2-33. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir uma amostra de sedimento dopada com 25 mg kg^{-1} de Bu_3ClSn , ao procedimento de extração por ultrassom e retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.8). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - 270 $^\circ\text{C}$; temperatura da linha de transferência - 290 $^\circ\text{C}$; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a 80 $^\circ\text{C}$; 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até 200 $^\circ\text{C}$; 1 min a 200 $^\circ\text{C}$; 40 $^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até 280 $^\circ\text{C}$ e 1 min a 280 $^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - 1,0 mL min^{-1} . Pico 11 - Bu_3ClSn derivado com NaBEt_4 133

Figura 2-34. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir o MRC PACS-2 ao procedimento de extração por ultrassom (2 h de sonicação) e à retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.9). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - 270 °C; temperatura da linha de transferência - 290 °C; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,0 mL min⁻¹..... 135

Figura 2-35. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg⁻¹ de cada espécie de interesse (BuCl₃Sn, Bu₂Cl₂Sn e Bu₃ClSn), ao procedimento de extração por ultrassom e à retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.9). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - 270 °C; temperatura da linha de transferência - 290 °C; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,0 mL min⁻¹. Bu₂Cl₂Sn (pico 5) e Bu₃ClSn (pico 13) derivados com NaBEt₄..... 136

INTRODUÇÃO GERAL

O trabalho desta Tese de doutorado objetivou acoplar a fibra, empregada na microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*), ao espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometer*) a fim de reter espécies organometálicas volatilizadas nas etapas de secagem e pirólise, as quais são etapas básicas da programação do espectrômetro. Após a retenção das espécies na fibra de SPME, as mesmas foram separadas e identificadas por cromatografia gasosa. O elemento escolhido para avaliar o acoplamento entre a SPME e o GF AAS foi o Sn. Devido as diferentes formas de Sn (inorgânicas e orgânicas) encontradas em sedimento, essa matriz foi aplicada neste estudo.

Um parâmetro importante do GF AAS para a separação das espécies organoestânicas é o ajuste eficiente da temperatura do forno de grafite, que pode proporcionar temperaturas de volatilização adequadas para as espécies de interesse. A determinação da distribuição das espécies, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS torna-se, assim, uma ferramenta capaz de auxiliar em estudos de especiação química, uma vez que diferentes espécies podem ser extraídas e identificadas. A escolha da SPME para avaliar a extração de organoestânicos volatilizados durante as etapas da programação de temperatura do forno de grafite se baseia na sua facilidade de amostragem em campo e larga aplicação nos estudos de especiação química [1,2].

A retenção de espécies por meio do acoplamento entre a SPME e o GF AAS se baseia na hipótese de que espécies voláteis de alguns elementos podem ser perdidas se parâmetros instrumentais e condições químicas do espectrômetro (ex.: modificador químico e programação de temperatura do forno de grafite) não forem cuidadosamente controlados. Em geral, estão envolvidas três situações distintas na perda de elementos voláteis visando à determinação por GF AAS: i) a própria volatilidade do elemento; ii) a

formação de espécies voláteis desse elemento devido às condições utilizadas no preparo da amostra; ou iii) a ocorrência natural dessas espécies na amostra e sua permanência mesmo após o seu pretratamento. Esta última situação ocorre com frequência em estudos de amostragem direta de sólidos e na amostragem de suspensão.

Na tentativa de preservar a distribuição das espécies de Sn presente na matriz de sedimento, a amostragem de suspensão foi utilizada como preparo de amostra para avaliar o acoplamento entre a SPME e o GF AAS. Em virtude disso, foi necessário, determinar previamente, a concentração de Sn total em uma suspensão de sedimento.

Para facilitar o estudo, esta Tese foi dividida em dois capítulos. O primeiro se refere à determinação de estanho total em sedimento empregando a amostragem de suspensão e a GF AAS. Nesta etapa três matrizes de sedimento foram avaliadas. O segundo capítulo trata-se do acoplamento entre a SPME e o GF AAS, onde também foram avaliados parâmetros do cromatógrafo a gás, no qual as espécies adsorvidas na fibra foram separadas e identificadas.

OBJETIVOS

Os objetivos gerais desta Tese de doutorado são especiar os compostos organoestânicos potencialmente presentes em amostras de sedimento, por meio do acoplamento entre a SPME e o GF AAS, e determinar a concentração de Sn total em suspensão de sedimento por GF AAS.

CAPÍTULO 1

**DETERMINAÇÃO DE ESTANHO TOTAL EM SEDIMENTO
EMPREGANDO A AMOSTRAGEM DE SUSPENSÃO E A
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO
DE GRAFITE**

1.1. OBJETIVOS

O objetivo deste Capítulo 1 foi desenvolver um método analítico para a determinação de Sn em sedimento, empregando a amostragem de suspensão e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Além disso, o estudo do comportamento do Sn (na forma total) no forno de grafite auxiliou nos experimentos realizados no Capítulo 2 desta Tese.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. Sedimentos

Sedimentos são camadas relativamente finas de matéria dividida, que cobre a parte inferior de rios, córregos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles consistem de misturas de minerais granulados finos, médios e grossos, incluindo argila, lodo e areia misturados com matéria orgânica [3]. As variações na composição dessas misturas induzem a diferenças em propriedades mecânicas, físico-químicas, morfológicas e minerais [4]. O intemperismo e a erosão de minerais e solos das partes altas da bacia e dos barrancos dos corpos aquáticos dão origem aos sedimentos. Além de sólidos depositados, eles podem estar suspensos nos corpos aquáticos, e ambas as frações são susceptíveis ao transporte pela água [5].

Uma variedade de detritos biológicos, químicos e poluentes (íons metálicos e compostos orgânicos tóxicos) é despejada neste sistema; e a quantidade corrente de várias espécies reflete um papel importante dos sedimentos em relação ao destino de xenobióticos. Devido a este fato, em muitos casos, os sedimentos são usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o lançamento em águas superficiais. Além do mais, a importância dos sedimentos na

avaliação do nível de contaminação dos corpos aquáticos, se reflete não só na capacidade de acumular compostos poluentes, mas, principalmente, por estas espécies estarem passíveis de serem liberadas lentamente para a água. Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox, ação microbiana, entre outras) [6].

A preocupação da contaminação dos sedimentos também inclui a transferência direta dos poluentes para os organismos aquáticos que gastam parte significativa do seu ciclo de vida em contato com os sólidos. Além disso, pode proporcionar a bioacumulação devido à assimilação por organismos que se encontram na parte inferior da cadeia alimentar proporcionando, assim, a transferência na cadeia trófica.

Atualmente, não existe nenhuma legislação nacional sobre o controle de poluentes neste compartimento ambiental. Uma única menção sobre a sua importância relacionada a um órgão de controle ambiental é a resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) onde se estabelece que, nos casos em que a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações de contaminantes nas águas, os sedimentos e/ou a biota aquática poderão ser investigados quanto à presença eventual dessas substâncias.

Entre os poluentes de interesse podem-se citar os compostos orgânicos tóxicos. Devido à afinidade e a baixa solubilidade em água, esses compostos orgânicos hidrofóbicos podem ser encontrados, preferencialmente, na fração orgânica do sedimento [3]. Essa fração orgânica fornece um reservatório para a estocagem desses poluentes que podem persistir por muitos anos após a remoção da fonte de poluição. Entretanto, os compostos encontrados neste material não estão facilmente biodisponíveis e não são facilmente biodegradados em relação a compostos que se encontram em solução ou ligados a minerais da matéria sedimentar [3].

Outra classe de poluentes, frequentemente investigada, são os íons inorgânicos. O interesse nesses elementos é devido à sua ocorrência ambiental que, em muitos casos, encontra-se em concentrações consideradas tóxicas. Resíduos de indústrias, tais como metalúrgicas, de tintas e de cloreto de polivinila são as principais fontes de contaminação de águas com esses elementos, que ao longo do tempo acumulam-se

nos sedimentos. Segundo a literatura [4], os íons inorgânicos considerados de baixa concentração (mg kg^{-1} ou $\mu\text{g kg}^{-1}$) podem ser encontrados, principalmente, em partículas de argila/lodo que constituem a fração do sedimento com tamanhos de partículas menores que $63 \mu\text{m}$. Estes íons estão presos por argilas de troca iônica, ligados a óxidos hidratados de Fe e Mg, ou ligados a substâncias húmicas insolúveis.

O preparo de amostra para a determinação de elementos inorgânicos em várias matrizes, incluindo sedimentos é, em geral, uma tarefa laboriosa.

1.2.2. Preparo de amostra para a determinação de elementos inorgânicos

A preparação da amostra é a etapa crítica de um protocolo analítico para a determinação de elementos inorgânicos [7,8]. No preparo de amostra está envolvido qualquer pretratamento antes da análise, tais como a digestão e a extração. Sendo a etapa limitante da marcha analítica, requer *ca.* 60 % do tempo total da análise completa, e é responsável por *ca.* 30 % do erro cometido [9].

Com exceção dos métodos instrumentais modernos para a análise direta de sólidos, tais como a espectrometria de fluorescência de raios-X, a ablação com laser acoplada ao ICP-MS (LA-ICP-MS, do inglês, *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*) e a espectrometria de emissão atômica com excitação por arco ou faísca, nos métodos mais rotineiros é necessário adicionar reagentes e aplicar energia suficiente para quebrar ligações e a estrutura cristalina dos sólidos [7,9]. Nesses métodos as amostras são analisadas na forma de solução, sendo preparadas, na grande maioria dos casos, por meio de técnicas de digestão ou dissolução ácida.

A obtenção do melhor resultado, no menor tempo, com mínima contaminação, baixo consumo de reagentes e pequenas gerações de resíduos e efluentes são aspectos a serem considerados no preparo de amostra. Existem casos em que o

preparo de amostra demanda o uso de reagentes de alto grau de pureza, de alto custo, é tedioso e exige do analista prática e experiência [10].

A introdução direta de amostras sólidas na forma de suspensões apresenta alguns dos requisitos propostos no preparo de amostra, tais como: menor tempo de análise quando comparada aos métodos convencionais de digestão com micro-ondas, menor perda de elementos voláteis em relação a métodos de digestão em frascos abertos, segurança de operação e utilização de pequena quantidade de amostra. Nos últimos anos, ela tem sido proposta como uma alternativa aos métodos de decomposição tradicionais visando à determinação de espécies inorgânicas [11-14].

1.2.3. Amostragem de suspensão

A simplicidade, a rapidez e a praticidade relacionada ao pretratamento da amostra no sentido de minimizar a participação humana nas etapas do processo analítico tornaram-se necessidades básicas nos laboratórios de rotina. É neste contexto, que a amostragem de suspensão tornou-se aceitável em diferentes aspectos e aplicações, tais como, no controle de qualidade e na análise qualitativa e quantitativa, embora, não seja, ainda, utilizada com frequência na rotina de um laboratório de controle analítico.

A amostragem de suspensão foi introduzida por Brady *et al.* [15] em 1974, sendo reportados muitos trabalhos na literatura utilizando esta técnica [16]. Ela combina vantagens de métodos de amostragem direta de sólidos e da amostragem líquida. Entre as vantagens com relação à amostragem líquida pode-se citar a menor manipulação da amostra e, conseqüentemente, um menor risco de contaminação e perda do analito, e a maior rapidez de análise. Já como vantagens no que diz respeito à amostragem direta de sólidos cita-se a maior homogeneização da amostra.

Entre as limitações da amostragem de suspensão está a necessidade de manter a estabilidade da amostra até a determinação do analito. Além disso, só é possível trabalhar dentro de uma faixa estreita de concentração e esta deve ser cuidadosamente controlada. Nas suspensões diluídas podem ocorrer perdas em precisão devido ao menor número de partículas distribuídas no volume final, e as suspensões concentradas podem ocasionar maior efeito de matriz.

A análise de suspensão requer atenção a muitas variáveis, tais como: homogeneidade, presença de agentes estabilizantes, tamanhos de partícula, moagem e peneiramento, entre outros. A escolha da solução de preparo também pode ser de vital importância, pois auxilia no pretratamento da suspensão extraíndo o analito para a fase líquida e melhorando, em muitas aplicações, a repetitividade. Um dos problemas associados à utilização da análise de suspensão segue da necessidade de um longo tempo de otimização dessas variáveis, o qual aumenta o custo do método e limita a sua aplicação. Os dois principais parâmetros envolvidos na amostragem em suspensão estão descritos a seguir.

1.2.3.1. Homogeneização

Os progressos relacionados à técnica da amostragem de suspensão são baseados no desenvolvimento de mecanismos efetivos de homogeneização e sua automação. A homogeneização pode ser obtida por agitação da amostra ou pela estabilização das partículas mediante o uso de agentes que aumentem a viscosidade da suspensão.

Agentes estabilizantes homogeneízam a suspensão dispersando aglomerados e/ou diminuindo a velocidade de sedimentação das partículas. A velocidade de sedimentação depende da viscosidade do meio, do raio das partículas da amostra e das densidades do solvente e do material sólido [17]. Erros elevados são encontrados

para partículas de alta densidade, que tem uma velocidade de sedimentação mais rápida.

Entre os agentes estabilizantes podem-se citar os surfactantes não-iônicos, como o Triton[®] X-100, Viscalex, glicerol, aerosol OT, hexametáfosfato, entre outros. A capacidade de estabilização desses agentes é extremamente dependente das características da amostra (tais como tamanho de partícula e densidade) e da concentração do estabilizante. Agentes estabilizantes são indispensáveis, por exemplo, quando se trata de materiais geológicos (amostras de alta densidade). Em relação à sua concentração, esta deve ser cuidadosamente otimizada, pois muitas vezes concentrações altas podem aumentar o valor do branco, o sinal do fundo e as interferências químicas [18].

No que diz respeito aos sistemas de agitação pode-se citar:

- a) Agitação manual. A agitação manual é o modo mais simples e econômico. A suspensão é agitada pouco segundos antes da introdução da amostra no amostrador automático e no atomizador. Esse modo de agitação só é eficiente quando um agente estabilizante é usado em conjunto, principalmente, tratando-se de amostras compostas por partículas de alta densidade que se sedimentam facilmente.
- b) Agitadores mecânicos. As barras magnéticas e os misturadores por efeito vórtex são sistemas muito aplicados devido à simplicidade operacional e baixo custo. Miller-Ihli [19] utilizou este tipo de agitador em materiais de alta densidade para volumes de amostra de cerca de 10 mL. Em muitos casos, uma etapa de rehomogeneização ou um agente estabilizante também são necessários antes da análise.
- c) Borbulhadores de gás. Neste tipo de sistema um gás é borbulhado dentro da suspensão que se encontra no amostrador. Não é necessário nenhum tipo de agente estabilizante.
- d) Agitadores ultrassônicos. Há duas alternativas para manipular a energia ultrassônica e obter a homogeneização da suspensão: o banho e a sonda ultrassônica. Em algumas situações, as duas alternativas são utilizadas em conjunto para o preparo da suspensão. A sonda pode ser um acessório de certos equipamentos (embora esteja

descontinuada), tais como o GF AAS, que homogeneiza a suspensão, anteriormente à injeção da amostra no atomizador. Para banhos ultrassônicos, o principal objetivo é a desagregação de aglomerados anteriormente a qualquer tipo de sistema de homogeneização. Dependendo da capacidade de dissipar a energia ultrassônica, esses sistemas também são capazes de reduzir o tamanho de partícula. Assim, um aumento na precisão pode ocorrer devido à maior extração do analito para a fase líquida da suspensão.

1.2.3.2. Tamanho de partícula

Outro fator importante quando se trata de suspensão é o tamanho de partícula do material sólido, que influencia na estabilização, na eficiência de atomização e, conseqüentemente, na precisão das medidas [10].

O tamanho de partícula mais apropriado é muito discutido na literatura e depende da composição da amostra. Amoedo *et al.* [20] relataram benefícios com tamanho de partícula < 50 µm utilizando amostras certificadas de tecido de mexilhão para a determinação de Pb. Por outro lado, Dias *et al.* [21] obtiveram resultados similares independentes do tamanho de partícula (36 a 150 µm) para amostras de sedimento, utilizando ETV-ICP-MS para a determinação de vários analitos, entre eles o Pb.

Na GF AAS são normalmente utilizados tamanhos de partícula menores que 50 µm. Partículas na ordem de 500 µm também são aceitáveis em algumas situações [22]. Porém, quando grandes partículas estão presentes na suspensão, podem ocorrer discriminações dessas partículas pelo amostrador e injeções não reprodutíveis da amostra no atomizador.

O tamanho de partícula também pode influenciar na homogeneidade da suspensão afetando a velocidade de sedimentação, isto é, quanto maior é o tamanho

das partículas maior é a velocidade de sedimentação, e relativo à quantidade de analito extraído para a fase líquida, quanto maior é o tamanho de partícula mais difícil é a liberação da espécie de interesse da matriz. A dificuldade na liberação da espécie de interesse da matriz sólida também pode ocasionar menor eficiência de atomização. Além disso, maiores tamanhos de partículas podem ocluir acessórios de sistemas de nebulização de amostras de certos equipamentos, como por exemplo, os da atomização com chama e com plasma. Em alguns casos, há a necessidade de se utilizar pequenos tamanhos de partícula, muitas vezes, na ordem de 1 μm [23]. No entanto, a maioria dos erros associados ao tamanho de partícula pode ser minimizada por meio da moagem e peneiramento da amostra. Além disso, a energia ultrassônica também pode auxiliar na diminuição de erros associados ao tamanho de partícula.

1.2.4. Energia ultrassônica

O ultrassom corresponde a uma região do espectro acústico, que é subdividida em três regiões principais – a faixa do infrassom (frequência < 20 Hz), a faixa de som perceptível à audição humana (20 Hz < frequência < 20 kHz) e a faixa do ultrassom (frequência > 20 kHz) [24]. Ultrassom de baixa frequência corresponde à região entre 20 kHz e 1 MHz, e frequências maiores que 1 MHz correspondem à região de alta frequência. O ultrassom de alta frequência e baixa potência transmite energia através de um meio e obtém informações do mesmo, enquanto o ultrassom de alta potência tem como objetivo produzir alteração no meio através do qual a onda se propaga [25]. O ultrassom de alta potência é a região de interesse químico, onde ocorrem alterações químicas e físicas. Para o tratamento de amostras em química analítica, a faixa de frequência das ondas ultrassônicas compreende entre 20 e 100 kHz [26].

A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezolétrico [27]. Thornycroft e Barnaby em 1894 observaram, durante testes de um navio de alta velocidade, que fortes vibrações provocadas pela hélice formava a

implosão de bolhas na água [27]. Esse fenômeno ficou conhecido como cavitação, e é o responsável pela aplicação da energia ultrassônica na química.

O termo cavitação acústica refere-se à formação, crescimento e ruptura de microbolhas de gás ou vapor em líquidos (água, solventes orgânicos, fluidos biológicos, etc.) por meio de ondas sonoras [28]. As microbolhas de cavitação se desenvolvem durante as fases de compressão e rarefação da onda ultrassônica [28,29]. Durante a fase de rarefação, uma fração dos gases presentes no líquido é absorvida pela bolha de cavitação, e nos ciclos consecutivos de compressão e rarefação, o diâmetro da bolha é modificado até atingir um valor crítico. Ao atingir esse tamanho crítico a microbolha implode, liberando grande quantidade de calor com temperaturas de aproximadamente 5200 K na fase gasosa e 1900 K na interface com o meio líquido, e pressão em torno de 1000 atm [26]. Esse fenômeno ocorre num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido. No estudo de sonólise de soluções aquosas foi proposto que radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e hidrogênio ($\text{H}\cdot$) podem ser produzidos pelo ultrassom devido às altas pressões e temperaturas geradas no fenômeno de cavitação [29].

Em 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido [27]. Este efeito é denominado de efeito sonoquímico. A partir de 1980 a sonoquímica sofreu grande avanço e foi aplicada em diferentes processos, incluindo aplicações analíticas.

1.2.4.1. Aplicação analítica

Na química analítica a energia liberada durante a cavitação acústica fornece uma alternativa simples e barata para o preparo e/ou tratamento de amostras sólidas. Em sistemas heterogêneos, o tratamento é favorecido devido aos seguintes fenômenos: lixiviação da superfície de sistema sólido-líquido; erosão, fragmentação e aumento da área superficial de partículas sólidas em decorrência das ondas de choque originadas

da implosão das microbolhas; e dissolução. A redução do tamanho de partícula é um dos mais interessantes benefícios da sonicação, visto que, muitas reações são limitadas pela área superficial efetiva exposta aos reagentes, resultando em perdas de repetitividade, reprodutibilidade e eficiência analítica [26].

Entre os processadores ultrassônicos utilizados no preparo de amostras podem-se citar o banho e a sonda ultrassônica. O banho ultrassônico é o mais amplamente utilizado devido ao seu baixo custo em relação à sonda. Uma limitação do banho é a falta de uniformidade na distribuição da energia, isto é, apenas uma pequena fração do volume total do líquido experimenta o fenômeno da cavitação. Ao contrário, a sonda ultrassônica focaliza a energia sobre a amostra, promovendo uma maior eficiência de cavitação no líquido. A vantagem do banho é que não há contato de peças metálicas com a amostra, diminuindo as fontes de contaminação, e a possibilidade de sonicação de mais de uma amostra de uma única vez, embora a quantidade de frascos no banho deve ser previamente avaliado.

Uma diversidade de aplicações do ultrassom é reportada na literatura, tais como a extração de compostos orgânicos (PCBs - bifenil policlorados e PAHs - hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) [30] e inorgânicos [31], homogeneização de amostras e derivação [32]. Atualmente, o ultrassom se tornou quase indispensável para o preparo de amostras em suspensão.

Aranda *et al.* [33] determinaram Hg em amostras de soro sanguíneo utilizando suspensão e geração de vapor frio acoplado a espectrometria de fluorescência atômica. As amostras foram diluídas em água régia e sonicadas em banho de ultrassom durante 10 min. Para a determinação foi utilizado o método de adição de analito. Nenhuma diferença significativa foi observada utilizando o método desenvolvido e digestão por micro-ondas como pré-tratamento de amostra.

da Silva *et al.* [34] propuseram um método para a determinação de Cu, Mg e Fe em ostras, moluscos e mexilhões utilizando a amostragem de suspensão e a espectrometria de absorção atômica com chama. Pequenas massas de amostras (80 mg) e tempos relativamente curtos de sonicação (30 min) foram otimizados, utilizando

HNO_3 / HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como solução de preparo de amostra. Para a determinação foram feitas curvas de calibração externa contra padrões aquosos desses elementos, uma facilidade que proporciona rapidez e simplicidade ao método. Limites de detecção da ordem de $0,17$; $0,09$ e $0,46 \mu\text{g g}^{-1}$ foram calculados para Cu, Mg e Fe.

Zinco, um elemento essencial para organismos aquáticos, foi determinado em amostras de ração e fezes de peixes utilizando a amostragem de suspensão e a GF AAS [35]. Para o preparo da suspensão foram utilizados 5 mg de amostra e uma mistura contendo HNO_3 e surfactante. As amostras foram sonicadas durante 40 s diretamente no frasco do amostrador automático do equipamento. Limites de detecção de *ca.* $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ foram calculados. Segundo os autores, o método proposto é compatível com a determinação convencional em GF AAS envolvendo a mineralização da amostra em forno de micro-ondas nas etapas iniciais do procedimento.

A determinação de vários elementos em amostras inorgânicas sofre interferência de matriz mais forte em relação a matrizes biológicas, inviabilizando o uso da calibração externa, sendo observado, com mais frequência na literatura, a calibração por meio da adição de analito. Rodríguez *et al.* [36] determinaram As, Ce, Cd, U, V, Pb, Li, Rb, Sb e Ba em amostras de talco e quartzo utilizando ETV-ICP-MS com calibração por meio da adição de analito. Uma sonda ultrassônica foi empregada no preparo de amostra com apenas um minuto de tempo de sonicação, e foram utilizadas massas de amostra variando de 10 - 1000 mg preparadas em 10 mL de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Apesar da baixa frequência analítica devido à utilização da calibração por meio da adição de analito, não foi necessária a utilização de HF, o qual é mandatário no preparo de amostras envolvendo digestão ácida e amostras com alta concentração de sílica. Além disso, limites de detecção favoráveis variando entre $0,3$ - $3,3 \text{ ng g}^{-1}$ foram calculados.

Torres *et al.* [37] determinaram As em suspensão de sedimento utilizando a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e calibração externa para a quantificação. Uma massa de amostra de 50 mg com tamanho de partícula de *ca.* $50 \mu\text{m}$ foi utilizada. Tempo de sonicação de 30 min foram empregados utilizando água régia e HF no preparo da suspensão. Uma limitação do método é a baixa frequência

analítica, pois a amostra fica em repouso por 48 h antes da determinação. O limite de detecção calculado foi de $0,6 \mu\text{g g}^{-1}$, e, segundo os autores, uma extração efetiva do analito para a fase líquida contribuiu para os ótimos resultados observados para as diferentes matrizes de sedimento.

1.3. PARTE EXPERIMENTAL

1.3.1. Instrumentação

Os seguintes equipamentos e acessórios foram utilizados:

- Balança analítica Sartorius, modelo BL 210S (Goettingen, Alemanha);
- Banho de ultrassom Neytech, modelo 28H, frequência de 44-48 kHz (Yucaipa, EUA);
- Centrífuga Nova Técnica, modelo NT-811 (Piracicaba, Brasil);
- Desionizador de água Millipore, modelo Milli Q-Plus (Bedford, EUA);
- Destilador subebulição Marconi, modelo MA 075 (Piracicaba, Brasil);
- Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) PerkinElmer, modelo AAnalyst 600, com tubo de grafite aquecido transversalmente, equipado com corretor Zeeman longitudinal e amostrador automático modelo AS-800 (Shelton, EUA);
- Lâmpada de EDL (do inglês, *electrodeless discharge lamp*) para Sn (286,3 nm; 0,7 nm-fenda e 300 mA), PerkinElmer (Shelton, EUA);
- Misturador vórtex Thermolyne, modelo 37600 (Dubuque, EUA);
- Tubos de grafite com plataforma integrada revestida com grafite pirolítico da marca PerkinElmer (Shelton, EUA);

Para a homogeneização das suspensões, antes de introduzi-las no atomizador, foi utilizado um agitador *homemade*. O agitador foi construído no laboratório utilizando um motor de corrente contínua (removido de um tocador de CD) com $2,50 \pm 0,01$ cm de diâmetro e uma fonte usada para computador (ATX 450 W – Box Sata de 400 W). Ao eixo do motor foi acoplada uma ponteira de polietileno, usada em micropipetas, com 4,2 cm de comprimento. A extremidade inferior da ponteira foi vedada por meio da fusão do material, aquecendo-a em uma chapa de aquecimento. Uma limpeza da ponteira, com

HNO₃ 0,2 % (v/v), foi realizada entre as determinações de Sn por amostragem de suspensão. Essa ponteira foi substituída diariamente devido à contaminação do material. O rotor possuía $5,30 \pm 0,01$ mm de diâmetro e fornecia 3450 rotações por minuto (ca. 70 g).

1.3.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados estão listados a seguir:

- Ácido clorídrico 36,7 %, HCl, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Ácido fluorídrico 48 %, HF, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Ácido nítrico 65 %, HNO₃, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Fosfato de amônio monobásico P.A., NH₄H₂PO₄, Ecibra (Santo Amaro, Brasil);
- Nitrato de magnésio hexahidratado, Mg(NO₃)₂.6H₂O, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Nitrato de paládio, Pd(NO₃)₂, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Solução padrão de Sn 1,000 mg g⁻¹, Tec-Lab (Jundiaí, Brasil);
- 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietileno glicol, *t*-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₉₋₁₀OH - Triton[®] X-100, Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
- (1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietileno glicol, (C₂H₄O)₇₋₈C₁₄H₂₂ - Triton[®] X-114, Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha).

A exatidão do método foi avaliada utilizando materiais de referência certificados (MRCs) de sedimento de rio *River Sediment* RS-3, sedimento de lago *Lake Sediment* IAEA-SL-1 e sedimento marinho *Marine Sediment* NRCC PACS-2. Para a amostra IAEA-SL-1, a concentração de Sn é informada como referência.

Todas as soluções e suspensões foram preparadas no mesmo dia da análise. As soluções de referência de Sn, utilizadas nos procedimentos, foram preparadas a partir de uma solução com concentração intermediária de Sn (1 mg L⁻¹). Esta última solução foi preparada utilizando-se a solução padrão de Sn 1,000 mg g⁻¹. O meio de preparo está descrito no decorrer do trabalho e foi dependente do estudo avaliado.

O argônio (Air Liquide, Campinas, Brasil) utilizado no GF AAS possuía pureza de 99,999 %.

As vidrarias e frascos de polipropileno, empregadas neste trabalho, foram lavadas com detergente comercial, enxaguadas com água desionizada e, em seguida, deixadas em repouso durante 24 h em uma solução de HNO₃ 10 % (v/v) para descontaminação. Posteriormente, foram novamente enxaguadas com água desionizada.

1.3.3. Comportamento do Sn em soluções aquosas

Como testes preliminares, as seguintes soluções foram avaliadas como modificadores químicos convencionais: Pd 0,05 % (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,03 % (m/v), Pd 0,05 % (m/v), Mg(NO₃)₂ 0,03 % (m/v) + NH₄H₂PO₄ 0,5 % (m/v) e Mg(NO₃)₂ 0,03 % (m/v). As temperaturas de pirólise no intervalo de 400 a 1400 °C, e de atomização entre 1500 e 2400 °C também foram avaliadas. Outros parâmetros relacionados ao ciclo de atomização do Sn foram ajustados conforme as condições recomendadas pelo manual do fabricante (Tabela 1-1).

Tabela 1-1. Programa de aquecimento recomendado pelo fabricante para a determinação de Sn por GF AAS ($\lambda = 286,3$ nm, largura de fenda = 0,7 nm e corrente da lâmpada de EDL = 300 mA)

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de argônio (mL/min)
Secagem 1	110	10	30	250
Secagem 2	130	15	30	250
Pirólise	1400*	10	20	250
Atomização	2200*	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

*Condições otimizadas.

Para a otimização destes experimentos, utilizou-se uma concentração de Sn de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, preparado em HNO_3 0,2 % (v/v), e o seu volume injetado no forno de grafite foi igual a $20 \mu\text{L}$, sucedendo-se à $10 \mu\text{L}$ da solução do modificador químico.

1.3.4. Preparo e estudo das suspensões de sedimento

Na otimização do método visando à determinação de Sn por amostragem de suspensão, utilizou-se um MRC de sedimento marinho (PACS-2). Para o preparo da suspensão, adicionaram-se 5 mL de solução a 60 mg de amostra anteriormente pesada em béquer de polipropileno. Em seguida, a suspensão foi sonicada em banho de ultrassom durante 10 min, transferida para um balão volumétrico de 25 mL e aferida com a mesma solução de preparo. Na sonicação, os frascos contendo a amostra foram posicionados no meio do banho ultrassônico, região de maior eficiência ultrassônica [38]. Após a aferição do volume, a suspensão foi homogeneizada (durante 10 s) com um agitador do tipo vórtex e, uma alíquota dessa suspensão, foi imediatamente transferida para o amostrador automático do GF AAS. Anteriormente à introdução no atomizador, a solução foi homogeneizada novamente (durante 10 s, a uma profundidade de *ca.* 5 mm da superfície da solução) utilizando um agitador construído no laboratório (para maiores detalhes vide item 1.3.1).

Em relação ao preparo das suspensões foram avaliadas as seguintes soluções: HNO_3 7 % (v/v) + Triton[®] X-100 0,02 % (v/v), HNO_3 7 % (v/v) + HF 5 % (v/v), HNO_3 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v), HNO_3 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v) e HNO_3 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v) + HCl 3 % (v/v). Na avaliação dessas soluções frente à recuperação de Sn no MRC PACS-2, foram utilizadas curvas de calibração obtidas com soluções padrão de Sn na faixa de trabalho de 10 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, no mesmo meio em que a suspensão foi preparada.

As temperaturas de pirólise e atomização, bem como uma comparação entre a calibração realizada com soluções padrão de Sn e a calibração por meio da adição de analito, também foram avaliados visando à determinação de Sn em suspensão de sedimento.

1.3.4.1. Calibração por meio da adição de analito

Quatro concentrações foram preparadas para a calibração com a adição de analito: 0, 10, 20 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para a obtenção da curva analítica, foi realizado o seguinte procedimento: pesou-se 60 mg de amostra em béquer de polipropileno e, em seguida, foram adicionados 500 μL (0,5; 1,0 e 1,5 mg L^{-1}) de solução padrão de Sn (inorgânico), preparado em HF 10 % (v/v) + HNO_3 1 % (v/v). Em seguida, foram adicionados 5 mL de uma solução contendo HF 10 % (v/v) + HNO_3 1 % (v/v). A suspensão foi sonicada em banho de ultrassom durante 10 min, transferida para um balão volumétrico de 25 mL e aferida com uma solução de HF 10 % (v/v) + HNO_3 1 % (v/v). Para o frasco da amostra (sem a adição do padrão de Sn) seguiu-se o mesmo procedimento, adicionando-se 500 μL da solução HF 10 % (v/v) + HNO_3 1 % (v/v) ao invés da solução padrão. A Figura 1-1 apresenta um esquema completo do preparo de amostra para a obtenção da curva analítica utilizando a adição de analito.

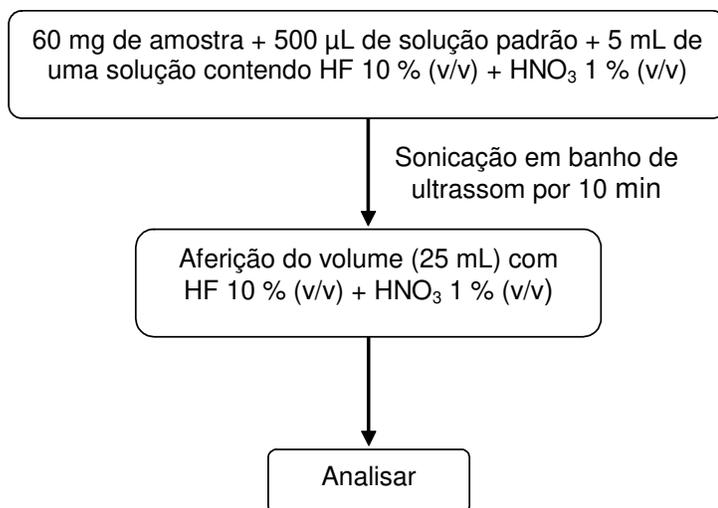


Figura 1-1. Esquema do preparo de amostra para o levantamento da curva analítica utilizando a adição de analito.

1.3.5. Determinação da concentração de Sn na fase líquida da suspensão de sedimento

De acordo com a literatura [39], a concentração do analito presente na fase líquida da suspensão pode estar relacionada com a precisão dos resultados, isto é, quanto maior a concentração do analito presente na fase líquida da suspensão, melhor é a precisão. Assim, durante a avaliação da solução para o preparo da suspensão (vide item 1.3.4), foram paralelamente determinadas às concentrações de Sn extraído para a fase líquida da suspensão. Para determinar esta concentração, após o preparo (vide item 1.3.4), a suspensão foi centrifugada a 1780 g durante 10 min, de modo a separar as partículas sólidas da fase líquida. Em seguida, a concentração de Sn foi determinada no sobrenadante. A quantificação foi realizada utilizando-se calibrações contra soluções padrão de Sn na faixa de concentração de 10 a 100 µg L⁻¹. Todo o procedimento analítico foi realizado em triplicata. A porcentagem de Sn extraído para a fase líquida da suspensão, foi calculada

em relação à concentração de Sn total certificada para o MRC analisado, como segue:

Equação 1-1: Recuperação (%) = $(100 \cdot \text{valor certificado em mg kg}^{-1}) / (\text{valor obtido em mg kg}^{-1})$

1.3.6. Validação do método

Após a otimização do método, os seguintes parâmetros foram avaliados: limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), calculados de acordo com a IUPAC [40], massa representativa, massa efetiva, exatidão e precisão.

A massa representativa e a massa efetiva são parâmetros específicos para análises utilizando a amostragem de suspensão. A massa representativa (M_r), que determina o quanto de massa total pesada para preparar uma suspensão é realmente representada no volume total desta suspensão, é calculada de acordo com a Equação 1-2, e a massa efetiva (M_{eff}), massa de amostra sólida que é introduzida no sistema de atomização do equipamento, é calculada de acordo com a Equação 1-3 [41]. M_s é a massa de amostra utilizada para o preparo da suspensão, V_{ss} é o volume da suspensão injetado no atomizador, V_s é o volume final utilizado para preparar a suspensão e f_x é a fração do analito na fase líquida da suspensão. Para os cálculos, foram utilizados 20 μL de volume de suspensão injetada no atomizador, 25 mL de volume de preparo da suspensão e 60 mg de massa de amostra. A fração de Sn extraído para a fase líquida da suspensão (f_x) foi dependente da matriz de sedimento e será detalhada nos resultados e discussões.

Equação 1-2: $M_r = M_s [V_{\text{ss}} / V_s (1 - f_x) + f_x]$

Equação 1-3: $M_{\text{eff}} = (V_{\text{ss}} / V_s) M_s$

O resultado da avaliação da exatidão do método foi representado como o valor médio para três determinações independentes, incluindo o preparo de amostra, conforme a equação:

$$\text{Equação 1-4: } \mu = \bar{x} \pm (ts) / (n)^{1/2}$$

em que μ = valor mais provável, \bar{x} = valor médio, t = t de Student para um nível de confiança de 95 %, s = estimativa do desvio padrão e n = número de réplicas.

Anteriormente à avaliação do teste t de Student, aplicou-se o teste F de Fisher bilateral para um nível de confiança de 95 % (Equação 1-5, em que s = estimativa do desvio padrão). O teste foi aplicado para comparar a precisão entre os valores obtidos pelo método proposto e os valores reportados pelo MRC.

$$\text{Equação 1-5: } F = (s_1)^2 / (s_2)^2, \text{ sendo } s_1 > s_2$$

A precisão, calculada como desvio padrão relativo (%), foi avaliada levando em consideração a estimativa do desvio padrão para três preparos de amostras independentes.

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de baixas concentrações de Sn é uma tarefa difícil, pois a cassiterita (SnO_2), uma das formas de Sn encontradas em solos e sedimentos, não é facilmente solubilizada [42]. Além disso, durante as etapas de preparo de amostra podem ocorrer às formações de compostos de Sn insolúveis ou voláteis, mascarando a sua determinação [43]. Baseado nestas dificuldades, a amostragem de suspensão pode ser uma boa alternativa para o preparo de amostra.

1.4.1. Avaliação de modificadores químicos convencionais para a determinação de Sn em soluções aquosas

A literatura reporta a utilização de diferentes modificadores químicos, visando à determinação de Sn por GF AAS [44]. Para o paládio, diferentes eficiências são observadas, dependendo da forma química {PdCl₂, Pd prerreduzido, Pd(NO₃)₂, Pd(CH₃COO)₂, (NH₄)₂[Pd(C₂O₄)₂], Pd coloidal}, embora, o paládio elementar e/ou o óxido de paládio sejam, geralmente, considerados como a forma ativa deste modificador [45]. A mistura Pd – Mg(NO₃)₂ é a mais usada como modificador químico convencional. Entre os modificadores químicos permanentes estão o Zr, W, Mo, Th e Ta [43,46,47].

Segundo Liang *et al.* [48], o meio no qual o modificador químico convencional é dissolvido pode afetar o sinal de absorvância do Sn. O autor observou que o ácido sulfúrico suprime seriamente o sinal, devido à formação de sulfeto de Sn. O mesmo autor observou um aumento na absorvância quando o volume do modificador de Sr (0,1 %) aumentou de 10 para 35 µL.

Assim, tendo em vista essas informações da literatura, a mistura Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, apresentada pelo manual do fabricante, foi testada de vários modos, variando-se o meio de dissolução e o volume de modificador químico injetado no atomizador. Os resultados desse experimento estão apresentados na Tabela 1-2, utilizando temperaturas de pirólise de 1400 °C e comprimento de onda de 286 nm para a lâmpada de EDL de Sn, exceto quando informado outros valores.

Tabela 1-2. Avaliação de alguns parâmetros da mistura de modificadores químicos convencionais Pd 0,05 % (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,03 % (m/v), utilizando um volume de 20 µL de uma solução padrão de Sn com concentração de 100 µg L⁻¹. T_{piról} = 1400 °C; T_{ato} = 2200 °C; λ = 286,3 nm (exceto quando indicado outros valores). Cada experimento foi realizado em triplicata

Meio de dissolução do modificador; volume injetado do modificador	Absorbância integrada (s)	Massa característica (pg)
1) H ₂ O desionizada; 10 µL	0,049 ± 0,005	180
2) HCl 2 % (v/v); 10 µL	0,025 ± 0,002	352
3) HNO ₃ 2 % (v/v); 10 µL	0,043 ± 0,001	205
4) HNO ₃ 0,2 % (v/v); 10 µL	0,0625 ± 0,0006	141
5) HNO ₃ 0,2 % (v/v); 20 µL	0,0600 ± 0,0009	147
6) HNO ₃ 0,2 % (v/v); 40 µL	0,048 ± 0,001	183
7) HNO ₃ 0,2 % (v/v); 10 µL, T _{piról} = 900 °C	0,0494 ± 0,0006	178
8) HNO ₃ 0,2 % (v/v); 10 µL, λ = 224,6 nm	0,049 ± 0,004	180

A massa característica* de 90 pg, recomendada pelo manual do fabricante, não foi atingida para nenhuma condição avaliada, como pode ser observada na Tabela 1-2. Valores reportados na literatura estão entre 22 e 50 pg [49,50]. A mistura que apresentou as melhores condições, isto é, a menor massa característica, foi a injeção de 10 µL de Pd-Mg(NO₃)₂, preparada em HNO₃ 0,2 % (v/v), utilizando 1400 °C de temperatura de pirólise e comprimento de onda de 286,3 nm (condição 4 da Tabela 1-2).

Como observado na injeção da mistura Pd-Mg(NO₃)₂, preparada em HCl 2 % (v/v) (condição 2 da Tabela 1-2), a presença de íons cloreto diminuiu a absorbância. Essa diminuição pode ter ocorrido devido à formação de SnCl₄, e à possível perda dessa espécie por volatilização (ponto de ebulição = 115 °C), nas etapas de secagem e pirólise. A introdução de 20 e 40 µL do modificador Pd-Mg(NO₃)₂, preparado em HNO₃ 0,2 % (v/v) (condição 5 e 6 da Tabela 1-2), também afetou a absorbância,

*Massa característica (m_o) é a quantidade de analito em picogramas (pg) que fornece 1 % de absorção (absorbância integrada = 0,0044 s). O valor é calculado pela fórmula m_o = [(volume injetado em µL).(concentração do analito em µg L⁻¹). (0,0044 s)] / [(leitura da amostra em absorbância integrada-s) - (leitura do branco em absorbância integrada-s)]. Em geral, quanto menor é o valor da massa característica, melhor é o resultado analítico.

principalmente na injeção de 40 μL , onde uma redução do sinal analítico, em torno de 23 %, foi observada em relação à injeção de 10 μL . A mudança na temperatura de pirólise de 1400 para 900 $^{\circ}\text{C}$ (comparação entre a condição 4 e 7 da Tabela 1-2), assim como a alteração no comprimento de onda (comparação entre a condição 4 e 8 da Tabela 1-2), não melhorou a sensibilidade.

Com o objetivo de diminuir a massa característica, outros modificadores químicos convencionais foram testados. A Tabela 1-3 apresenta os resultados dessa avaliação.

Tabela 1-3. Avaliação de modificadores químicos convencionais para a determinação de Sn utilizando uma concentração de Sn de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Volume de modificador injetado = 10 μL . Volume de solução padrão de Sn = 20 μL . $T_{\text{ato}} = 2200$ $^{\circ}\text{C}$. Cada experimento foi realizado em triplicata

Modificador, meio de dissolução, temperatura de pirólise	Absorbância integrada (s)	Massa característica (pg)
1) Pd 0,05 % (m/v) em HNO_3 0,2 % (v/v), $T_{\text{pirol}} = 1400$ $^{\circ}\text{C}$	0,058 \pm 0,001	152
2) Pd 0,05 % (m/v) em HCl 2 % (v/v), $T_{\text{pirol}} = 1400$ $^{\circ}\text{C}$	0,019 \pm 0,002	463
3) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5 % (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03 % (m/v) em H_2O desionizada, $T_{\text{pirol}} = 800$ $^{\circ}\text{C}$	0,0855 \pm 0,0009	103
4) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5 % (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03 % (m/v) em HNO_3 0,2 % (v/v), $T_{\text{pirol}} = 800$ $^{\circ}\text{C}$	0,086 \pm 0,004	102
5) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03 % (m/v) em HNO_3 0,2 % (v/v), $T_{\text{pirol}} = 800$ $^{\circ}\text{C}$	0,042 \pm 0,003	210
6) Ausência de modificador, $T_{\text{pirol}} = 900$ $^{\circ}\text{C}$	0,0297 \pm 0,0004	296

Dados da literatura reportam que a utilização de paládio como modificador químico para a determinação de cádmio, apresenta melhor eficiência quando utilizado sozinho, do que na presença de misturas [49]. O paládio tem sido proposto como um modificador químico universal, porque pode ser obtido em alto grau de pureza, não reduz o tempo de vida do tubo de grafite, não é um elemento frequentemente determinado e estabiliza muitos analitos a temperaturas mais altas do que outros

modificadores [45,49]. Portanto, o paládio foi avaliado sozinho em dois meios de dissolução, como observado na Tabela 1-3 (condições 1 e 2). O $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03 % (m/v) (condição 5) e a mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5 % (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03 % (m/v) (condições 3 e 4), em temperatura de pirólise mais baixa (800 °C), também foram avaliados. A diminuição da temperatura de pirólise foi necessária porque os modificadores químicos $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ utilizados em conjunto ou sozinhos, não estabilizam o Sn em temperaturas superiores a 800 °C (dados não apresentados).

Apenas a utilização de Pd ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico (condições 1 e 5 da Tabela 1-3) não melhorou o sinal analítico do Sn, obtendo uma menor eficiência para $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em relação ao paládio. A presença de íons cloreto quando da utilização de Pd (condição 2 da Tabela 1-3), assim como na mistura Pd- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (condição 2 da Tabela 1-2), suprimiu o sinal analítico do Sn, obtendo absorbâncias ainda menores do que quando comparado com a ausência de modificador (condição 6 da Tabela 1-3). Maiores valores de absorbâncias e, portanto, massas características menores, foram observadas utilizando a mistura $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5 % (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03 % (m/v) (condições 3 e 4 da Tabela 1-3).

Os meios de dissolução (água desionizada e HNO_3 0,2 % v/v) avaliados para a mistura de modificadores [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] não influenciaram no sinal analítico do Sn, como pode ser observado nas condições 3 e 4 da Tabela 1-3. Entretanto, os resultados indicaram uma repetitividade maior para o preparo do modificador em água desionizada, em que o desvio padrão relativo foi *ca.* 1 %. Assim, em estudos posteriores, o modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foi preparado neste meio.

1.4.2. Curvas de pirólise e atomização para o Sn em solução aquosa

A Figura 1-2 apresenta a avaliação das temperaturas de pirólise e atomização nos intervalos de 400 a 1400 °C e de 1500 a 2400 °C, respectivamente, para uma solução padrão de Sn, preparada em HNO₃ 0,2 % (v/v). No experimento foi utilizada a mistura de modificadores NH₄H₂PO₄ 0,5 % (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,03 % (m/v). A escolha dos valores ótimos das temperaturas de pirólise e atomização foi baseada em absorbâncias integradas no tempo, bem como nos perfis dos sinais, em que foram buscados sinais simétricos e estreitos. Para a obtenção da curva de pirólise, a temperatura de atomização foi fixada em 2200 °C e, para a obtenção da curva de atomização, a temperatura de pirólise foi fixada em 800 °C.

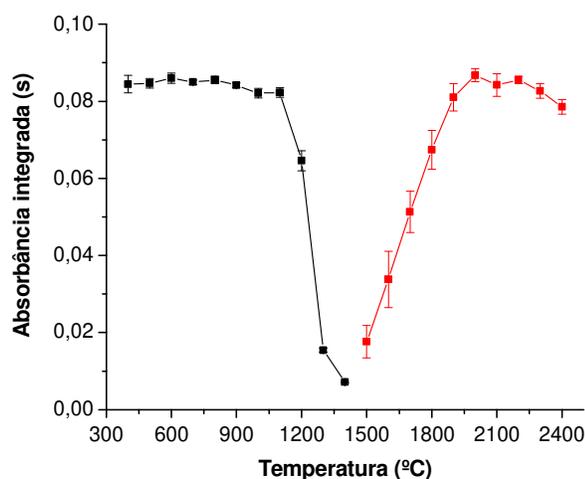


Figura 1-2. Curvas de pirólise (—) e atomização (—) utilizando uma solução padrão de Sn (100 µg L⁻¹), preparada em HNO₃ 0,2 % (m/v), e a mistura de modificadores NH₄H₂PO₄ 0,5 % (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,03 % (m/v). Número de determinações = 3.

De acordo com a Figura 1-2, a temperatura máxima de pirólise, sem perda significativa de Sn, é de 1100 °C, e a temperatura mínima para uma atomização completa é de 2000 °C. Os perfis de sinais para as temperaturas de pirólise entre 400 e 1100 °C foram similares, porém, maiores sinais de absorção de fundo foram observados para as temperaturas de pirólise ≤ 500 °C. A Figura 1-3 apresenta os perfis de sinais de Sn obtidos para as temperaturas de pirólise no intervalo de 400 a 1100 °C.

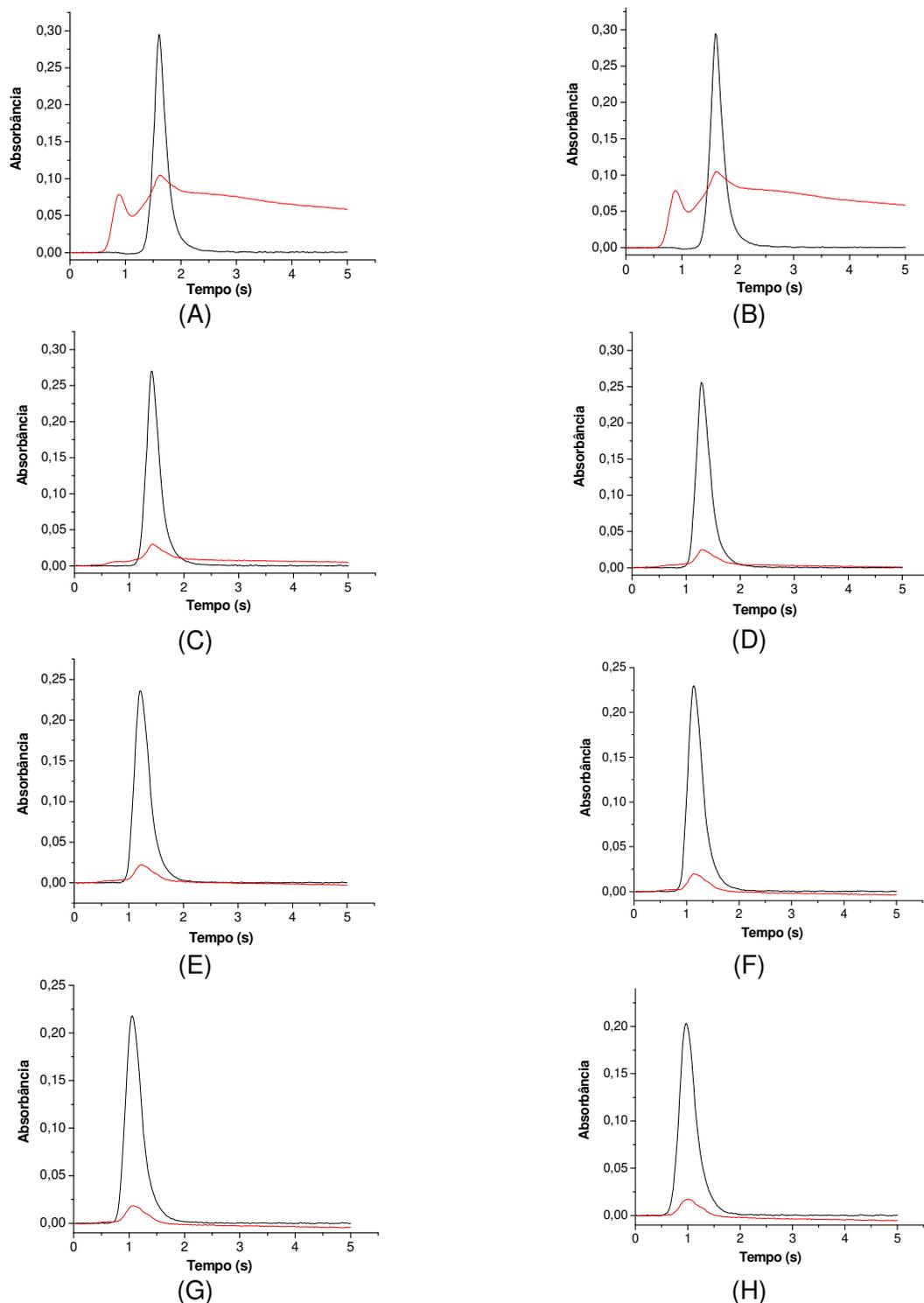


Figura 1-3. Perfis de sinais de Sn em solução padrão com concentração de 100 µg L⁻¹ para diferentes temperaturas de pirólise, fixando a temperatura de atomização em 2200 °C. (—) Sinal analítico do Sn e (—) radiação de fundo. (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C; (D) 700 °C; (E) 800 °C; (F) 900 °C; (G) 1000 °C e (H) 1100 °C.

No estudo da temperatura de atomização, sinais mais largos foram observados para temperaturas < 1900 °C. A Figura 1-4 apresenta os perfis de sinais de Sn para as temperaturas de atomização no intervalo de 1500 a 2300 °C.

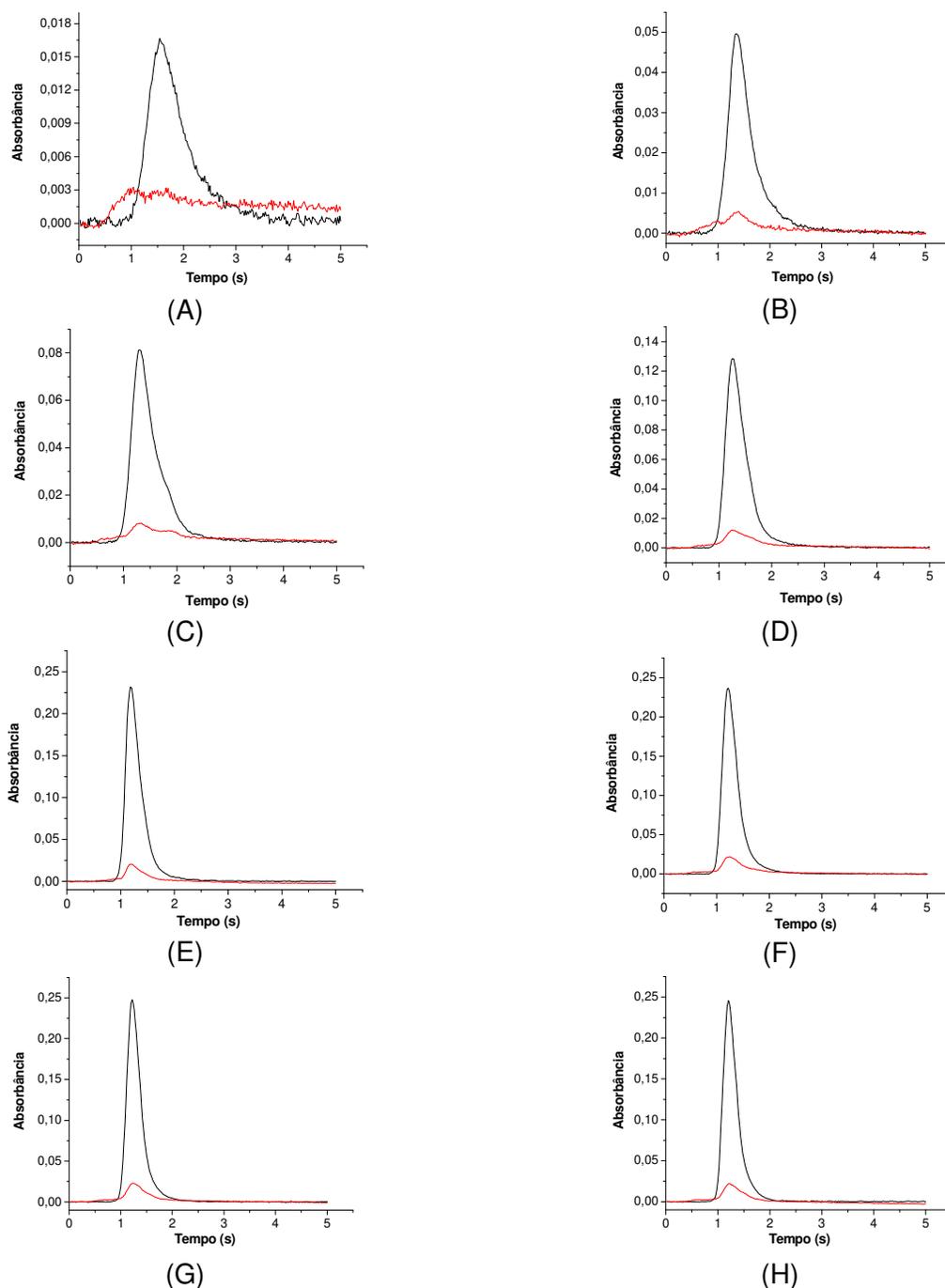


Figura 1-4. Perfis de sinais de Sn em solução padrão com concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para diferentes temperaturas de atomização, fixando a temperatura de pirólise em $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. (—) Sinal analítico do Sn e (—) radiação de fundo. (A) $1500 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) $1600 \text{ }^\circ\text{C}$; (C) $1700 \text{ }^\circ\text{C}$; (D) $1800 \text{ }^\circ\text{C}$; (E) $1900 \text{ }^\circ\text{C}$; (F) $2000 \text{ }^\circ\text{C}$; (G) $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ e (H) $2300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dessa forma, as temperaturas de pirólise e atomização foram selecionadas em 1100 e 2200 °C, respectivamente, para os testes iniciais da determinação de Sn em suspensão de sedimento.

1.4.3. Amostragem de suspensão

1.4.3.1. Avaliação de diferentes soluções para o preparo da suspensão

As soluções avaliadas no preparo da suspensão de sedimento podem ser visualizadas na Tabela 1-4. A porcentagem de Sn extraído para a fase líquida da suspensão, para cada solução de preparo de amostra investigada, também pode ser observada (para maiores detalhes do cálculo da porcentagem de Sn extraído para a fase líquida vide item 1.3.5).

Tabela 1-4. Avaliação de diferentes soluções para o preparo da suspensão de sedimento (MRC PACS-2) e porcentagem de estanho extraído para a fase líquida da suspensão em cada situação. Número de preparo de amostra = 3. A quantificação foi realizada utilizando a calibração externa

Solução de preparo da suspensão	Concentração determinada ($\mu\text{g g}^{-1}$)*	Fase líquida (%)
HNO ₃ 7 % (v/v) + Triton® X-100 0,02 % (v/v)	7 ± 3	6 ± 2
HNO ₃ 7 % (v/v) + HF 5 % (v/v)	6,5 ± 0,8	55 ± 2
HNO ₃ 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v)	5 ± 1	72 ± 2
HNO ₃ 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v)	6,7 ± 0,8	95 ± 6
HNO ₃ 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v) + HCl 3 % (v/v)	< LQ [†]	-

*Concentração certificada ($\mu\text{g g}^{-1}$) = 19,8 ± 2,5

[†]LQ = 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$

Uma baixa concentração de Sn, em relação ao valor certificado ($19,8 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$), foi determinada na suspensão de sedimento para todas as soluções investigadas. A presença de HCl suprimiu o sinal analítico do Sn. Essa supressão pode ter ocorrido devido à formação de SnCl_4 durante as etapas de secagem e pirólise, como comentado anteriormente (vide item 1.4.1).

Em relação à porcentagem de Sn extraído para a fase líquida da suspensão (Tabela 1-4), foram observados valores entre 55 e 95 % para soluções de HNO_3 + HF, sendo a maior porcentagem (95 %) obtida com HNO_3 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v). O aumento na porcentagem de Sn extraído para a fase líquida da suspensão, utilizando altas concentrações de HF, em comparação com o resultado observado na presença do surfactante, é devido à maior lixiviação das partículas e à sua digestão parcial na presença de HF.

Os perfis de sinais de Sn em uma solução padrão, na suspensão de sedimento e na fase líquida da suspensão, utilizando uma solução de HNO_3 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v), podem ser observados na Figura 1-5. Os sinais de fundo observados para a suspensão de sedimento (Figura 1-5B), podem apontar efeito de matriz, inviabilizando a utilização da calibração externa para a determinação de Sn em suspensão de sedimento.

Os trabalhos reportados na literatura apresentam boas recuperações (ca. 100 %), para a determinação de Sn em suspensão de sedimento, utilizando HF 25 % (v/v) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 7 % (m/v) [50], água desionizada + Triton[®] X-100 0,1 % [49] e HNO_3 65 % (50 μL) + água desionizada (950 μL), em diferentes modos de preparo de amostra. Neste último, os autores relatam que a mistura ficou em repouso por ca. 2 h. Os tamanhos de partícula reportados estavam entre 0,5 e 50 μm .

O tamanho de partícula do MRC PACS-2 utilizado para a otimização da solução de preparo da suspensão é $< 125 \mu\text{m}$. Então, procedeu-se a redução do tamanho de partícula, na tentativa de melhorar a recuperação de Sn na suspensão de sedimento,

utilizando a solução de HNO_3 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v), pois essa solução apresentou o melhor resultado em termos de recuperação e repetitividade (Tabela 1-4).

Para a redução do tamanho de partícula, uma pequena quantidade do MRC PACS-2 foi macerada utilizando um almofariz. Em seguida, o material foi peneirado obtendo partículas com tamanho $< 53 \mu\text{m}$. A suspensão utilizando este tamanho de partícula foi preparada como citado no item 1.3.4. Uma concentração semelhante ($7 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) foi determinada utilizando tamanhos de partícula $< 53 \mu\text{m}$ em relação à tamanhos de partículas $< 125 \mu\text{m}$ ($6,7 \pm 0,8 \mu\text{g g}^{-1}$ – Tabela 1-4). Dessa forma, os procedimentos seguintes foram realizados utilizando o MRC com tamanho de partícula fornecida pelo fabricante ($< 125 \mu\text{m}$).

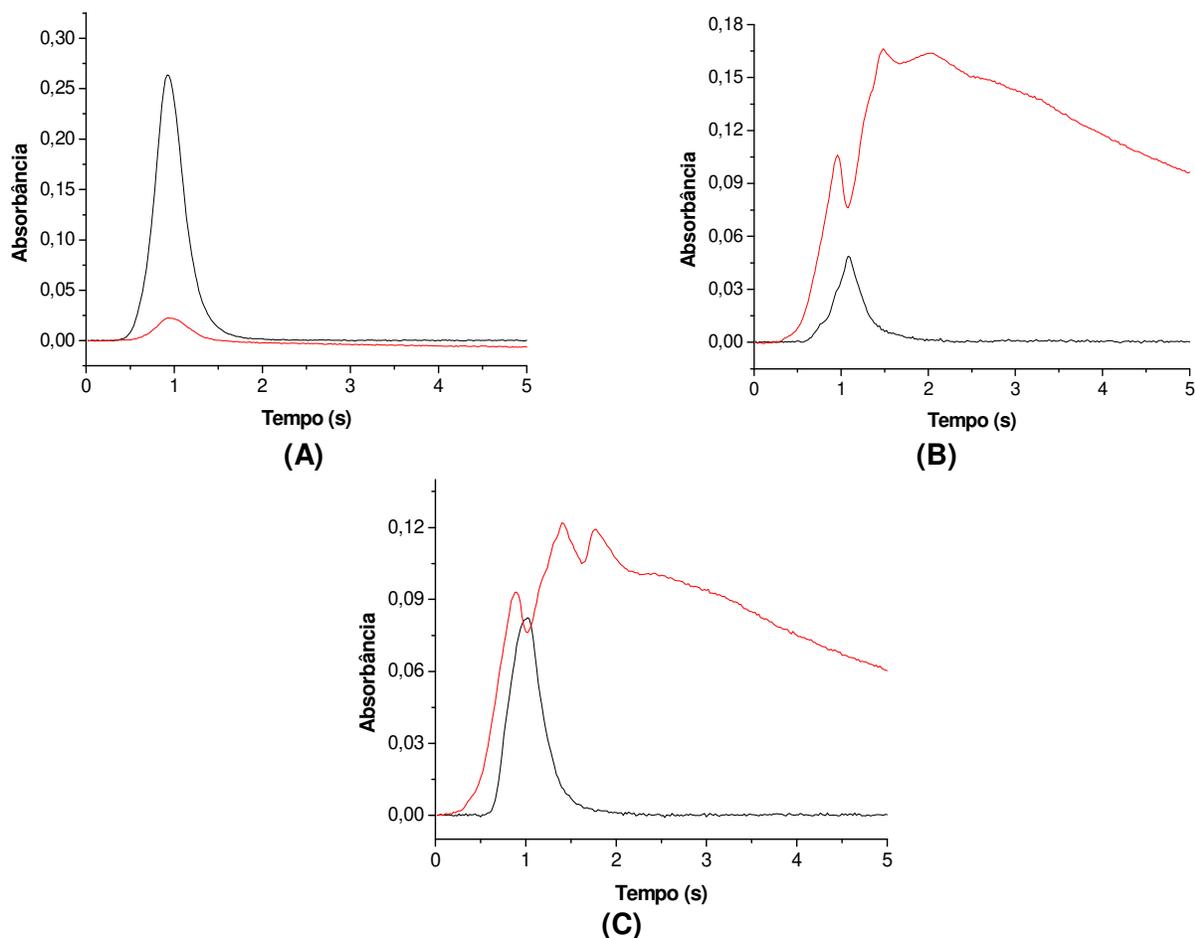


Figura 1-5. (A) Perfis de sinais de Sn em (A) uma solução padrão, preparada em HNO_3 1 % (v/v) + HF 5 % (v/v), com concentração de $100 \mu\text{g Sn L}^{-1}$, (B) na suspensão de sedimento marinho MRC PACS-2, com concentração de $50 \mu\text{g Sn L}^{-1}$ e (C) de Sn extraído para a fase líquida da mesma suspensão do item B. (—) Sinal analítico do Sn e (—) radiação de fundo.

1.4.3.2. Efeito da temperatura de pirólise e atomização na suspensão de sedimento

As temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas no intervalo de 400 a 1300 °C e de 1600 a 2400 °C, respectivamente. As curvas de pirólise e atomização podem ser observadas na Figura 1-6.

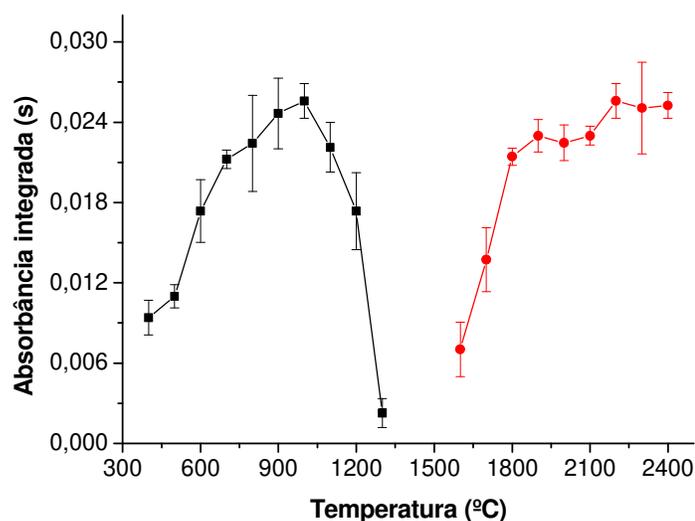


Figura 1-6. Curvas de pirólise e atomização na determinação de Sn em suspensão de sedimento, utilizando HNO₃ 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v) como solução de preparo da suspensão. Concentração de Sn na suspensão = 50 µg L⁻¹. Massa de amostra = 60 mg. Volume final da solução = 25 mL. Tempo de sonicação = 10 min. (—) Curva de pirólise, com temperatura de atomização fixa em 2200 °C e (—) Curva de atomização, com temperatura de pirólise fixa em 1000 °C.

A temperatura ótima de pirólise foi de 1000 °C. Para temperaturas de pirólise < 700 °C e > 1000 °C, observou-se uma intensa queda no sinal analítico. López-Garcia *et al.* [50] observou resultados satisfatórios, utilizando uma única etapa de tratamento da amostra a 400 °C, HF 25 % (v/v) como solução de preparo da suspensão e NH₄H₂PO₄ 7 % (m/v) como modificador químico. Neste trabalho de Tese, utilizando esta temperatura como etapa de pirólise, observaram-se baixas recuperações do analito, devido, possivelmente, a maior interferência da matriz para temperaturas mais baixas. Em

relação à temperatura de atomização, acima de 2200 °C observa-se maior sensibilidade.

Portanto, as temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram fixadas em 1000 e 2200 °C, respectivamente, para os estudos posteriores.

1.4.4. Estudos de calibração: calibração com solução padrão versus adição de analito

Devido às fortes interferências de matriz observadas nas determinações de Sn em suspensão de sedimento, mesmo após a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, a calibração por meio da adição de analito foi comparada à calibração com solução padrão de Sn inorgânico. Diferentes coeficientes angulares (sensibilidades) foram observados para as curvas de calibração externa ($10,9 \times 10^{-4}$), obtida com solução padrão de Sn, e utilizando a adição de analito ($5,1 \times 10^{-4}$). A Figura 1-7 apresenta exemplos de curvas analíticas, utilizando esses dois modos de calibração, e a Tabela 1-5 apresenta seus respectivos parâmetros.

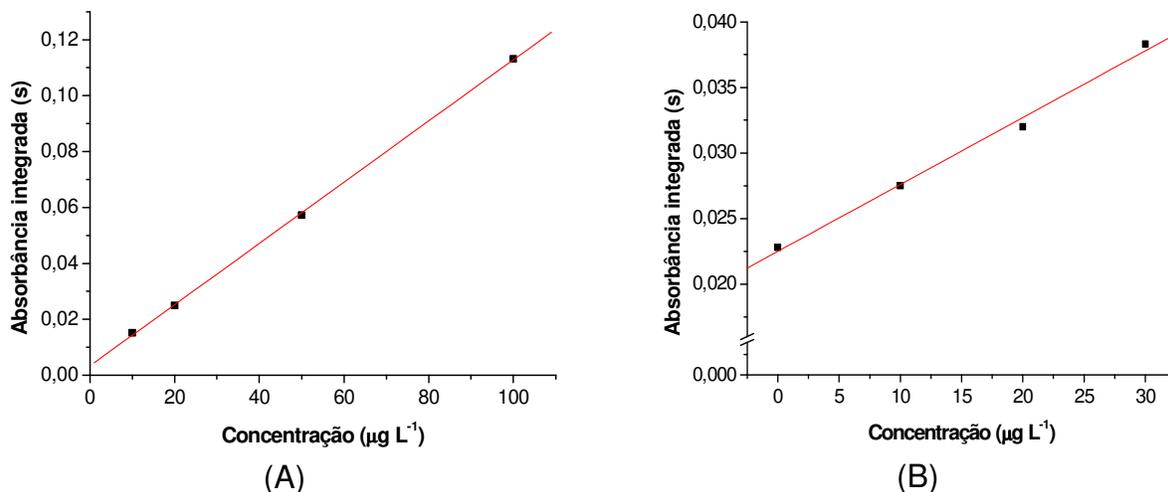


Figura 1-7. Curvas analíticas utilizando (A) calibração externa com solução padrão de Sn na faixa de trabalho de 10 a 100 µg L⁻¹ e (B) calibração por meio da adição de analito nas concentrações adicionadas de 10 a 30 µg L⁻¹, utilizando o MRC PACS-2. Solução de preparo do padrão e da suspensão: HNO₃ 1 % (v/v) + HF 10 % (v/v). Massa de MRC PACS-2 usada para o preparo da suspensão: 60 mg.

Tabela 1-5. Parâmetros das curvas analíticas apresentadas na Figura 1-7

Y = A + B X					
	Parâmetro	Valor	R	Desvio padrão	N
Calibração externa	A	0,0034 ± 0,0007	0,99987	0,0009	4
	B	0,00109 ± 0,00001			
Adição de analito	A	0,0225 ± 0,0005	0,99679	0,0006	4
	B	0,00051 ± 0,00003			

R = coeficiente de correlação da curva analítica

N = número de pontos da curva analítica

Na calibração com solução padrão (calibração externa), a curva analítica foi obtida com o Sn inorgânico, e para a calibração utilizando a adição de analito, a curva analítica foi realizada com o MRC PACS-2, o qual apresenta em sua composição, espécies inorgânicas e orgânicas de Sn. De acordo com a Tabela 1-5, menor sensibilidade (coeficiente angular da curva) foi observada para a curva analítica utilizando a adição de analito em relação à calibração com solução padrão de Sn. Esse resultado pode ter a contribuição das espécies orgânicas de Sn presente no MRC PACS-2. Observou-se que espécies orgânicas de Sn apresentam sensibilidades menores em relação ao Sn inorgânico (dados não apresentados) e, assim, essas formas de Sn contribuíram para a redução na sensibilidade observada na calibração com adição de analito. Devido a esse comportamento das espécies de Sn, e à interferência da matriz, a calibração com solução padrão de Sn não é adequada para a determinação de Sn em sedimento, utilizando a amostragem de suspensão. Então, a validação do método foi realizada utilizando a calibração por meio da adição de analito.

1.4.5. Estudos de validação do método

A Tabela 1-6 apresenta a avaliação da exatidão do método proposto, utilizando três amostras de sedimento (marinho, rio e lago).

Tabela 1-6. Teste de exatidão para três MRCs de sedimento. O preparo de amostra e as determinações foram realizados em triplicata

Amostras	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	Concentração obtida (mg kg ⁻¹)
<i>Marine sediment</i> NRCC PACS-2	19,8 ± 2,5	20 ± 4*
<i>River sediment</i> RS-3	13,00 ± 0,70	15 ± 6*
<i>Lake sediment</i> IAEA SL-1	4 [†]	8,0 ± 0,5*

* $t_s / (n)^{1/2}$, em que $t = t$ de Student, s = estimativa do desvio padrão, n = número de réplicas.

[†]Concentração de referência.

Por meio do teste t de Student, observou-se que não há diferença significativa, entre o valor determinado e o certificado, para a amostra PACS-2, dentro de um intervalo de 95 % de confiança. Para a amostra RS-3, os valores não são comparáveis, pois existe diferença entre a precisão dos métodos (teste F). Para o sedimento de lago, a concentração determinada estava acima da concentração informada. É interessante destacar que não foi encontrado na literatura, documento de certificação para a amostra RS-3, e a mesma foi conduzida apenas a um teste interlaboratorial [51]. Outro questionamento está direcionado a amostra SL-1 (sedimento de lago). Uma consulta cuidadosa na literatura identificou que o valor de referência de Sn reportado no documento de certificação da amostra SL-1, não está sendo informado em lotes mais recentes do material. Assim, esse valor tornou-se duvidoso.

De acordo com a Tabela 1-6, embora as concentrações determinadas estavam dentro do intervalo de confiança reportado pelo MRC, a concentração obtida (em termos de valores absolutos) foi maior em relação à concentração certificada pelo MRC para todas as matrizes de sedimento investigadas, principalmente para o MRC SL-1. Isso pode estar relacionado às diferentes formas de Sn presente nas amostras e a espécie de Sn utilizada para a obtenção da curva analítica. Diferentes espécies de Sn apresentaram diferentes sensibilidades na determinação por GF AAS (dados não apresentados), e isso pode afetar os resultados, quando a curva analítica for obtida com uma forma de Sn que não é predominante na amostra. Essa diferença de sensibilidade foi reportada para as espécies mono-, di- e tributilestanho em relação ao Sn inorgânico.

O desvio padrão relativo para as três amostras investigadas variou entre 3 e 16 %. Essa faixa de variação é aceitável para a determinação de elementos inorgânicos na forma de suspensão.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a IUPAC [40], em que o desvio padrão do branco multiplicado por três no cálculo do LD e por dez no cálculo do LQ são divididos pelo coeficiente angular da curva (sensibilidade). Devido à diferença de sensibilidade observada para cada composição de sedimento investigada, foi calculado um valor de LD e LQ para cada uma. Os valores de LD e LQ, bem como outros parâmetros do método calculados para cada amostra de sedimento, podem ser observados na Tabela 1-7.

Tabela 1-7. Parâmetros analíticos do método

Amostras	Limite de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Massa representativa (mg)	Massa efetiva (μg)
<i>Marine sediment</i> NRCC PACS-2	2,6	7,6	57	48
<i>River sediment</i> RS-3	1,5	4,5	45	48
<i>Lake sediment</i> IAEA SL-1	1,5	4,9	-	48

A literatura reporta diferentes valores de LD envolvendo a determinação de Sn em suspensão e a utilização da calibração por adição de analito. Slaveykova e Hoenig [52] obtiveram um valor de LD de $9 \mu\text{g kg}^{-1}$ para vários MRCs analisados, incluindo sedimento, utilizando $50 \mu\text{L}$ de HNO_3 65 % + $950 \mu\text{L}$ de H_2O desionizada como solução de preparo da suspensão, $5 \mu\text{g}$ de Ir + $15 \mu\text{g}$ de Mg como modificador químico e 3-10 mg de amostra. López-García *et al.* [50], no estudo de diferentes amostras ambientais, incluindo sedimentos, calcularam um valor de LD de $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ para 150 mg mL^{-1} de suspensão, utilizando HF 25 % (v/v) no preparo da amostra, e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 7 % (m/v) como modificador químico convencional. Os valores de LQ e LD calculados para o método proposto são maiores em comparação com os valores reportados pela literatura. Porém, esses valores são considerados satisfatórios para uma ampla faixa de concentração de Sn em amostras de sedimento.

Um parâmetro importante na análise de suspensões é a concentração do analito presente na fase líquida da suspensão, que pode favorecer uma maior precisão nos resultados [39]. López-Garcia *et al.* [50] reportaram que 80 % do Sn presente no sedimento foram extraídos para a fase líquida da suspensão. Neste trabalho de Tese, a fração de analito extraída para a fase líquida da suspensão foi dependente da natureza da amostra. Para os MRCs PACS-2 (sedimento marinho) e RS-3 (sedimento de rio) *ca.* de 95 ± 6 e 75 ± 1 % de Sn total, respectivamente, foram extraídos para a fase líquida da suspensão (para maiores detalhes do cálculo da recuperação do Sn na fase líquida da suspensão, vide item 1.3.5). Para a amostra SL-1 (sedimento de lago) este valor não foi calculado. Os valores da porcentagem de Sn extraído para a fase líquida da suspensão são considerados satisfatórios, comparando com os valores apresentados pela literatura [11,50]. No entanto, seria interessante considerar a massa efetiva (massa de amostra introduzida no sistema de atomização do equipamento). De acordo com a literatura [39], para o método proposto, pode-se concluir que um ótimo valor de massa efetiva foi observado (48 μ g, veja Tabela 1-7), garantindo a introdução de um número de partículas apropriado dentro do atomizador. Para maiores detalhes sobre o cálculo da massa efetiva vide item 1.3.6.

A amostragem de suspensão aplicada à GF AAS também pode ser utilizada para avaliar a homogeneidade de amostras sólidas [53], por meio dos valores de massa representativa (M_r , que determina o quanto de massa total pesada para preparar uma suspensão é, realmente, representada no volume total desta suspensão). A amostra encontra-se homogênea, quanto mais próximo o valor da M_r estiver em relação à massa de amostra utilizada para preparar a suspensão. Os valores de massa representativa (Tabela 1-7) foram de 45 e 57 para as amostras RS-3 e PACS-2, respectivamente. Estes valores estão muito próximos da massa de amostra utilizada no preparo da suspensão (60 mg), atestando a homogeneidade dos MRCs. Para maiores detalhes sobre o cálculo da massa representativa vide item 1.3.6.

Por fim, o método proposto pode ser aplicado na determinação de Sn em sedimento na forma de suspensão, mas utilizando-se a calibração por adição de analito, devido à forte interferência da matriz. Entre os poucos trabalhos reportados pela

literatura, encontrou-se apenas um [54] que utiliza a calibração com solução padrão para a quantificação de Sn em suspensão de sedimento.

1.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

A determinação de Sn em suspensão de sedimento é uma tarefa difícil, devido à forte influência da matriz. No entanto, o método proposto apresentou resultados adequados na determinação deste analito em sedimento, utilizando a amostragem de suspensão, para os MRCs.

A mistura HF 10 % (v/v) e HNO₃ 1 % (v/v) foi empregada no preparo da suspensão e a composição Mg(NO₃)₂ / NH₄H₂PO₄ apresentou entre as investigadas, os melhores resultados como modificador químico convencional.

A calibração utilizando a adição de analito diminuiu a frequência analítica em comparação com a calibração com solução padrão, porém, mesmo com essa limitação, o método apresentou características comparáveis aos métodos tradicionais de preparo de amostra sólidas, em termos de tempo de consumo e perda do analito. É interessante salientar, que a forma com que o Sn está presente na amostra pode influenciar na calibração por adição de analito devido as diferentes sensibilidades reportadas para as espécies de Sn.

A análise de diferentes matrizes de sedimento pode ampliar a aplicação do método, pois algumas características, como solução utilizada no preparo das suspensões, temperatura de pirólise e modificador químico, podem ser dependentes da natureza da amostra.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DO ACOPLAMENTO ENTRE O FORNO DE GRAFITE E A MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA A RETENÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

2.1. OBJETIVOS

O objetivo deste Capítulo 2 foi acoplar a fibra de SPME, empregada na microextração em fase sólida, ao forno de grafite do espectrômetro de absorção atômica (GF AAS), para a retenção de espécies organoestânicas presentes em amostras de sedimento. Para realizar tal tarefa, a introdução da amostra foi realizada por meio de uma suspensão. Devido ao controle eficiente da temperatura do forno, o acoplamento SPME-GF AAS visa separar as espécies de interesse da matriz da amostra em função da temperatura. As espécies de interesse (mono-, di- e tributilestanho) retidas na fibra foram, então, separadas e identificadas por cromatografia gasosa. Levando em consideração a fração das espécies de Sn (inorgânicas e orgânicas) que permaneceram no atomizador, após a volatilização das espécies organoestânicas de interesse, objetivou-se também determinar a concentração total de Sn, utilizando esta fração.

2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1. Especificação química

Conhecer a forma química de um elemento é extremamente necessária para compreender sua toxicidade, mobilidade, biotransformações, efeitos em organismos vivos, entre outros fatores [55, 56]. Essa diferenciação das formas químicas exatas de um elemento, ou seja, a especificação química, está se tornando de grande interesse em várias áreas da ciência.

A primeira definição de especificação química é de Golderg [57] que introduziu o termo para expressar o ciclo biogeoquímico de íons inorgânicos de baixas concentrações em águas do mar. A partir daí, especialistas, principalmente em estudos

de especiação em ambientes aquáticos, começaram a adotar o termo para expressar a determinação de diferentes formas físico-químicas de um elemento, tais como, a matéria particulada, as formas dissolvidas de espécies inorgânicas e os complexos orgânicos, a fração deste elemento adsorvida sobre uma variedade de partículas coloidais, entre outras.

Em 2000, a IUPAC para evitar a interpretação ambígua do termo definiu como sendo especiação química a distribuição de um elemento em suas espécies químicas definidas, isto é, a sua composição isotópica, o seu estado de oxidação ou eletrônico, e a natureza dos substituintes ligados covalentemente ou formando complexos [58]. Quando o estudo envolve a separação física e/ou química das espécies de um determinado elemento, o termo fracionamento deverá ser usado. Fracionamento foi definido como sendo o processo de classificação de um analito ou um grupo de analitos de uma certa amostra de acordo com as suas propriedades físicas (ex., solubilidade) ou químicas (ex., reatividade). Para o complexo metal-ácido húmico, por exemplo, é impossível determinar a espécie exata formada, uma vez que o ácido húmico não apresenta estrutura química definida. Para estas situações, segundo a IUPAC, a prática é identificar as classes da espécie química. Assim, o termo especiação química descrito aqui se refere à definição proposta pela IUPAC.

O objetivo da especiação química é avaliar qualitativamente e/ou quantitativamente as diferentes formas químicas de um elemento específico, uma vez que estas espécies apresentam níveis de toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade diferenciadas. Dentre as diferentes formas químicas, as espécies organometálicas vem sendo rotineiramente estudadas, tanto no desenvolvimento de metodologias analíticas quanto nos efeitos toxicológicos que esses compostos proporcionam ao meio ambiente e aos organismos vivos.

2.2.2. Compostos organometálicos nos estudos de especiação química

Os metais/semimetais/ametais podem ser encontrados na natureza na forma inorgânica ou ligados a compostos orgânicos. Compostos organometálicos são moléculas consistindo de uma cadeia orgânica com um ou mais metais/semimetais/ametais incorporados em sua estrutura. Como muitos compostos podem ser classificados como organometálicos, moléculas com baixa massa molar são geralmente classificadas como “espécies organometálicas” e moléculas de alta massa molar, apresentam outros nomes sugestivos, tais como metaloproteínas (metais incorporados em estruturas protéicas) [55,59]. Devido à ampla divulgação do termo “organometálico” na literatura, referindo-se a qualquer elemento, seja ele, um metal (alcalino, alcalino-terroso ou de transição), um semimetal (metalóide [60]) ou um ametal; neste trabalho de Tese, o termo “organometálico” foi aplicado às essas três classificações dos elementos químicos.

Em condições ambientais, as ligações carbono-metal de elementos químicos tais como Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se e Hg são estáveis [61]. Essas espécies podem ser encontradas naturalmente por meio de precursores inorgânicos utilizando metilação química ou biológica [62], ou podem ser produzidas em grande extensão pelas indústrias, e introduzidas no meio ambiente por meio de biocidas, aditivos de petróleo, entre outros [63].

A toxicidade das espécies depende de uma série de fatores, entre eles a via de exposição. Considerando as mesmas condições físicas e a mesma via de exposição, a toxicidade dos organometálicos em relação à forma livre do íon é complexa. Para alguns elementos, as espécies orgânicas são mais tóxicas em relação a sua forma inorgânica. Para outros ocorre o inverso, isto é, a forma inorgânica é a que apresenta maior nível de toxicidade. As espécies de Hg, por exemplo, frequentemente presentes no ambiente aquático, são o Hg⁰ (mercúrio elementar), o Hg²⁺ (íon mercúrico), o CH₃Hg⁺ (metilmercúrio) e o (CH₃)₂Hg (dimetilmercúrio) [64]. Todas as espécies de Hg

são tóxicas em solução, com exceção do Hg elementar que apresenta baixa toxicidade nesta via de exposição. Porém, as espécies orgânicas de mercúrio apresentam maior nível de toxicidade do que o Hg^{2+} , porque podem difundir-se rapidamente através de uma biomembrana e carregar o metal para dentro da célula [64]. Para o Sn, as espécies mais rotineiramente estudadas são os compostos de tributilestanho (Bu_3Sn^+) (e seus produtos de degradação, dibutilestanho - $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ e monobutilestanho - BuSn^{3+}) e o trifenilestanho (Ph_3Sn^+) [65]. A ordem de toxicidade para as espécies de Sn é: tri-organoestânicos > di-organoestânicos > mono-organoestânicos > Sn inorgânico. Assim, as espécies orgânicas são extremamente mais tóxicas do que as espécies inorgânicas. Ao contrário do Sn, as espécies de As mais tóxicas são as formas inorgânicas. Os compostos de As presentes no ambiente aquático são o arsenito - As(III) na forma de AsO_3^{3-} , o arsenato – As(V) na forma de AsO_4^{3-} , o ácido monometilarsônico (MMA), o ácido dimetilarsínico (DMA), a arsenobetaína, a arsenocolina, entre outros [66]. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas metiladas (MMA e DMA). Além disso, o As(III) é 60 vezes mais tóxico do que o As(V). Já a arsenocolina e a arsenobetaína são relativamente não tóxicas [67].

Nos últimos anos, dentro da classe dos compostos organometálicos, os organoestânicos se destacam devido a sua vasta aplicação e a toxicidade das espécies.

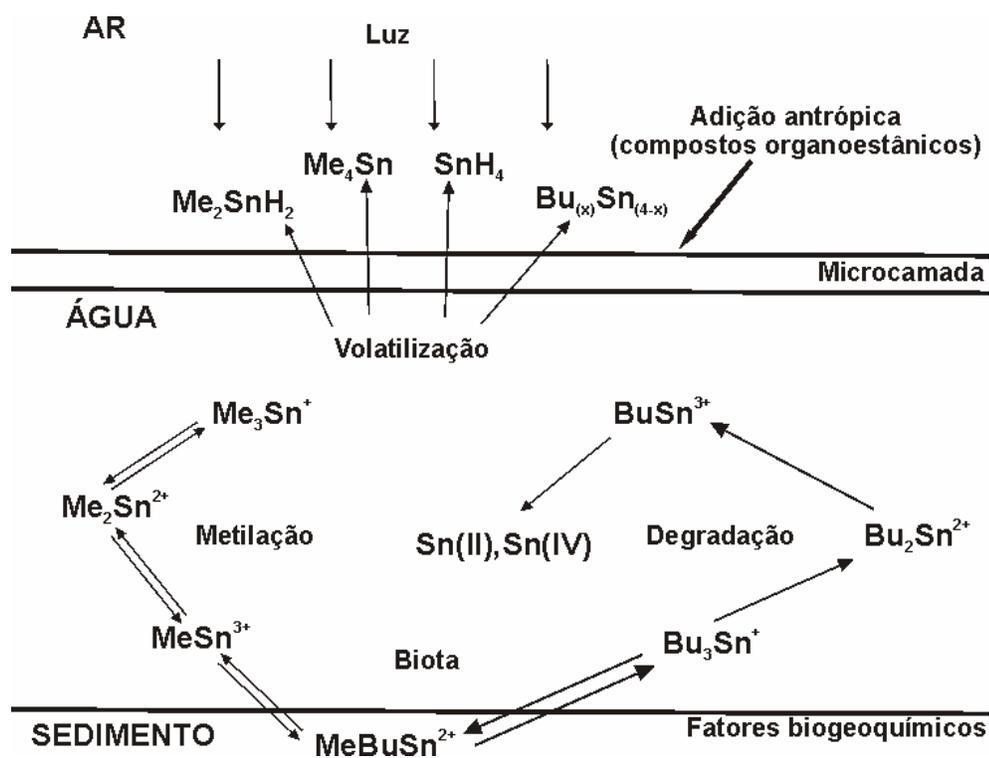
2.2.2.1. A química do Sn

O Sn constitui *ca.* 0,0035 % da crosta terrestre e pode compreender estados de oxidação di- e tetravalentes [44], sendo a principal fonte do metal o mineral cassiterita, SnO_2 [68]. Apesar do Sn ser considerado um metal pesado, a forma principal presente na natureza (SnO_2) é insolúvel no pH fisiológico e, em consequência, não tóxico [69].

Entre as aplicações do Sn, a principal delas é o estanhamento da folha de Flandres, utilizada em latas de conservas e bebidas. O estanhamento pode ser feito

com o metal líquido ou por meio eletroquímico, e fornece a folha de aço (mais barato que o Sn) um revestimento resistente à corrosão e atóxico. As outras aplicações importantes do metal são as soldas (ligas Sn-Pb), os bronzes (com Cu-Sn), o Sn para uso doméstico e decorativo (em geral com ca. 90 % de Sn) e outras ligas especiais [69].

Além da forma inorgânica, o Sn pode ser encontrado no meio ambiente como um composto organometálico, e seu ciclo biogeoquímico é complexo como pode ser observado na Figura 2-1.



Adaptado de Hill [62]

Figura 2-1. Ciclo biogeoquímico do Sn no meio ambiente.

Os compostos organoestânicos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações C-Sn e apresentam a fórmula geral $R_nSnX_{(4-n)}$, em que R é um grupo alquil ou aril, X é uma espécie aniônica, como cloreto, óxido, hidróxido ou outro grupo funcional, e n varia de 1 a 4 [65]. O número de ligações Sn-C tem um grande efeito sobre as propriedades desses compostos, permitindo uma série de aplicações. Os

compostos tetraorganoestânicos (R_4Sn), por exemplo, não possuem atividade biológica significativa, e sua maior aplicação comercial é como precursor para outros compostos organoestânicos. Já para a série em que $n=3$ ocorre atividade biológica máxima. A ordem de toxicidade, como já apresentado, para as espécies de Sn é: tri-organoestânicos > di-organoestânicos > mono-organoestânicos > Sn inorgânico. Devido à solubilidade lipídica, os compostos organoestânicos podem penetrar dentro de tecidos e do sistema nervoso central proporcionando alto fator de toxicidade para os organismos quando comparado ao Sn inorgânico [65].

Entre as diferentes formas orgânicas de Sn presente no ambiente aquático, os compostos metilados são produzidos naturalmente. As outras formas orgânicas estão presentes de forma antrópica, devido às aplicações em lavouras, como pesticidas, catalisadores em um número de processos industriais, estabilizadores de polímeros e preservativos de madeira [70]. O acúmulo desses compostos em solos pode afetar a atividade biológica, por meio de mudanças no comportamento de artrópodes terrestres e na microflora. Estes últimos são importantes para a decomposição do material orgânico e mineralização de nutrientes [65].

Além dessas aplicações, os compostos organoestânicos estão presentes no meio ambiente por meio da utilização em tintas anti-incrustantes, aplicadas nos cascos de navios para evitar que algas, mexilhões e outros organismos se agarrem às embarcações, e cujo princípio ativo é constituído pelas espécies organometálicas – tributilestanho e trifenilestanho. Um dos principais efeitos do uso de tais substâncias é o envenenamento do sistema biológico, principalmente de moluscos e ostras, originando mutações e condenando espécies à extinção.

Devido a sua alta toxicidade e a presença em altas concentrações dessas espécies (como por exemplo, o tributilestanho - Bu_3Sn^+) e dos seus produtos de degradação (dibutilestanho - Bu_2Sn^{2+} e monobutilestanho - $BuSn^{3+}$) no meio ambiente, elas vêm sendo amplamente investigadas [71].

2.2.3. Abordagem analítica nos estudos de especiação de organometálicos

Existem muitas técnicas analíticas aplicadas aos estudos de especiação de organometálicos, embora, raramente, uma completa distribuição das espécies é determinada. O preparo da amostra depende da técnica analítica disponível e da composição da amostra a ser analisada. Nos itens abaixo são identificadas, de maneira geral, as dificuldades associadas a esses estudos. O tratamento da amostra descrito está direcionado, principalmente, a técnicas espectroscópicas e cromatográficas.

2.2.3.1. Amostragem e estocagem

A amostragem e a estocagem de amostras são os primeiros passos do procedimento analítico que requerem uma atenção cuidadosa. Uma amostra representativa garante resultados confiáveis em que a integridade da amostra e o equilíbrio mantido entre as espécies são preservados. Alterações no estado de oxidação, mudanças induzidas pela atividade microbiológica e perdas por volatilização ou adsorção devem ser evitadas.

Os fatores críticos para manter a estabilidade das espécies são o potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, luminosidade e material do frasco em que a amostra está armazenada [72]. Não existe um procedimento universal nos estudos de especiação, e os primeiros passos dependerão das espécies de interesse. Em geral, para pequenos períodos de estocagem (até 24 h), refrigeração a 4 °C é o suficiente; as amostras que não podem ser analisadas dentro de um dia, devem ser estabilizadas e preservadas [55]. No entanto, preservar a amostra não é uma tarefa fácil quando se trata de estudos de especiação química. As espécies de mercúrio em solução, por exemplo, são fotossensíveis em baixas concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ou ng kg^{-1}) e não podem

ser armazenadas por longos períodos. Além disso, essas espécies podem permear por alguns tipos de frascos poliméricos [72]. Para estocagens de amostra por longos períodos (> que um mês), a refrigeração a -20 °C é recomendada.

2.2.3.2. Tratamento da amostra

Visando a determinação de organometálicos, essa etapa do procedimento analítico compreende a solubilização, derivação (se necessário) e a extração e/ou preconcentração das espécies.

2.2.3.2.1 Solubilização

O modo convencional de remover as espécies de interesse de uma matriz sólida (ambiental ou biológica) usa misturas de reagentes ácidos ou básicos e solventes orgânicos compatíveis com as propriedades das espécies.

Para espécies de interesse que não participam de processos geológicos/mineralógicos, isto é, não estão integrados dentro da matriz de solo/sedimento e apenas adsorvidos sobre a superfície das partículas, ou não estão intimamente ligados à estrutura da matriz biológica, a solubilização das espécies pode ser alcançada por meio da lixiviação com solventes miscíveis em água, tais como metanol, ou por meio da utilização de ácidos (acético, clorídrico, sulfúrico e nítrico) e bases. Entretanto, em muitas situações, esse processo vem acompanhado por uma agitação ou sonicação rigorosa, que requer longos períodos de homogeneização da amostra com o reagente utilizado. Zabaljauregui *et al.* [73] desenvolveram um método para a determinação de espécies de Hg e Sn em matrizes biológicas utilizando a energia ultrassônica para a lixiviação das espécies. Um tempo de 1 h foi proposto empregando KOH em metanol como reagente. Porém, o longo tempo de extração foi

compensado pela quantidade de frascos inseridos no banho de ultrassom. Segundo os autores, foi possível sonicar simultaneamente 24 amostras em uma única etapa. LDs da ordem de ng g^{-1} foram obtidos por GC-MIP-AES. Arambarri *et al.* [74] também utilizaram um procedimento de 1 h em banho de ultrassom com a mistura HCl 20 % - metanol (1:1, v/v) para a extração de butilestanhos de amostras de sedimento. As espécies foram determinadas por GC-FID, utilizando o tetraetilborato de sódio como reagente reacional e extração por HS-SPME. A calibração foi realizada por meio da adição de analito.

Visando diminuir o tempo de preparo de amostra, a extração assistida por micro-ondas vem ganhando espaço. O primeiro relato da aplicação dessa tecnologia em estudos de especiação de organometálicos foi realizado por Donard *et al.* [75]. Os autores lixiviaram quantitativamente espécies de butil- e fenilestanhos em amostras de sedimento, utilizando ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (em metanol) durante apenas 3 min de extração. Atualmente, esse processo de solubilização/lixiviação vem sendo aplicado a vários analitos em diferentes matrizes enfocando estudos de especiação. Reyes *et al.* [76] determinaram espécies de mercúrio em amostras biológicas utilizando a extração por micro-ondas com HCl 5 mol L^{-1} e NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ durante 10 min. Os autores também indicaram interconversão mínima entre Hg^{2+} e CH_3Hg^+ durante ou após a extração.

Quando as espécies de interesse estão integradas dentro da matriz, como geralmente ocorre com material biológico, é necessária uma solubilização completa da amostra. Devido a esse rigoroso processo, preservar as espécies torna-se uma tarefa mais difícil. Nestas situações, a extração assistida por micro-ondas também pode ser usada em combinação com vários solventes para solubilizar completamente a matriz e liberar as espécies de interesse. A hidrólise alcalina com hidróxido de tetrametilamônio é frequentemente utilizada para solubilizar tecidos biológicos na análise de várias espécies, incluindo compostos organometálicos. Pacheco-Arjona *et al.* [77] extraíram espécies de Sn e Hg de matriz biológica utilizando radiação micro-ondas focalizada e empregando a técnica de diluição isotópica específica para a espécie, a fim de quantificar e avaliar a influência da extração. Para o MRC BCR-710 (tecido de ostra)

utilizando hidróxido de tetrametilamônio como solução extratora a 70 °C, e apenas 4 min de extração, recuperações em torno de 100 % foram observadas empregando SPME-GC-MS. Além disso, nenhuma conversão ou decomposição das espécies foi notada nos experimentos.

Yan *et al.* [78] determinaram espécies orgânicas e inorgânicas de Pb e Hg em amostras biológicas por GC-ICP-MS utilizando a termodifusão como interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro. As amostras foram totalmente digeridas utilizando hidróxido de tetrametilamônio 25 % a 45 °C (em banho de água) durante 2 h. LDs da ordem de pg g⁻¹ foram encontrados.

2.2.3.2.2 Derivação

Dependendo da técnica de extração disponível e, principalmente, da técnica a ser utilizada para separação e detecção, não é possível determinar as espécies diretamente na sua forma nativa e, assim, é necessário convertê-las em novas espécies. O processo de converter analitos em compostos com propriedades analíticas mensuráveis a uma determinada técnica analítica é geralmente chamado de derivação [55].

Uma técnica analítica que utiliza frequentemente esse processo é a cromatografia gasosa (CG). Em muitas situações, a determinação de espécies organometálicas por CG exige a derivação desses compostos para torná-los volatilizáveis e termicamente estáveis, uma vez que eles são encontrados, após a solubilização das amostras, no estado ionizado (polar) ou apresentam baixa volatilidade. Para esta tarefa, uma reação com um doador de um grupo orgânico funcional, tais como etil e propil são comumente empregados.

Há uma década, as técnicas de derivação tradicionais envolvidas na determinação de compostos organometálicos/organometalóides eram baseadas

principalmente, na reação de Grignard [79,80]. Apesar da disponibilidade comercial, as reações envolvendo esses reagentes consomem longos tempos de preparo de amostra, considerados laboriosos, sendo as espécies de interesse extraídas, primeiramente, em um solvente polar, e, então secas antes da derivação. Além disso, antes da realização da análise é necessária a remoção do excesso de reagente [81]. Essa grande manipulação da amostra pode conduzir a vários erros analíticos.

Em contrapartida, a utilização de borohidretos, tal como o borohidreto de sódio tornou-se popular como um reagente de derivação devido a sua simplicidade de manipulação. Porém, a determinação dos compostos derivados está sujeita a interferências em matrizes complexas, tais como sedimentos, e a limpeza da amostra torna-se indispensável [81,82]. Cai *et al.* [82] observaram que a pressão aumenta drasticamente durante a reação, e devido as fortes interferências causadas pela formação de espumas durante a reação, ocorre a supressão do sinal analítico das espécies, o que força a diminuir o volume de amostra comprometendo, em várias situações, o limite de detecção da técnica utilizada. Outra limitação no uso do borohidreto é a formação de compostos organometálicos instáveis, tais como espécies de Pb e Hg, que estão propensas a reações de dismutação [81]. No entanto, o baixo tempo de extração aumenta a frequência analítica. Quando sistemas de purga são utilizados, o tempo de purga e reação, no método de geração de hidretos é *ca.* 4 min, enquanto, o método de derivação por etilação requer um tempo de purga e reação maior no reator (*ca.* 23 min) [81].

Alternativamente aos compostos formadores de hidretos, os tetraalquilboratos ganharam espaço na determinação de espécies organometálicas, principalmente, quando utilizadas em conjunto com a SPME. Uma das vantagens é a realização da reação em solução aquosa, em que a derivação e a extração ocorrem consecutivamente, no mesmo frasco reacional. Isto reduz o tempo de análise e minimiza o uso de solventes orgânicos, que é uma das principais limitações em reações de Grignard. Em comparação com a geração de hidretos, os compostos organoestânicos etilados, por exemplo, são termicamente mais estáveis do que os respectivos compostos de hidretos, de acordo com estudos de precisão [81].

Entre os compostos tetraalquilboratos, o tetraetilborato de sódio (NaBEt_4) é o mais utilizado. O NaBEt_4 foi introduzido primeiramente por Rapsomanikis *et al.* [83] para a derivação de espécies organometálicas de Pb e até a presente data, é utilizado com sucesso na determinação de espécies organometálicas [84,85]. Porém, as soluções de NaBEt_4 não são estáveis, e devem ser preparadas e armazenadas por apenas algumas horas, em temperaturas controladas. Outra limitação desse reagente é a determinação de espécies contendo o radical etil, tais como etilchumbo e etilmercúrio, as quais não podem ser distinguidas das suas respectivas espécies inorgânicas após a derivação.

Dentro da classe dos tetraalquilboratos, outros reagentes foram propostos pela literatura a fim de resolver a distinção entre as diferentes espécies presentes na amostra. Entre eles, pode-se citar o tetrapropilborato de sódio (NaBPr_4) e o tetrafenilborato de sódio (NaBPh_4), ambos disponíveis comercialmente [1], embora, exista muita dificuldade para a importação dos compostos alquilboratos para o Brasil.

Grinberg *et al.* [1] reportaram que as reações com o NaBPr_4 e o NaBPh_4 são mais robustas em relação a parâmetros analíticos, como pH do meio reacional e tempo de estabilidade, do que soluções de NaBEt_4 . Além disso, os mesmos autores [1] observaram que as reações com NaBPr_4 são mais sensíveis e rápidas, do que as reações com NaBPh_4 , devido à maior volatilidade das espécies propiladas. Em comparação com o NaBEt_4 , a etapa de extração das espécies derivadas utilizando SPME é extremamente rápida (20 s), quando comparada a fenilação, na qual o tempo de equilíbrio entre as fases é longo (ca. 30 min), e a extração das espécies feniladas utilizando a fibra de SPME é lenta (10 min). Para o reagente NaBPr_4 , a extração dura ca. 40 s após a exposição da fibra [1]. O tempo de extração total reflete o tempo de derivação das espécies, seu transporte da fase líquida para o *headspace* e a extração na fibra.

2.2.3.2.3 Extração e preconcentração

Essa etapa é geralmente necessária nos estudos de especiação química para isolar/separar as espécies de interesse da matriz, como meio de diminuir as interferências, e preconcentrar os compostos na solução final a ser analisada, para melhorar a sensibilidade e alcançar os limites de detecção buscados.

Dentre as técnicas normalmente utilizadas para a extração e a preconcentração de compostos organometálicos visando a separação por técnicas cromatográficas, destaca-se a extração líquido-líquido, a extração com fluido supercrítico, a extração em fase sólida, a microextração em fase sólida e técnicas por *headspace* [61].

Extrações líquido-líquido apresentam dificuldades práticas, tais como separar as fases orgânica e aquosa, especialmente quando a amostra é rica em matéria orgânica, pois os compostos coextraídos resultam na formação de uma emulsão entre as duas fases [2]; requer o uso de solventes tóxicos; e sua automação é problemática. A extração em fase sólida é muito utilizada por apresentar praticidade. No entanto, também requer o uso de solventes, referente à necessidade de uma etapa de dessorção para a eluição do analito aprisionado no cartucho. Além disso, poucas matrizes podem ser injetadas no cromatógrafo a gás, devido à presença de impurezas, tais como particulados não voláteis, termodegradáveis, água em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas, entre outros [86].

A fim de contribuir para as limitações reportadas acima, algumas técnicas surgiram para viabilizar um método adequado de preparo de amostra, sobretudo quando é utilizada a cromatografia gasosa. A análise por *headspace* (estático e dinâmico) e a microextração em fase sólida criam o elo entre a matriz química e o instrumental analítico, oferecendo uma estratégia interessante para a extração de muitos compostos, inclusive espécies organometálicas, em diversas matrizes.

A) *Headspace* estático e dinâmico

Dois tipos de técnicas de amostragem por *headspace* estão disponíveis: a análise dinâmica de *headspace* (conhecida também como análise por *purge-and-trap*) e a análise estática de *headspace*. O procedimento da análise por *headspace* estático é realizado da seguinte forma: um líquido ou sólido é colocado dentro de um frasco selado; o frasco é aquecido até o equilíbrio dinâmico entre a amostra e a fase gasosa; por fim, o volume do gás do *headspace* é amostrado e injetado no cromatógrafo para a análise [87]. Na análise de *headspace* dinâmico, um fluxo controlado de gás passa através da amostra colocada em uma câmara. Em seguida, os compostos voláteis são arrastados e transportados para dentro de um dispositivo aprisionador (coluna contendo um sorvente, tais como Tenex[®], Chromosorb[®], Porapak[®], Amberlite[®] e resinas XAD), onde são concentrados. Um ciclo de dessorção térmica é aplicado no sorvente e um fluxo de gás transporta os compostos para o cromatógrafo [88].

Devido ao fato de uma quantidade maior da espécie de interesse ser extraída, transferida, armazenada e analisada em uma única etapa, limites de detecção mais baixos são reportados para a análise por *headspace* dinâmico quando comparado com a análise por *headspace* estático. A baixa detectabilidade para a análise por *headspace* estático pode ser melhorada por meio do efeito *salting-out*, controle do pH ou o aumento da temperatura de equilíbrio durante o aquecimento da amostra [88]. Além disso, o procedimento por *headspace* estático também pode ser facilmente automatizado.

Para a extração de compostos organometálicos a literatura reporta apenas a utilização por *headspace* dinâmico pelas razões já mencionadas. Campillo *et al.* [89] determinaram seis compostos de organoestanho derivados com NaBEt₄, incluindo metil-, butil- e fenilestanhos, em águas e sedimentos marinhos utilizando o sistema *purge-and-trap* e a cromatografia capilar gasosa com detecção por emissão atômica. LDs da ordem de ng L⁻¹ foram encontrados.

Nas últimas décadas, a análise por *headspace* dinâmico vem sendo substituída pela microextração em fase sólida como é observado em trabalhos recentes da literatura [90,91]. A maior utilização da microextração em fase sólida em relação à análise por *headspace* é devido as diferentes propriedades químicas das fibras e, conseqüentemente, a seletividade reportada na extração. No entanto, segundo a literatura [92], a microextração em fase sólida e o *headspace* dinâmico são técnicas complementares quando se trata de espécies voláteis/semivoláteis em diferentes concentrações.

B) Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida foi desenvolvida por Pawliszyn [93] em 1989 e aplicada a diversos analitos voláteis e semivoláteis. A SPME apresenta vantagens como rapidez, simplicidade, custo relativamente baixo, fácil automação, facilidade de amostragem em campo e elimina uma das grandes desvantagens da SPE que é o uso de solventes orgânicos para a dessorção [94].

Devido a essas facilidades, a SPME se firmou como uma das mais populares e poderosas técnicas de preparo de amostras para o isolamento e a concentração de substâncias em análises químicas ambientais, clínico-farmacêuticas e biológicas [90, 95], fornecendo análise qualitativa e quantitativa, especialmente como uma alternativa para os métodos de análise por *headspace* dinâmico [91].

A SPME baseia-se na sorção dos analitos em uma fibra de sílica fundida revestida com uma camada sorvente. O Quadro 2-1 apresenta diferentes revestimentos disponíveis comercialmente, e o Quadro 2-2 apresenta alguns parâmetros dessas fibras [96].

Quadro 2-1. Fibras disponíveis comercialmente

Revestimento da fibra	Temperatura máxima (°C)	Polaridade	Aplicação sugerida
PDMS 7, 30 e 100 µm	340, 280 e 280	Apolar	Compostos apolares. É possível usar com polares
PDMS 65 µm / DVB	270	Bipolar	Voláteis e não voláteis de baixa a alta polaridade
Carboxen 75 µm / PDMS	340	Bipolar	Voláteis
Poliacrilato 85 µm	320	Polar	Compostos de média a alta polaridade
Carbowax 65 µm / DVB	260	Polar	
PDMS 60 µm / DVB*	270	Polar	
Carbowax 50 µm / Resina*	240	Polar	

* Aplicação em HPLC, do inglês, *high performance liquid chromatography*

PDMS = do inglês, *polydimethylsiloxane* (polidimetilsiloxano)

DVB = do inglês, *divinylbenzene* (divinilbenzeno)

Quadro 2-2. Volume de fase de fibras disponíveis comercialmente

Revestimento da fibra	Diâmetro de sílica fundida (mm)	Volume de sílica (mm ³)	Diâmetro total (mm)	Volume de fase (mm ³)
PDMS 7 µm	0,110	0,095	0,124	0,026
PDMS 30 µm	0,110	0,095	0,170	0,132
PDMS 100 µm	0,110	0,095	0,300	0,612
PDMS 65 µm / DVB	0,110	0,095	0,240	0,357
Carboxen 75 µm / PDMS	0,110	0,095	0,260	0,436
Poliacrilato 85 µm	0,110	0,095	0,280	0,521
Carbowax 65 µm / DVB	0,110	0,095	0,240	0,357
PDMS 60 µm / DVB*	0,160	0,201	0,280	0,415
Carbowax 50 µm / Resina*	0,160	0,201	0,260	0,330

* Fibras aplicadas em SPME/HPLC

As propriedades das fibras mais utilizadas em SPME contendo fases heterogêneas podem ser observadas no Quadro 2-3 [96]. O revestimento DVB é, principalmente, mesoporoso, com alguns macro- e microporos. A fração de microporos presente no DVB é menor em relação aos microporos presente no Carboxen, o qual apresenta uma distribuição de porosidade quase uniforme para as faixas consideradas.

Quadro 2-3. Propriedades de fibras heterogêneas

Revestimento da fibra	Área de superfície (m ² g ⁻¹)	Porosidade* (mL g ⁻¹)				Tamanho de partícula (µm)
		Macro	Meso	Micro	Total	
PDMS/DVB	750	0,58	0,85	0,11	1,54	-
Carboxen/PDMS	715	0,23	0,26	0,29	0,78	1-5

*Macroporo > 250 Å, mesoporo: 20-500 Å e microporo: 2-20 Å.

Dois modos de execução básicos podem ser utilizados em SPME: a extração direta e a extração por meio do *headspace* [93]. Na extração direta, a fibra é introduzida diretamente na amostra. A agitação da solução se faz necessária para aumentar a taxa de transferência dos analitos da solução para a fibra. No modo *headspace*, a fibra é exposta ao vapor em equilíbrio com a amostra confinada (*headspace*) em um frasco adequado, e analitos voláteis são transportados através do *headspace* até a fibra. Posteriormente, os analitos sorvidos podem ser dessorvidos termicamente, separados e detectados por cromatografia gasosa, ou dessorvidos com uma solução apropriada, para a determinação por cromatografia líquida.

A microextração em fase sólida vem sendo rotineiramente aplicada à extração de compostos organometálicos em amostras ambientais [95]. Espécies organometálicas voláteis podem ser extraídas através da SPME por meio do *headspace* da amostra ou fase líquida, diretamente ou após derivação. A técnica analítica mais utilizada para a determinação de compostos voláteis é a cromatografia gasosa. Espécies não-voláteis podem ser extraídas por meio da fase líquida da amostra e separadas por cromatografia líquida ou eletroforese capilar.

Atualmente, a maioria das aplicações com SPME e a determinação de espécies organometálicas, envolve a etilação das espécies de interesse, seguido pela extração utilizando HS-SPME e separação cromatográfica gasosa. Essa ampla aplicação é devido aos vários detectores disponíveis para CG, seletivos ou não, que são utilizados para a detecção dessas espécies: ionização em chama, espectrômetro de massas, emissão atômica, entre outros. Além disso, outros fatores também contribuem para a perfeita harmonia entre SPME e CG: as pequenas dimensões dos dispositivos, a simplicidade da metodologia, a velocidade do procedimento de extração, a detectabilidade de alguns sistemas de detecção disponíveis e o longo tempo de vida atribuído aos acessórios utilizados em CG.

Dentre os trabalhos reportados pela literatura, a amostra está, geralmente, na forma líquida, em uma matriz relativamente limpa. Centineo *et al.* [97] determinaram diferentes compostos organometálicos de Hg (mercúrio inorgânico e metilmercúrio), Pb

(trimetilchumbo e trietilchumbo) e Sn (monobutil-, dibutil- e tributilestanho) em amostras de águas, utilizando o reagente NaBEt₄ e a determinação simultânea das espécies por HS-SPME e GC-MS. Vários parâmetros analíticos foram avaliados e observaram-se LDs da ordem de ng L⁻¹.

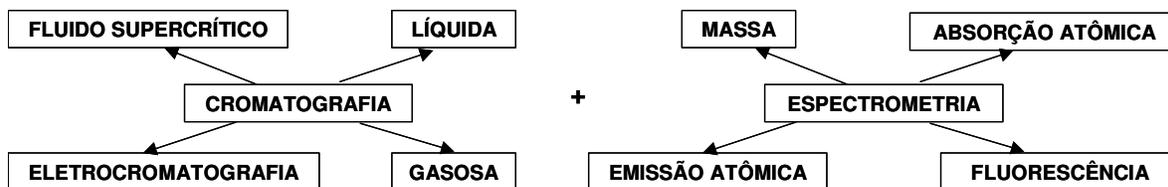
O procedimento convencional em *headspace* é aplicável sem maiores problemas a amostras diluídas ou de baixa viscosidade, obtendo boa eficiência na extração, o que não ocorre para amostras de matrizes mais complexas. São reportadas algumas limitações na determinação de analitos voláteis e semivoláteis em amostras de sangue, polpas de frutas, rejeitos industriais, produtos cosméticos e farmacêuticos, e em amostras sólidas em geral, quando a agitação da amostra é pouco eficiente.

Um dispositivo que proporciona a utilização da técnica de SPME a amostras mais complexas, emprega um fluxo suave e controlado de um gás inerte que auxilia a transferência de massa da amostra para o *headspace* [98]. A fibra de SPME é então exposta à corrente de gás enriquecida de analitos para a extração das espécies. Este tipo de dispositivo, bem como a análise dinâmica por *headspace*, tem a vantagem de não requerer o equilíbrio entre a matriz e a fase condensada, embora, em muitas situações, é possível trabalhar fora do equilíbrio, utilizando o método de extração por HS-SPME [93].

2.2.3.2.4 Separação e detecção

Atualmente, as técnicas hífenadas representam grande parte dos desenvolvimentos nos estudos de especiação química. Uma variedade de técnicas de separação, incluindo a cromatografia gasosa e a líquida, a eletroforese capilar e a cromatografia do fluido supercrítico, são acopladas a espectroscopia atômica e a espectrometria de massas, devido à alta seletividade e sensibilidade adquirida com esses sistemas. Em amostras ambientais, por exemplo, a concentração das espécies presentes está na faixa de µg L⁻¹ ou ng L⁻¹, e o acoplamento dessas técnicas oferece a

determinação de várias espécies. Alguns exemplos desses acoplamentos podem ser visualizados na Figura 2-2.



Adaptado de Fytianos [99]

Figura 2-2. Técnicas analíticas seletivas utilizadas nos estudos de especiação química.

Entre as técnicas de separação, a cromatografia líquida é a mais popular, pois várias resinas podem ser utilizadas como fase estacionária, tais como, resinas de troca-iônica (catiônica e aniônica), fase reversa e exclusão por tamanho. Dessa forma, a técnica é aplicável a uma grande variedade de espécies inorgânicas (cátions, ânions e complexos metálicos) e compostos organometálicos. A cromatografia líquida na análise de especiação está geralmente acoplada com sistemas de detecção como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de emissão e fluorescência atômica (AES e AFS), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), entre outras [99]. Entre os detectores, o ICP-MS apresenta a vantagem de ser multielementar e extremamente sensível.

A utilização da cromatografia gasosa tem ocorrido, especialmente, na determinação de espécies organometálicas, em que envolve uma reação de derivação para a formação de compostos voláteis. Entre os detectores acoplados a CG nos estudos de especiação química, cita-se o espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-AES), o espectrômetro de massas, o ICP-MS, entre outros [72]. Já o desenvolvimento da eletroforese capilar (EC) nos estudos de especiação química é mais recente do que a cromatografia líquida ou a gasosa. A eletroforese capilar tem a vantagem de permitir uma separação mais rápida das

espécies baseada na carga e no tamanho. Entre os detectores acoplados a EC estão o ICP-MS, AFS e AAS [100].

A GF AAS também pode oferecer uma estratégia interessante nos estudos de especiação química envolvendo ou não técnicas de separação.

2.2.4. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) foi proposta pelo russo Boris L' Vov no final da década de 50, que introduziu o forno de grafite como dispositivo atomizador [101]. Desde a sua proposta inicial, esta técnica instrumental sofreu vários aprimoramentos, incluindo acessórios, atualmente indispensáveis, que fizeram da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite uma técnica atrativa de análise.

Entre as mudanças que ocorreram em sua instrumentação analítica, por meio de avanços tecnológicos, podem-se citar [101,102]: automação do processo de introdução da amostra; detectores com resposta rápida para registro dos sinais transientes; sistema de aquisição de dados, que permitiu a obtenção do registro dos sinais de absorbância em tempo real; sinais de absorbância registrados em área, que minimizou os efeitos das variações cinéticas do processo de atomização; sistemas de correção de fundo baseados no efeito Zeeman, que possibilitou melhor caracterização e distinção do sinal analítico em relação ao sinal de fundo; utilização de modificador químico, que aumentou a eficiência do tratamento térmico durante a pirólise; interrupção do fluxo de gás durante a atomização, que aumentou o tempo de residência da nuvem atômica na zona de observação; condições de STPF (do inglês, *Stabilized Temperature Platform Furnace*), com a utilização de tubos de grafite com plataforma recoberta com grafite pirolítico, que reduziram perdas por difusão através da parede do atomizador; e o

aquecimento transversal do tubo que estabeleceu um ambiente isotérmico durante a atomização.

A GF AAS é amplamente utilizada na determinação de elementos em baixas concentrações nas mais variadas matrizes, com limites de detecção para a maioria dos elementos na faixa de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ [103]. Um dos atrativos da técnica é o pequeno volume de amostra (5 a $100 \mu\text{L}$), e a possibilidade da análise direta de amostra sólida ou em suspensão. Entre as limitações podem-se citar a baixa frequência analítica devido aos longos programas de aquecimento (1 a 3 min), e o alto custo dos materiais de consumo, como os tubos de grafite e os reagentes de alto grau de pureza.

Apesar dessas limitações, o tratamento da amostra durante o programa de aquecimento fez da GF AAS uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de vários analitos na faixa de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$. A literatura reporta alguns métodos enfocando a determinação de espécies organometálicas, utilizando a detecção por GF AAS.

Arambarri *et al.* [104] desenvolveram um procedimento para a determinação das formas orgânicas de Sn em sedimento. As espécies foram extraídas utilizando duas etapas: na primeira, a extração foi realizada com ácido acético diluído (1:3 v/v, ácido – água) e, na segunda, com hexano. Em ambas as etapas a amostra foi sonicada. O extrato foi centrifugado e as espécies de Sn extraídas foram determinadas utilizando a GF AAS, a calibração por adição de analito e o paládio como modificador químico. Aproximadamente 82 % de Sn orgânico presente no MRC PACS-2 foi extraído. O LD calculado foi de $0,08 \mu\text{g g}^{-1}$, e o desvio padrão relativo foi *ca.* 4 %.

Li *et al.* [105] investigaram a interação entre as espécies de Hg(II), metilmercúrio (MeHg^+), etilmercúrio (EtHg^+) e fenilmercúrio (PhHg^+) com DNA utilizando a eletroforese capilar com detecção on-line por ETAAS. As espécies livres de mercúrio foram bem resolvidas em relação aos seus respectivos adutos de DNA.

Além das aplicações abordadas, a GF AAS pode oferecer uma estratégia interessante para a extração de diferentes analitos, principalmente espécies voláteis e

semivoláteis, utilizando a rampa de aquecimento do forno de grafite que oferece um controle eficiente de temperatura, conceitos da análise dinâmica por *headspace* e a SPME, os quais são tópicos deste trabalho de Tese.

2.3. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1. Instrumentação

Os seguintes equipamentos e acessórios foram utilizados:

- Agitador magnético digital Termolyne (Dubuque, EUA);
- Balança analítica Sartorius, modelo BL 210S (Goettingen, Alemanha);
- Banho de ultrassom Branson, modelo 2510, frequência de 40 kHz (Markham, Canadá);
- Banho de circulação termostaticado (Cole-Parmer Instrument CO, Vernon Hills, EUA);
- Centrífuga Nova Técnica, modelo NT-811 (Piracicaba, Brasil);
- Cromatógrafo a gás com detector por captura de elétrons AutoSystemXL (GC-ECD, do inglês, *gas chromatography-electron capture detector*) da marca PerkinElmer (Norwalk, EUA), preenchido com uma coluna HP-1MS (Agilent, Wilmington, EUA) com dimensões de 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm;
- Cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama AutoSystemXL (GC-FID, do inglês, *gas chromatography-flame ionization detector*) da marca PerkinElmer (Norwalk, EUA), preenchido com uma coluna HP-5 (Agilent, Wilmington, EUA) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm;
- Cromatógrafo a gás com detector espectrométrico de massas quadrupolo (GC-MS, do inglês, *gas chromatography-mass spectrometer detector*) da marca Shimadzu (Kyoto, Japão) modelo QP5000, preenchido com uma coluna HP-5MS (Supelco, Bellefonte, EUA) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm;
- Desionizador de água Millipore, modelo Milli Q-Plus (Bedford, EUA);
- Destilador subebulição Marconi, modelo MA 075 (Piracicaba, Brasil);
- Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) PerkinElmer (Shelton, EUA), modelo AAnalyst 600, com tubo de grafite aquecido transversalmente, equipado com corretor Zeeman longitudinal e amostrador automático, modelo AS-800;
- Fibras para SPME (Supelco, Bellefonte, EUA): PDMS (do inglês, *polydimethylsiloxane*) 100 µm, PDMS 7 µm, PDMS 65 µm / DVB (do inglês, *polydimethylsiloxane-divinylbenzene*), Carboxen 75 µm / PDMS e poliacrilato 85 µm;

- Lâmpada de EDL (do inglês, *electrodeless discharge lamp*) para Sn (286,3 nm; 0,7 nm-fenda e 300 mA), PerkinElmer (Shelton, EUA);
- Potenciômetro Digimed, modelo DM20 (São Paulo, Brasil);
- Suporte para fibra de SPME (*holder*) Supelco (Bellefonte, EUA);
- Tubos de grafite de aberturas mais restritas nas extremidades (*end-capped*), com plataforma integrada revestida com grafite pirolítico, da marca PerkinElmer (Shelton, EUA).

Os cromatógrafos a gás possuíam injetores *split/splitless*, operado no modo sem divisão, com *liner* apropriado para a introdução de fibras de SPME.

2.3.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados estão listados a seguir:

- Acetato de sódio, Ecibra (Santo Amaro, Brasil);
- Ácido acético glacial, J.T. Baker (Xalostoc, México);
- Ácido nítrico 65 %, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Butiltricloroestanho 95 %, Aldrich (Steinheim, Alemanha);
- Dibutildicloroestanho 96 %, Aldrich (Steinheim, Alemanha);
- Metanol, J.T. Baker (Phillipsburg, EUA);
- Solução padrão de Sn 1,000 mg g⁻¹, Tec-Lab (Jundiaí, Brasil);
- Tetraetilborato de sódio 97 %, NaBEt₄, Alfa Aesar (Ward Hill, EUA);
- Tributilcloroestanho 96 %, Aldrich (Steinheim, Alemanha).

O argônio (Air Liquide, Campinas, Brasil) utilizado no GF AAS era de grau analítico com pureza de 99,999 %. Os gases He e N₂ (White Martins, Campinas, Brasil), utilizados no GC-ECD e no GC-MS, eram de grau analítico com pureza de 99,999 %. Os gases utilizados no GC-FID também eram de grau analítico com pureza de 99,995 % para H₂ e He (White Martins, Campinas, Brasil) e 99,999 % para ar sintético (White Martins, Campinas, Brasil).

As extrações por *headspace* e SPME (HS-SPME, *headspace-solid phase microextraction*) foram realizadas em frascos de vidro de 16 mL, equipados com septo de politetrafluoroetileno (PTFE) / silicone Pierce (Rockford, EUA).

As soluções de NaBEt_4 foram preparadas, diariamente, a cada 6 h em água desionizada e estocadas a 4-5 °C entre as corridas cromatográficas. Soluções intermediárias dos padrões dos organometálicos, com concentração de 1000 mg L⁻¹, foram preparadas em metanol a partir da solução padrão das espécies, cuja concentração era 1,7 g mL⁻¹ para butiltricloroestanho e 1,2 g mL⁻¹ para tributilcloroestanho. A solução de dibutildicloroestanho, com concentração de 1000 mg L⁻¹, foi preparada pesando-se ca. 0,0100 g e dissolvendo-a em metanol. As soluções padrão dos organoestânicos butiltricloroestanho e tributilcloroestanho, ambos de estado físico líquido, foram mantidos à -18 °C. O dibutildicloroestanho (estado físico sólido) foi mantido em dessecador. As soluções intermediárias de 1000 mg L⁻¹ foram estocadas à -18 °C, por no máximo, seis meses. As soluções de trabalho dessas espécies foram preparadas no mesmo dia do uso. As concentrações dessas soluções e o meio de preparo estão descritos no decorrer do trabalho.

As vidrarias empregadas foram lavadas com detergente comercial, enxaguadas com água desionizada e, em seguida, deixadas em repouso durante 24 h em uma solução de HNO_3 10 % (v/v) para descontaminação. Posteriormente, foram novamente enxaguadas com água desionizada.

2.3.3. Avaliação das condições cromatográficas de análise para a separação dos organoestânicos

Os parâmetros instrumentais do cromatógrafo a gás foram otimizados, visando obter as melhores condições para a separação e a identificação das espécies organoestânicas retidas na fibra, após a retenção dessas espécies pelo acoplamento

proposto SPME-GF AAS. Primeiramente, dois detectores do CG foram avaliados: o ECD e o FID.

2.3.3.1. Avaliação do detector por captura de elétrons (ECD)

Para o estudo do GC-ECD, soluções padrão dos organoestânicos foram conduzidas ao procedimento de extração por HS-SPME. Para este procedimento, foram adicionados 4,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0 em frascos de vidro de 16 mL, seguidos pela adição de 10 µL de solução de tributilcloroestanho 1000 mg L⁻¹ (concentração final de tributilcloroestanho no frasco = 2 mg L⁻¹). Em seguida, foram adicionados 0,5 mL de NaBEt₄ 0,5 % (m/v), para a etilação das espécies. O frasco de reação foi imediatamente selado, e a mistura foi conduzida à agitação por 2000 rpm à temperatura ambiente. A fase de equilíbrio entre o *headspace* e a fase líquida da solução foi fixada em 15 min. Posteriormente, a fibra PDMS 100 µm foi exposta ao *headspace* do frasco durante 15 min. A fibra de SPME foi posicionada no *headspace* sempre na mesma altura. Após a extração das espécies, a fibra foi inserida no injetor do GC-ECD para a dessorção. A fibra de SPME permaneceu no injetor por 15 min. Modificações no tempo de equilíbrio entre as fases, no tempo de exposição da fibra, na concentração das soluções padrão utilizadas, bem como na temperatura de equilíbrio e extração, também foram realizados, e estão descritos no decorrer do trabalho.

No GC-ECD, a programação do forno foi fixada da seguinte forma: 1 min a 80 °C, 20 °C min⁻¹ de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C. As temperaturas do injetor e detector foram fixadas em 280 °C e 320 °C, respectivamente. A vazão de He (gás de arraste) foi de 1,3 mL min⁻¹ e a vazão do N₂ (gás auxiliar) foi de 40 mL min⁻¹. O tempo de corrida, utilizando esta programação de temperatura do forno, foi de 12 min.

A fim de identificar os sinais analíticos das espécies de interesse foram realizados experimentos na ausência dessas espécies. Esses procedimentos foram

chamados de “brancos da extração”, e foram realizados da seguinte forma: adicionaram-se 4,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0 em frascos de vidro de 16 mL, seguidos pela adição de 0,5 mL de NaBEt₄ 0,5 % (m/v). O frasco de reação foi imediatamente selado, e a mistura foi conduzida à agitação por 2000 rpm durante 15 min. Em seguida, a fibra PDMS 100 foi inserida no *headspace* do frasco. Após 15 min de exposição da fibra no *headspace*, a mesma foi inserida no injetor do GC-ECD, onde permaneceu por 15 min. Esse procedimento de extração foi realizado na mesma temperatura, na qual foi conduzida a extração das espécies por HS-SPME.

É interessante destacar algumas denominações aplicadas aos procedimentos realizados por HS-SPME. O tempo de equilíbrio entre o *headspace* e a fase líquida da solução foi denominado como “tempo de equilíbrio”, o tempo de exposição da fibra no frasco reacional foi denominado como “tempo de extração” e o tempo em que fibra permaneceu no injetor do cromatógrafo, para a dessorção das espécies de interesse, foi denominado como “tempo de dessorção”.

2.3.3.2. Avaliação do detector por ionização em chama (FID)

Devido à baixa sensibilidade do GC-ECD para a espécie tributilcloroestanho derivado com NaBEt₄, o GC-FID também foi avaliado. No estudo do GC-FID, soluções padrão dos organoestânicos de interesse também foram conduzidas ao procedimento de extração por HS-SPME. Para essa extração, foram adicionados 4,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0, em frascos de vidro de 16 mL, seguidos pela adição de 0,5 µL de solução padrão de uma mistura das espécies butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho, com concentração de 1000 mg L⁻¹ cada espécie (concentração final das espécies no frasco = 100 µg L⁻¹). Em seguida, foram adicionados 0,5 mL de NaBEt₄ 0,5 % (m/v). O frasco de reação foi imediatamente selado, e a mistura foi conduzida à agitação por 2000 rpm. O tempo de

equilíbrio entre o *headspace* e a fase líquida da solução foi estabelecido como 30 min. Posteriormente, a fibra PDMS 100 μm foi inserida no *headspace* do frasco reacional. Após 1 h de exposição da fibra no *headspace*, a mesma foi inserida no injetor do GC-FID, onde permaneceu por 15 min para a dessorção das espécies. Nesses experimentos, a programação de temperatura do forno do GC-FID foi fixada em 1 min a 80 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 80 até 280 $^{\circ}\text{C}$ e 1 min a 280 $^{\circ}\text{C}$. As temperaturas do injetor e detector foram fixadas em 280 e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A vazão de He (gás de arraste) foi de 1,3 mL min^{-1} , e a vazão de H_2 e ar sintético foram de 55 e 450 mL min^{-1} , respectivamente. O tempo de corrida, utilizando esta programação de temperatura do forno, foi de 22 min.

Utilizando o GC-FID, a temperatura do injetor também foi otimizada, visando estabelecer a melhor temperatura para a dessorção das espécies de interesse da fibra de SPME. O valor ótimo da temperatura do injetor foi baseado no maior sinal analítico (em área de sinal) para cada espécie, e também na simetria dos picos. O alargamento nos picos pode indicar a presença de decomposição térmica. Esse experimento foi realizado utilizando as mesmas condições descritas anteriormente para a extração das espécies de interesse por HS-SPME (fibra: PDMS 100 μm ; tempo de equilíbrio: 30 min; tempo de extração: 1 h; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % m/v; pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min). Posteriormente, outras fibras também foram avaliadas: PDMS 7 μm , PDMS/DVB, Carboxen/PDMS e poliacrilato. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Devido ao tempo consumido na extração e na separação das espécies por GC-FID, e a fim de associar aos resultados a variação instrumental diária, os experimentos foram realizados de forma aleatória e em dias diferentes.

2.3.4. Montagem do acoplamento SPME-GF AAS

Para o acoplamento da fibra de SPME ao GF AAS, o *holder*, empregado para prender a fibra de SPME, foi modificado em relação ao modelo convencional fornecido pela empresa Supelco. A estrutura do *holder* da fibra de SPME possui duas partes principais: uma superior, responsável pela exposição da fibra (veja detalhe na Figura 2-3A), e uma inferior, responsável por prender a fibra no *holder*. Para a adaptação do *holder* ao espectrômetro, a parte inferior, responsável pelo rosqueamento da fibra (veja Figura 2-3A), foi adaptada a um diâmetro e comprimento de 9,90 e 67,00 ± 0,05 mm, respectivamente. A parte superior do *holder* foi mantida intacta.

As Figuras 2-3 A e B apresentam a vista frontal e lateral, respectivamente, do mecanismo da fibra de SPME, juntamente com o suporte do extrator de fumos do espectrômetro, no qual o *holder* da fibra de SPME foi acoplado. O acoplamento entre o *holder* da fibra de SPME e o suporte do extrator de fumos do espectrômetro foi realizado utilizando um adaptador, cujas dimensões estão descritas na Figura 2-3C. O pistão que controlava a exposição do extrator de fumos na boca do atomizador, agora controla o abaixamento do *holder* até a entrada da fibra de SPME no forno de grafite.

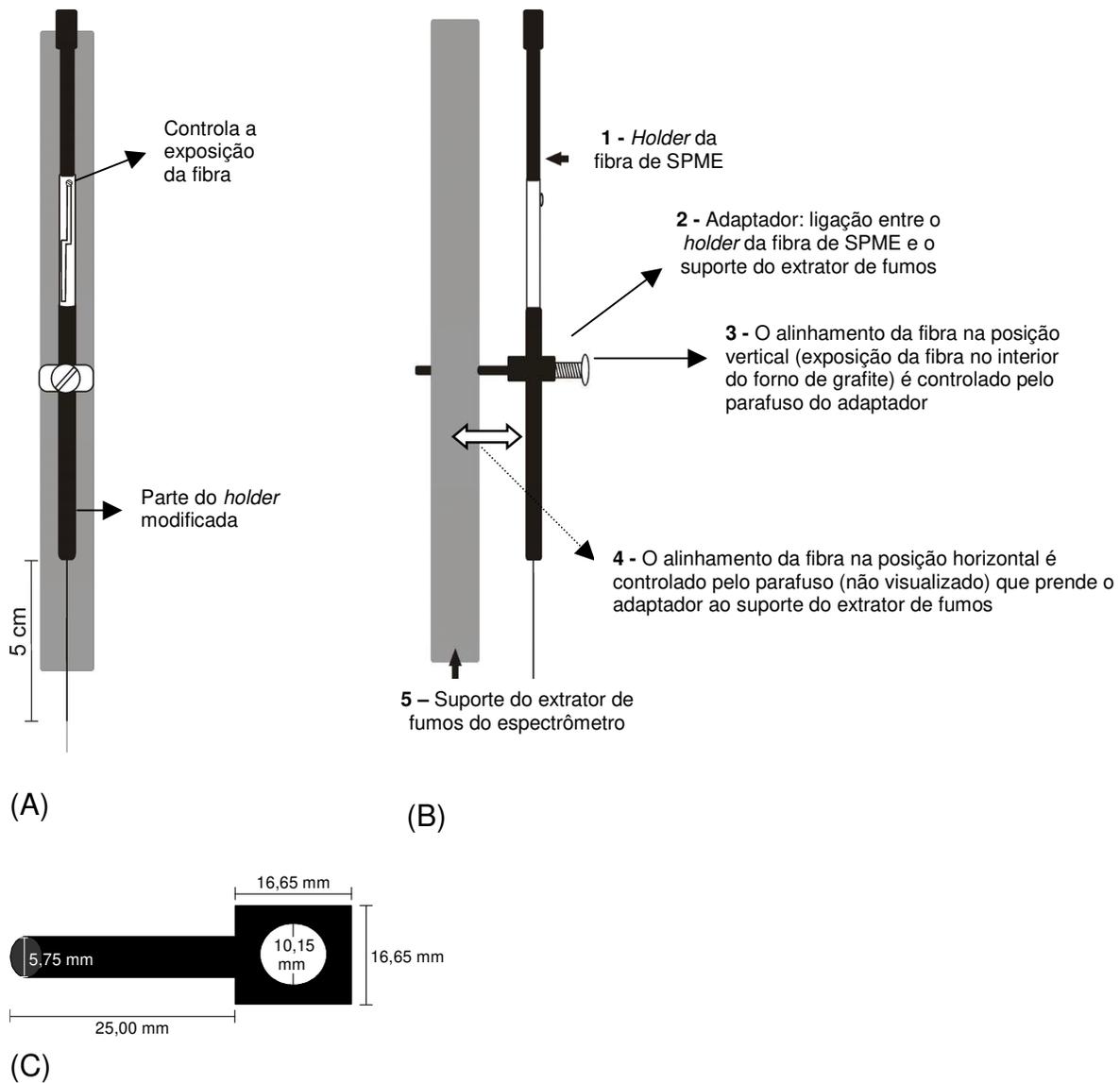


Figura 2-3. (A) Vista frontal do mecanismo da fibra de SPME; (B) Vista lateral do mecanismo da fibra de SPME acoplada ao extrator de fumos do espectrômetro; (C) adaptador utilizado para prender o holder da fibra de SPME no espectrômetro.

Para a montagem da fibra de SPME, ao extrator de fumos do espectrômetro, foram realizados os seguintes passos:

1º passo: remoção do extrator de fumos do suporte. O suporte pode ser observado por meio do item 5 da Figura 2-3B;

2º passo: introdução do adaptador no suporte do extrator de fumos do espectrômetro para segurar o *holder* (item 2 da Figura 2-3B e Figura 2-3C);

3º passo: introdução do *holder* da fibra de SPME no adaptador. Um parafuso (item 3 da Figura 2-3B) prende o *holder* no adaptador;

4º passo: alinhamento da fibra no atomizador (forno de grafite). O parafuso do adaptador (item 3 da Figura 2-3B) controla o alinhamento do *holder* na posição vertical. O alinhamento da fibra na posição horizontal (item 4 – Figura 2-3B) é realizado por meio de um parafuso do suporte do extrator de fumos (não visualizado).

Para o alinhamento da fibra no interior do atomizador, era aplicada a programação do forno de grafite, sem a introdução de amostra, isto é, o atomizador estava vazio. Dessa forma, o pistão abaixava o *holder*, e a exposição da fibra foi realizada de forma a manter a ponta da fibra a ca. 2 mm da superfície da plataforma. A mesma altura de exposição da fibra foi utilizada em todos os experimentos.

Após o alinhamento, a retenção das espécies de interesse na fibra de SPME, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS, foi realizada por meio dos seguintes passos:

1º passo: introdução consecutiva de uma alíquota da amostra (49 μL) e do reagente de derivação (50 μL). Esse procedimento foi realizado de forma automática pelo amostrador do GF AAS;

2º passo: exposição da fibra de SPME dentro do atomizador. Essa exposição foi realizada manualmente. Neste momento, a programação do forno de grafite já foi acionada pelo *software* do espectrômetro. A temperatura do forno de grafite utilizada dependeu do estudo avaliado, e está descrita no decorrer do trabalho;

3º passo: retenção das espécies. O tempo necessário para essa retenção foi modificado dependendo do estudo avaliado, e está descrito no decorrer do trabalho;

4º passo: retraimento da fibra, utilizando o mecanismo do *holder* (veja detalhe na Figura 2-3A), e remoção do *holder* do adaptador. O adaptador está inserido no suporte do extrator de fumos do espectrômetro (item 2 da Figura 2-3B);

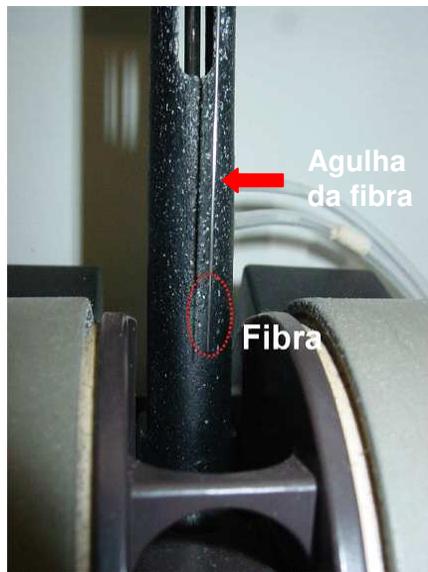
5º passo: estocagem da fibra de SPME em gelo seco. Esse procedimento foi realizado para evitar a dessorção das espécies de interesse durante o transporte da fibra de SPME até o cromatógrafo;

6º passo: introdução da fibra de SPME no injetor do cromatógrafo para a dessorção das espécies retidas na fibra.

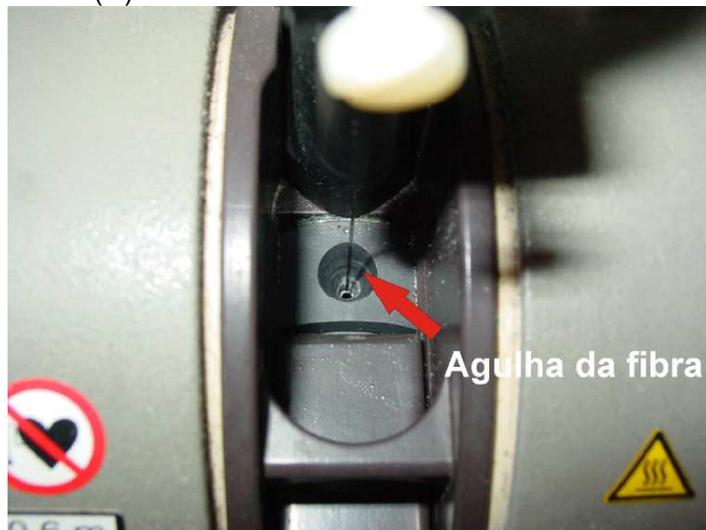
A Figura 2-4A apresenta um perfil geral do *holder* da fibra de SPME acoplado ao GF AAS. A Figura 2-4B apresenta o perfil da fibra de SPME que tem *ca.* 1 cm de comprimento; porém, apenas *ca.* 0,3 cm do comprimento total da fibra de SPME é inserido dentro do atomizador. A Figura 2-4C apresenta a fibra sendo introduzida no atomizador.



(A)



(D)



(E)

Figura 2-4. (A) Perfil geral da fibra de SPME acoplada ao GF AAS, (B) Perfil da fibra de SPME com 1 cm de comprimento e (C) vista superior da fibra sendo introduzida no forno de grafite.

2.3.5. Estudos preliminares do acoplamento SPME-GF AAS com soluções padrão dos organoestânicos de interesse

Antes de avaliar a retenção das espécies de interesse no acoplamento proposto SPME-GF AAS, em amostras de sedimento, foram realizados estudos com soluções padrão. A Tabela 2-1 apresenta a programação do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME à uma temperatura de 150 °C. Neste experimento, a fibra de SPME foi exposta somente na 3ª etapa da programação de temperatura (em 150 °C), a fim de reter na fibra somente as espécies de interesse sem a presença do solvente, que é evaporado nas duas primeiras etapas da programação do forno de grafite (ca. 100 °C). Nesses estudos, foi avaliada uma vazão de argônio de 50 mL min⁻¹, visando controlar a direção do fluxo das espécies volatilizadas para a região onde se encontra a fibra. A direção do fluxo de argônio no espectrômetro é das laterais para a região de entrada do forno, onde são introduzidas as amostras. A fibra foi posicionada na região central do atomizador (para maiores detalhes vide item 2.3.4). Outro estudo foi realizado com a vazão de argônio interrompida no momento de exposição da fibra (etapa 3 - Tabela 2-1), visando observar se na ausência do fluxo de argônio haveria um maior contato das espécies de interesse com a fibra.

Tabela 2-1. Programação do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME em 150 °C, no estudo de volatilização das espécies de interesse em soluções padrão

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min⁻¹)
1	110	40	250
2	130	45	250
3	150	901	0 / 50
4	1000	30	250
5	2200	5	0
6	2450	4	250

Para realizar esses experimentos, um volume de 49 µL de solução padrão de uma mistura de butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributildicloroestanho, com

concentração de 6 mg L^{-1} de cada espécie, foram introduzidos no atomizador do GF AAS, consecutivamente com $50 \text{ }\mu\text{L}$ do reagente de derivação NaBEt_4 0,5 % (m/v). Após a introdução dos reagentes, a programação do forno de grafite foi aplicada. A rampa lenta de temperatura, visualizada na Tabela 2-1, foi estabelecida, a fim de reproduzir o tempo de extração utilizado no modo de extração convencional por HS-SPME. Com a exposição da fibra apenas na 3^a etapa da programação (Tabela 2-1), a mesma foi exposta por um tempo de 901 s (ca. 15 min), o mesmo tempo utilizado nos procedimentos de extração por HS-SPME (vide item 2.3.3.2). Após a retenção das espécies de interesse na fibra de SPME, a mesma foi introduzida no injetor do GC-FID, onde permaneceu por 15 min para a dessorção das espécies. Para a separação das espécies de interesse no GC-FID, a programação de temperatura do forno foi fixada em 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$. As temperaturas do injetor e detector foram fixadas em 280 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. A vazão de He (gás de arraste) foi de $1,3 \text{ mL min}^{-1}$, e a vazão de H_2 e ar sintético foram de 55 e 450 mL min^{-1} , respectivamente.

Outras temperaturas do forno de grafite, utilizadas para a exposição da fibra de SPME, também foram avaliadas. A Tabela 2-2 apresenta a programação do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME em $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (3^a etapa da Tabela 2-2), na ausência de fluxo de argônio no GF AAS. Neste experimento, foram introduzidos $49 \text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão de uma mistura de butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributiltricloroestanho, consecutivamente com $50 \text{ }\mu\text{L}$ do reagente de derivação NaBEt_4 0,5 % (m/v). Foram avaliadas concentrações de 6 e 1 mg L^{-1} de cada espécie de interesse, utilizando esta temperatura do forno de grafite para a exposição da fibra, e a mesma foi exposta durante apenas a 3^a etapa da programação (Tabela 2-2), durante 901 s (ca. 15 min).

Tabela 2-2. Programação do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME em 100 °C, no estudo de volatilização das espécies de interesse em soluções padrão

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min ⁻¹)
1	40	40	250
2	60	45	0
3	100	901	0
4	1000	30	250
5	2200	5	0
6	2450	4	250

A Tabela 2-3 apresenta a exposição da fibra de SPME para temperaturas entre 40 e 60 °C. Neste experimento, foram introduzidos 49 µL de uma solução contendo as três espécies de interesse, com concentrações de 1 mg L⁻¹ (cada espécie), e 50 µL de NaBEt₄ 0,5 % (m/v). A fibra foi exposta da 1^a até a 4^a etapa da programação do forno de grafite (Tabela 2-3), durante 1050 s (ca. 17,5 min). Para a realização desses estudos, foram realizados três procedimentos, a fim de observar a influência do aumento da temperatura na retenção das espécies de interesse na fibra de SPME. As modificações ocorreram na 3^a e 4^a etapas da programação da Tabela 2-3. No primeiro experimento, a temperatura foi mantida a 40 °C na 3^a e 4^a etapas (descrição em preto na 2^a coluna da Tabela 2-3) ; no segundo procedimento, foi utilizada uma temperatura de 60 °C somente na 4^a etapa, sendo mantida uma temperatura de 40 °C na 3^a etapa (descrição em azul na 2^a coluna da Tabela 2-3); e o terceiro procedimento foi realizado utilizando uma temperatura de 60 °C na 3^a e 4^a etapas (descrição em vermelho na 2^a coluna da Tabela 2-3).

Tabela 2-3. Programação da temperatura do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME entre 40 e 60 °C, no estudo de volatilização das espécies de interesse em soluções padrão

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min ⁻¹)
1	30 / 30 / 30	456	0
2	40 / 40 / 40	198	0
3	40 / 40 / 60	198	0
4	40 / 60 / 60	198	0
5	300 / 300 / 300	23	250
6	1000 / 1000 / 1000	23	250
7	2200 / 2200 / 2200	5	0
8	2450 / 2450 / 2450	4	250

2.3.6. Estudos da retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS em suspensões de sedimento

Para avaliar a retenção das espécies de interesse no acoplamento proposto SPME-GF AAS, utilizando amostras de sedimento, foi avaliada a técnica de amostragem de suspensão, com o intuito de diminuir as etapas do procedimento analítico. Para a realização desses experimentos, amostras de sedimento de rio foram, primeiramente, dopadas. A dopagem foi realizada, segundo o procedimento proposto por Munõz *et al.* [106] com algumas modificações: foram adicionados 3 mL de solução padrão, com concentração de 25 mg L⁻¹ de cada espécie de Sn (butiltriclouroestanho, dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho), preparada em metanol, a ca. 1,0 g de sedimento de rio. A suspensão foi mantida sob agitação durante 2 h e, em seguida, seca à temperatura ambiente por 12 h. A concentração teórica de cada espécie de interesse presente no sedimento foi de 75 mg kg⁻¹, considerando uma adsorção de 100 %. A fim de avaliar a eficiência do processo de retenção por SPME-GF AAS, utilizando suspensões de sedimento, amostras dopadas com 3 mg kg⁻¹ também foram avaliadas. Para a dopagem de amostras contaminadas com 3 mg kg⁻¹, seguiu-se o mesmo procedimento citado anteriormente, adicionando-se 3 mL de solução padrão, com concentração de 1 mg L⁻¹ (cada espécie) a ca. 1,0 g de amostra. Anteriormente à contaminação, as amostras de sedimento, coletadas do rio Atibaia [107], foram secas a 60 °C, moídas e peneiradas até a obtenção de tamanhos de partícula < 63 µm.

Para o preparo da suspensão foram adicionados 4,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0 a ca. 100 mg de sedimento dopado com as espécies de interesse. Em seguida, a suspensão foi sonicada em banho de ultrassom durante 10 min. Anteriormente à introdução da amostra no forno de grafite, a mesma foi homogeneizada durante 10 s, utilizando uma micropipeta. Foram introduzidos 49 µL da suspensão, consecutivamente com 50 µL de NaBEt₄ 0,5 % (m/v), e as espécies etiladas foram geradas dentro do tubo de grafite com aberturas mais restritas nas extremidades (tubos de grafite conhecidos como *end-capped*). A

programação do forno de grafite utilizada para a volatilização das espécies de interesse está descrita na Tabela 2-4. A fibra foi exposta, dentro do atomizador, da 1^a até a 3^a etapa da programação do forno de grafite, conforme descrito na Tabela 2-4, durante 986 s / 16,5 min (detalhes da introdução da fibra vide item 2.3.4). Após a retenção das espécies de interesse na fibra de SPME, a mesma foi conduzida ao GC-FID. Os parâmetros instrumentais utilizados no GC-FID estão descritos no item 2.3.5.

Tabela 2-4. Programação do forno de grafite utilizada para a volatilização dos organoestânicos em suspensão de sedimento

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min⁻¹)
1	40	40	0
2	60	45	0
3	100	901	0
4	1000	30	250
5	2200	5	0
6	2450	4	250

As variáveis otimizadas neste procedimento foram: tipo de fibra, presença do exaustor do GF AAS, concentração do reagente NaBEt₄ e pH da reação. A exaustão do GF AAS foi avaliada, a fim de analisar se parâmetros externos influenciavam na volatilização das espécies de interesse. A exaustão do equipamento é, usualmente, utilizada para remover do atomizador os solventes e os produtos de decomposição da matriz das amostras, durante as etapas de secagem e pirólise. As etapas de secagem e pirólise são etapas básicas da programação do forno de grafite, utilizadas nas análises de vários elementos em diversas amostras.

2.3.6.1. Cálculo da eficiência do processo de retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS utilizando a amostragem de suspensão

Após a otimização dos parâmetros envolvidos na retenção das espécies de interesse, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS e a amostragem de suspensão, foi

calculada a eficiência do processo de retenção dos organoestânicos para as amostras de sedimento dopadas com 75 e 3 mg kg⁻¹ de cada espécie de interesse (butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributiltricloroestanho). A eficiência do processo foi calculada tomando como referência o procedimento de extração por HS-SPME.

Na extração por HS-SPME, a suspensão foi preparada da seguinte forma: 4,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0 e 0,5 mL de NaBEt₄ 0,2 % (m/v), foram adicionados a 100 mg de sedimento dopado com as espécies de interesse (75 e 3 mg kg⁻¹ de cada espécie), utilizando frascos de vidro de 16 mL. Em seguida, essa suspensão foi sonicada por 10 min em banho de ultrassom. A suspensão foi conduzida à agitação (2000 rpm) e a fibra de SPME (PDMS/DVB) foi imediatamente introduzida no *headspace* do frasco, onde ficou exposta por 986 s (ca. 16,5 min). Posteriormente, a fibra foi introduzida no injetor do GC-FID. Para maiores detalhes do procedimento por HS-SPME vide item 2.3.3.2. Os parâmetros instrumentais utilizados no GC-FID estão descritos no item 2.3.5.

Para a retenção das espécies de interesse utilizando o acoplamento SPME-GF AAS, a suspensão foi preparada conforme descrito anteriormente neste tópico, utilizando as mesmas condições experimentais do procedimento por HS-SPME (fibra PDMS/DVB, NaBEt₄ 0,2 % m/v, pH 5,0 e ca. 16,5 min de tempo de exposição da fibra de SPME no atomizador). A eficiência do processo de retenção por SPME-GF AAS, foi calculada conforme a Equação 2-1, em que SA1 é o sinal analítico das espécies de interesse obtido pelo acoplamento proposto SPME-GF AAS e SA2 é o sinal analítico das espécies de interesse obtido pelo procedimento de extração por HS-SPME.

$$\text{Equação 2-1: Eficiência (\%)} = (100 \times SA1) / (SA2)$$

2.3.7. Avaliação da retenção das espécies organoestânicas por SPME-GF AAS após a sua lixiviação das amostras de sedimento

Devido à baixa eficiência do processo de retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, utilizando a técnica de amostragem de suspensão para a introdução da amostra no atomizador, duas estratégias de pré-tratamento de amostra [75,108] foram avaliadas, para a extração das espécies de interesse das amostras de sedimento, antes da sua introdução no forno de grafite:

a) Extração utilizando radiação micro-ondas: 10 mL de uma solução de ácido acético 0,5 mol L⁻¹, preparado em metanol, foram adicionados a ca. 1,0 g de amostra de sedimento dopada com as espécies de interesse, com concentração de 3 mg kg⁻¹ de cada espécie. A programação do forno de micro-ondas utilizada foi de 1 min / 65 °C a 450 W e 3 min / 65 °C a 300 W. Em seguida, a suspensão foi centrifugada (2500 rpm / 10 min) e o sobrenadante foi separado e seco sob fluxo brando de N₂. O precipitado foi solubilizado em 250 µL de solução tampão acetato de sódio / ácido acético 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0;

b) Extração utilizando energia ultrassônica: foram adicionados 10 mL de ácido acético glacial a ca. 1,0 g de amostra de sedimento dopada com as espécies de interesse, com concentração de 3 mg kg⁻¹ de cada espécie. A suspensão foi sonicada durante 30 min a 50 °C e, em seguida, centrifugada (2500 rpm / 10 min). O sobrenadante foi separado e seco sob fluxo brando de N₂. O precipitado obtido foi solubilizado em 250 µL de solução tampão acetato de sódio / ácido acético 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0.

Após ambos os procedimentos (a e b), uma alíquota de 49 µL de amostra e 50 µL de NaBEt₄ 0,2 % (m/v) foram introduzidas, consecutivamente, no atomizador. Em seguida, a fibra de SPME foi exposta dentro do atomizador e a programação do forno de grafite utilizada está descrita na Tabela 2-4. Após a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, a fibra de SPME foi removida do espectrômetro e

conduzida ao GC-MS, para a separação e a detecção das espécies. Um esquema completo do procedimento analítico utilizado pode ser observado na Figura 2-5.

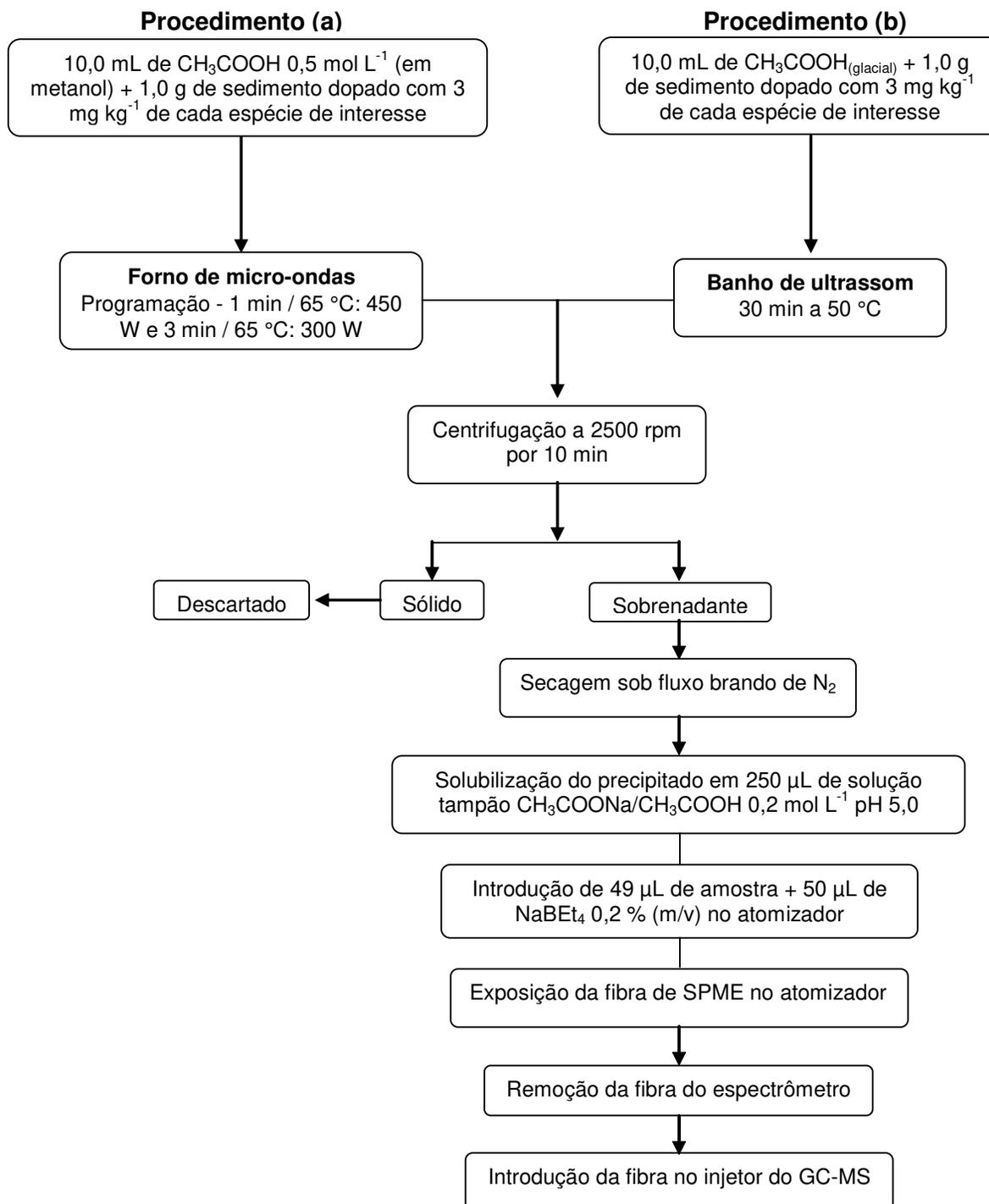


Figura 2-5. Esquema do procedimento analítico utilizado para a avaliação da retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS após a sua extração por radiação micro-ondas e energia ultrassônica.

Para a separação e detecção das espécies por GC-MS foi utilizada a seguinte programação do forno do cromatógrafo: 1 min a 80 °C, 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C, 1 min a 200 °C, 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C. A temperatura do injetor foi fixada em 270 °C e a temperatura da linha de transferência, entre o cromatógrafo e o espectrômetro de massas, foi fixada em 290 °C. A vazão de He (gás de arraste) foi de 1,0 mL min⁻¹. O tempo de dessorção da fibra (tempo em que a fibra permaneceu no injetor do GC-MS) foi de 15 min. O tempo de corte do solvente foi definido como 4 min. O espectrômetro de massas foi operado no modo do íon total (m/z 40-500) a 70 eV.

2.3.7.1. Estudo da temperatura do forno de grafite e do tempo de exposição da fibra para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS

Após a avaliação dos tratamentos de amostra citados no item 2.3.7, a temperatura do forno de grafite e o tempo de exposição da fibra de SPME no atomizador, foram otimizados frente à retenção das espécies de interesse, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS.

O intervalo de temperatura do forno de grafite avaliado foi de 60 a 120 °C. Para estudos da temperatura do forno de grafite entre 60 e 90 °C, utilizou-se a programação apresentada na Tabela 2-5, sendo que a variação de temperatura ocorreu na 2^a etapa da programação. Neste procedimento, a fibra de SPME foi exposta da 1^a até a 2^a etapa da programação do forno de grafite, com tempo de exposição da fibra de SPME de 986 s (ca. 16,5 min). O fluxo de argônio foi interrompido durante a exposição da fibra.

Tabela 2-5. Programação do forno de grafite utilizada na avaliação de temperaturas < 100 °C para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min ⁻¹)
1	60	40	0
2	60-80-90	946	0
3	300	45	250
4	1000	30	250
5	2200	5	0
6	2450	4	250

Para temperaturas do forno de grafite ≥ 100 °C, a programação utilizada pode ser observada na Tabela 2-6, sendo que a variação de temperatura ocorreu na 3^a etapa da programação. Neste procedimento, a fibra de SPME foi exposta da 1^a até a 3^a etapa da programação do forno de grafite, com tempo de exposição da fibra de 986 s (ca. 16,5 min). O fluxo de argônio também foi interrompido durante a exposição da fibra.

Tabela 2-6. Programação do forno de grafite utilizada na avaliação de temperaturas > 100 °C para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min ⁻¹)
1	40	40	0
2	60	45	0
3	100-110-120	901	0
4	1000	30	250
5	2200	5	0
6	2450	4	250

Essa diferença na otimização da temperatura do forno de grafite, utilizando temperaturas < 100 °C em relação à temperaturas ≥ 100 °C, se deve ao fato de ter observado, visualmente, uma elevada quantidade de solvente no atomizador (após a remoção da fibra de SPME), para temperaturas < 90 °C. O aumento brusco de temperatura entre 90 e 1000 °C, espalhava a amostra contida no atomizador. Como o sinal de Sn seria monitorado na etapa seguinte, esse espalhamento interferiria na precisão das medidas para determinar o resíduo de Sn no atomizador. A detecção do sinal analítico do resíduo de Sn não foi necessária neste estudo, porém, buscava-se, posteriormente, quantificar esse resíduo de Sn (na forma total) que permanecia no

atomizador (assunto abordado no item 2.3.9). Dessa forma, uma temperatura intermediária entre 90 °C e a temperatura de pirólise (1000 °C) foi necessária, nos estudos de temperaturas de volatilização das espécies de interesse < 100 °C. Essa temperatura foi fixada em 300 °C (vide etapa 3 da Tabela 2-5).

Após a otimização da temperatura do forno de grafite, foram avaliados os seguintes tempos de exposição da fibra de SPME: 194, 392, 590, 788 e 986 s. Esses tempos de exposição da fibra foram ajustados de acordo com a programação permitida pelo *software* do GF AAS. A exposição da fibra no atomizador, durante os tempos de exposição da fibra citados anteriormente (194, 392, 590, 788 e 986 s), ocorreu na presença do solvente (água). A fim de avaliar o papel do solvente na retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, a exposição da fibra dentro do atomizador foi realizada após a evaporação do solvente, totalizando um tempo de exposição da fibra de 594 s. A presença do solvente foi observada visualmente utilizando um pequeno espelho acoplado perto do atomizador.

O estudo da temperatura do forno de grafite e do tempo de exposição da fibra no atomizador, visando à retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, foi realizado, analisando as áreas de sinais obtidas por GC-MS, onde a fibra de SPME foi conduzida, após a retenção das espécies de interesse. Os parâmetros cromatográficos estão descritos no item 2.3.7.

2.3.8. Conversão entre espécies

Para avaliar a conversão entre as espécies organoestânicas de interesse, durante o procedimento analítico, amostras de sedimento de rio, dopadas individualmente com 3 e 25 mg kg⁻¹ de dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho, foram submetidas ao processo de extração com ultrassom descrito na Figura 2-5 (item 2.3.7). A espécie butiltricloroestanho não foi avaliada, pois não foi observado sinal analítico dessa espécie no GC-MS, após o estudo de retenção por SPME-GF AAS. Em seguida,

um volume de 49 μL do extrato e 50 μL de NaBEt_4 0,2 % (m/v) foram introduzidos no forno de grafite do GF AAS. Então, a fibra de SPME foi exposta dentro do atomizador para a retenção dos organoestânicos. Para a volatilização das espécies de interesse, aplicou-se a programação do forno de grafite descrita na Tabela 2-7.

Tabela 2-7. Programação do forno de grafite utilizada para avaliar a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão interna de argônio (mL min⁻¹)
1	60	40	0
2	90	946	0
3	300	45	250
4	1000	30	250
5	2200	5	0
6	2450	4	250

Após a retenção das espécies de interesse na fibra de SPME, a fibra foi conduzida ao GC-MS. Parâmetros instrumentais do GC-MS foram fixados de acordo com as condições citadas no item 2.3.7. A conversão entre espécies foi avaliada, analisando a presença das espécies no GC-MS que não foram adicionadas nas amostras de sedimento. A identificação das espécies foi realizada utilizando o programa computacional AMDIS-NIST (*Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System v. 2.61 and Mass Spectral Search Program v. 1.6 d*, Washington, DC, EUA, 1999) e o programa Class 5000 (1993, Shimadzu, Kyoto, Japão), versão 2.22.

2.3.9. Determinação de Sn total por GF AAS e identificação de suas espécies organometálicas por GC-MS após a retenção por SPME-GF AAS

Realizou-se um procedimento visando quantificar o resíduo de Sn que permaneceu no atomizador e reter os organoestânicos na fibra de SPME,

simultaneamente. A concentração de resíduo de Sn que permaneceu no atomizador, após a volatilização das espécies, foi alta e, por isso, um volume menor de amostra foi introduzido no forno de grafite. O preparo de amostra foi realizado como segue.

Para a determinação de Sn total, foram adicionados 10 mL de ácido acético glacial a 250 mg de amostra. A suspensão foi sonicada a 50 °C durante 30 min e, em seguida, centrifugada a 2500 rpm por 10 min. O sobrenadante foi removido e seco sob fluxo brando de N₂ à temperatura ambiente. Então, o precipitado foi dissolvido em 250 µL de solução tampão acetato de sódio / ácido acético 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0. Esse extrato foi diluído 10 vezes para a quantificação e, foram introduzidos no atomizador 25 µL. A programação do forno de grafite utilizada está descrita na Tabela 2-7. A quantificação de Sn total foi realizada utilizando a técnica de adição de analito. Neste procedimento, foram adicionados à amostra 2 mL de soluções padrão de Sn inorgânico, com concentrações de 200-400 µg L⁻¹, preparadas em ácido acético glacial. A suspensão foi homogeneizada em agitador tipo vórtex durante 2 min. Em seguida, foram adicionados 8 mL de ácido acético glacial e seguiu-se o procedimento descrito anteriormente. Um esquema completo da técnica de adição do analito e do preparo de amostra utilizado para a determinação do resíduo de Sn, pode ser visualizado na Figura 2-6. A recuperação de Sn (na forma total) foi avaliada utilizando o MRC PACS-2, e o experimento foi realizado em duplicata.

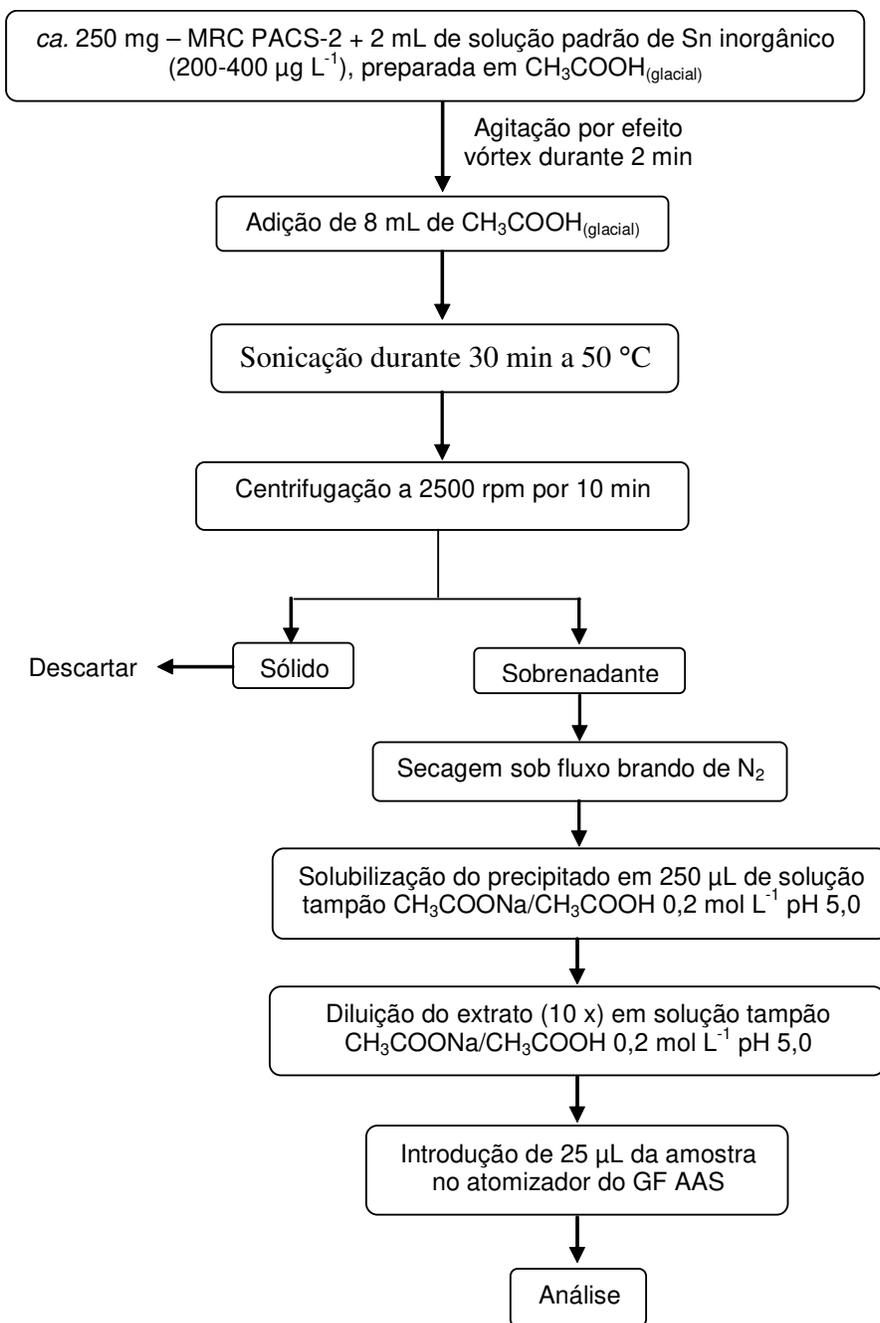


Figura 2-6. Esquema do procedimento analítico utilizado para quantificar (na forma total) o resíduo de Sn, que permaneceu no forno de grafite, após a volatilização das espécies de interesse. Para a calibração foi utilizada a adição do analito.

Para a identificação das espécies organoestânicas presentes no MRC PACS-2, foram pesados 1,0 g de amostra. O MRC PACS-2 apresenta 0,89 mg kg⁻¹ de monobutilestanho (valor de referência), e 2,2 ± 0,2 e 2,0 ± 0,1 mg kg⁻¹ de dibutilestanho

e tributilestano, respectivamente (valores certificados). Para a extração das espécies de interesse das amostras de sedimento, seguiu-se o mesmo procedimento de preparo de amostra, utilizando a energia ultrassônica, citado no parágrafo anterior. Neste procedimento, tempos de sonicação de 0,5; 1; 2; e 4 h foram avaliados, visando estudar a eficiência de extração. Para a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, foi injetado no atomizador um volume de 49 μL de amostra e 50 μL de NaBEt_4 0,2 % (m/v). A fibra PDMS/DVB foi exposta no interior do forno de grafite para a retenção das espécies e, em seguida, conduzida ao GC-MS para a separação e identificação das mesmas. A Figura 2-7 detalha os procedimentos realizados, visando à retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS, até a identificação por GC-MS. Parâmetros instrumentais do GC-MS foram fixados de acordo com as mesmas condições citadas no item 2.3.7. Nesta etapa, também foi avaliada a identificação dos organoestânicos em uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse (butiltricloroestano, dibutildicloroestano e tributilcloroestano). A identificação das espécies foi realizada conforme descrito no item 2.3.8.

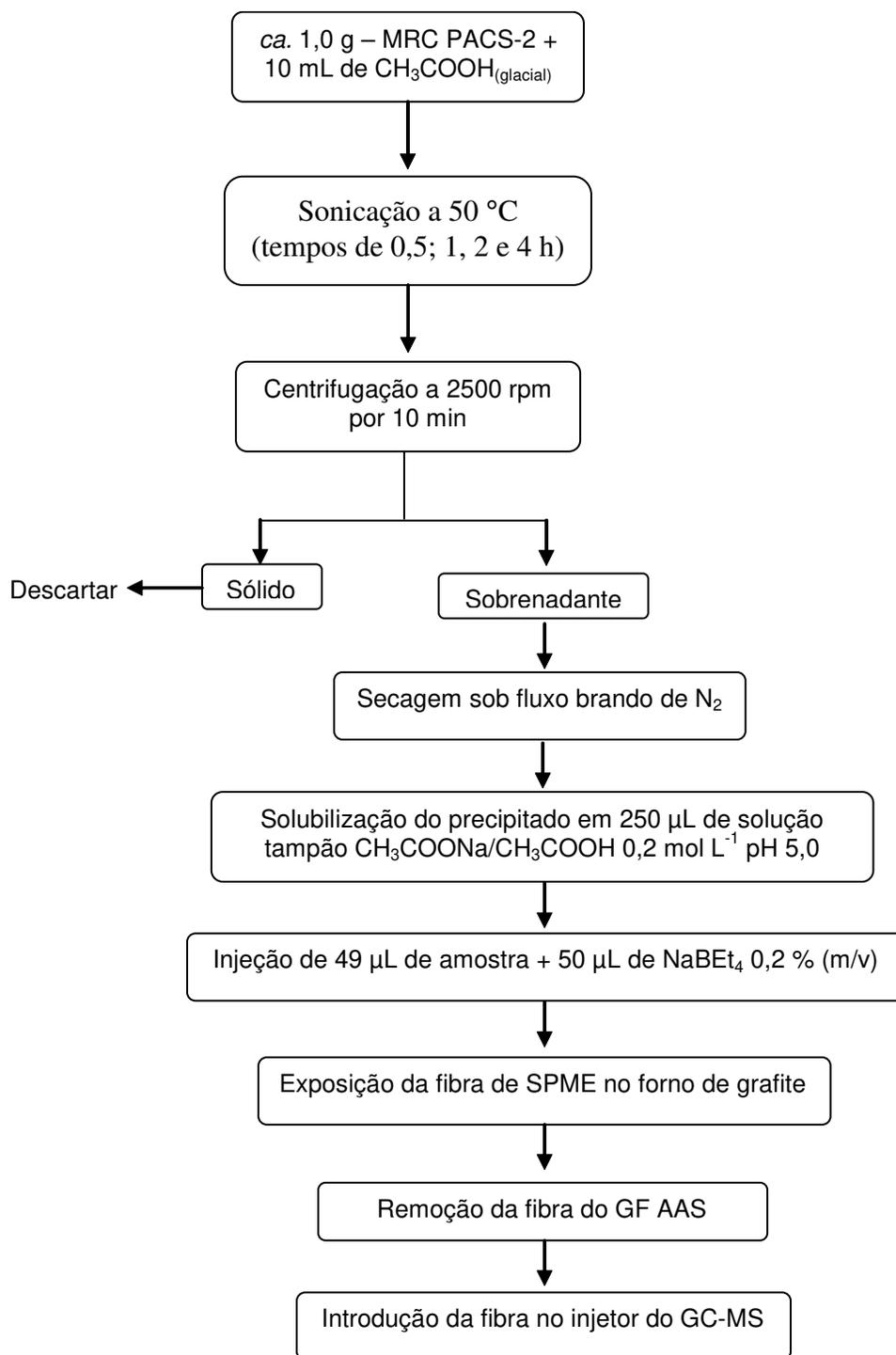


Figura 2-7. Procedimento analítico realizado para a retenção dos organoestânicos por SPME-GF AAS.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Avaliação das condições cromatográficas de análise para a separação dos organoestânicos

2.4.1.1. Avaliação do detector por captura de elétrons

O detector por captura de elétrons (ECD) foi avaliado em relação às espécies de interesse, devido à sua boa sensibilidade frente a alguns compostos organometálicos [109]. Vários testes com diferentes concentrações das espécies de interesse foram realizados, visando estudar o desempenho do ECD para a detecção das espécies.

A primeira espécie avaliada foi o tributilcloroestanho. A Figura 2-8 apresenta o cromatograma (em preto), após a extração dessa espécie por HS-SPME, e o cromatograma obtido (em azul) utilizando o mesmo procedimento analítico de extração na ausência do tributilcloroestanho, chamado de branco da extração. Este último procedimento foi realizado, visando comparar os cromatogramas obtidos após a extração da espécie de interesse e do branco da extração, identificando, dessa forma, o sinal do analito. Neste experimento foi utilizada uma concentração de 25 mg L⁻¹ de tributilcloroestanho (a concentração final dessa espécie após a diluição foi de 50 µg L⁻¹). Detalhes da extração do tributilcloroestanho por HS-SPME estão descritos no item 2.3.3.1. O tempo de equilíbrio entre a fase líquida e o *headspace*, antes da introdução da fibra no frasco reacional, foi chamado simplesmente de “tempo de equilíbrio”, e o tempo de exposição da fibra de SPME dentro do frasco, foi chamado de “tempo de extração”. De acordo com a Figura 2-8, nenhum sinal analítico do tributilcloroestanho foi observado no cromatograma, quando comparado ao cromatograma obtido após a extração na ausência do analito.

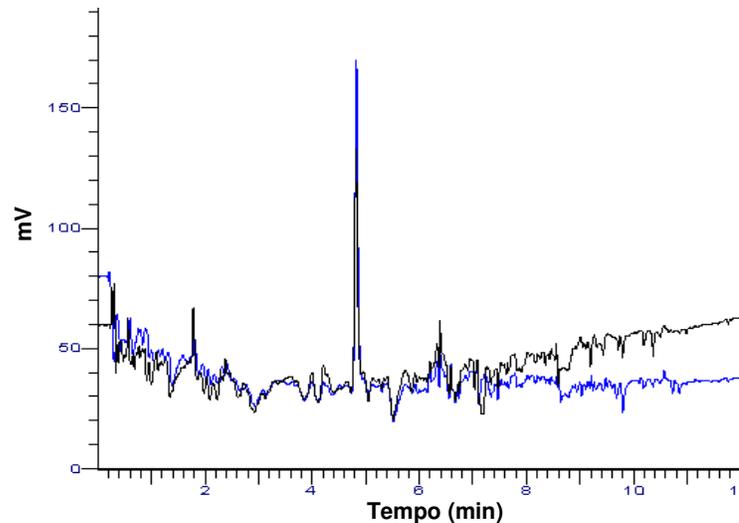


Figura 2-8. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 15 min; tempo de extração - 15 min; temperatura de extração - $27,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente); fibra: PDMS $100 \mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do injetor: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do detector: $320 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de N_2 (gás auxiliar): 40 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração).

Em seguida, uma concentração maior da espécie de interesse foi utilizada para a extração do tributilcloroestanho por HS-SPME (ca. 2 mg L^{-1} , concentração obtida após a diluição - vide item 2.3.3.1), com tempos de equilíbrio e extração fixados em 0 e 60 min, respectivamente. Neste experimento a extração também foi conduzida à temperatura ambiente. O cromatograma obtido após essa extração pode ser observado na Figura 2-9. Um sinal (em ca. 12 min), com intensidade relativamente alta em comparação com o branco da extração (cromatograma em azul da Figura 2-9), foi observado no cromatograma após a extração do tributilcloroestanho (cromatograma em preto na Figura 2-9). O sinal analítico, apontado com a seta na Figura 2-9, pode ser referente à espécie tributilcloroestanho derivada com NaBEt_4 (tributilelestanho – Bu_3EtSn). Essa reação foi realizada a fim de aumentar a volatilidade do tributilcloroestanho para a extração por HS-SPME (para detalhes do procedimento de extração consulte item 2.3.3.1). Neste experimento foi utilizada uma taxa de aquecimento mais lenta do forno

do cromatógrafo ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ao invés de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ – vide legendas das Figuras 2-8 e 2-9), visando observar melhor resolução cromatográfica.

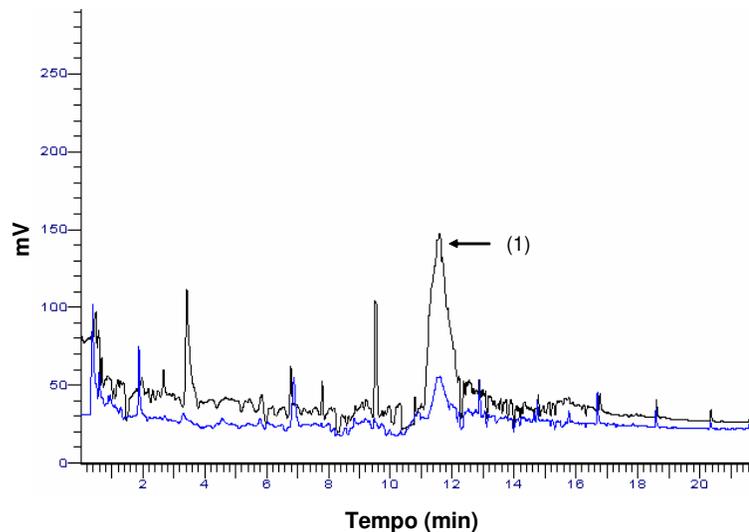


Figura 2-9. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de 2 mg L^{-1} . Condições da extração: tempo de equilíbrio - 0 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - $27,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente); fibra: PDMS $100\text{ }\mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 80 até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 min a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura do injetor: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura do detector: $320\text{ }^{\circ}\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3\text{ mL min}^{-1}$; vazão de N_2 (gás auxiliar): 40 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do tributilestano (tributilclorestano derivado com NaBEt_4).

O sinal analítico do tributilestano (tributilclorestano derivado com NaBEt_4), observado no cromatograma da Figura 2-9 não foi reproduzido. Dessa forma, concentrações maiores (200 mg L^{-1}) do tributilclorestano foram avaliadas na extração por HS-SPME, visando repetitividade nas extrações e nas análises cromatográficas. O cromatograma obtido após a extração do tributilclorestano, utilizando uma concentração de 200 mg L^{-1} pode ser observado na Figura 2-10. Porém, nenhum sinal analítico referente à espécie tributilclorestano foi identificado no cromatograma, quando comparado ao cromatograma obtido após o branco da extração (cromatograma apresentado em azul na Figura 2-10). Uma possível explicação para a falta de repetitividade observada nos experimentos apresentados por meio das Figuras 2-9 e 2-

10, pode ser referente à transferência de massa da solução para o *headspace*. Então, visando aumentar essa transferência, a extração do tributilclorestanho por HS-SPME foi conduzida a 60 °C, utilizando 0 e 60 min como tempos de equilíbrio e extração, respectivamente. O cromatograma obtido após a extração por HS-SPME à 60 °C, utilizando uma concentração de 200 mg L⁻¹ de tributilclorestanho, pode ser observado na Figura 2-11.

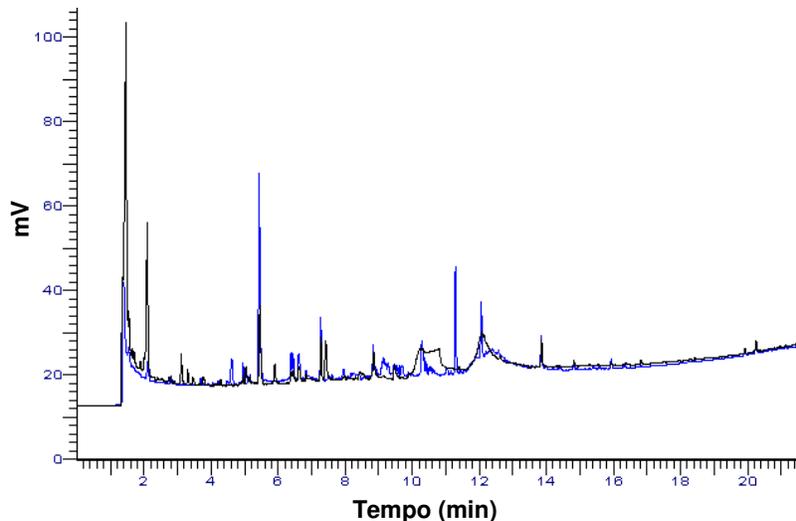


Figura 2-10. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu₃ClSn com concentração de 200 mg L⁻¹. Condições da extração: tempo de equilíbrio - 0 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - 27,5 °C (temperatura ambiente); fibra: PDMS 100 µm; concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 10 °C min⁻¹ de 80 até 280 °C e 1 min a 280 °C; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 320 °C; vazão de He (gás de arraste): 1,3 mL min⁻¹; vazão de N₂ (gás auxiliar): 40 mL min⁻¹. (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (---) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração).

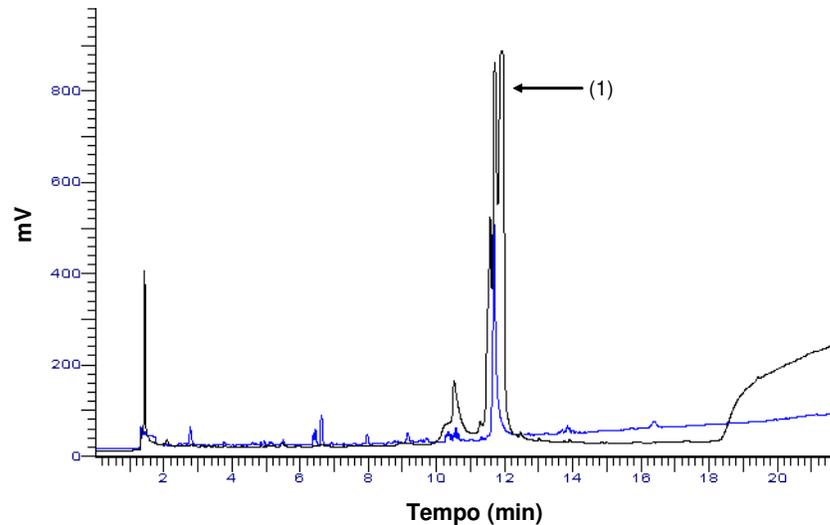


Figura 2-11. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de 200 mg L^{-1} . Condições da extração: tempo de equilíbrio - 0 min; tempo de extração - 1 h; temperatura de extração - $60 \text{ }^\circ\text{C}$; fibra: PDMS $100 \mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do injetor: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do detector: $320 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de N_2 (gás auxiliar): 40 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do tributilestano (tributilclorestano derivado com NaBEt_4).

Um sinal analítico intenso em *ca.* 12 min foi observado no cromatograma em preto da Figura 2-11, quando comparado ao branco da extração (cromatograma em azul na Figura 2-11), que apresentou um sinal de menor intensidade. O sinal analítico observado no cromatograma em preto na Figura 2-11 pode ser atribuído ao tributilclorestano derivado (tributilestano - Bu_3EtSn). Dessa forma, uma concentração de 2 mg L^{-1} de tributilclorestano foi avaliada na extração por HS-SPME, sendo a extração conduzida nas mesmas condições experimentais: temperatura de extração a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de equilíbrio de 0 min e tempo de extração de 1 h. No entanto, nenhum sinal referente à espécie de interesse (tributilclorestano derivado) foi identificado no cromatograma obtido após a extração (resultados não apresentados). Esse resultado pode ser atribuído ao baixo tempo de equilíbrio (0 min), entre a solução e o *headspace* (antes da introdução da fibra no frasco reacional), quando utilizada uma baixa concentração (ex. 2 mg L^{-1}) da espécie de interesse na extração por HS-SPME. Esse tempo de equilíbrio é responsável por saturar o *headspace* com as espécies de

interesse; se o tempo de equilíbrio utilizado na extração por HS-SPME não for o suficiente para saturar o *headspace* com as espécies de interesse, há uma probabilidade da fibra de SPME saturar-se, principalmente, com as espécies mais voláteis. Como o tributiletilestanho (tributilcloroestanho após a reação com NaBEt_4) é considerado uma espécie de média a baixa volatilidade (pressão de vapor a $25\text{ }^\circ\text{C} = 2,20 \times 10^{-3}$ torr – vide ANEXO VI), um tempo de equilíbrio entre a fase líquida e o *headspace*, seria necessário. Como observado nas condições de extração descritas na legenda do cromatograma da Figura 2-11, nenhum tempo de equilíbrio foi estabelecido no procedimento de extração. Porém, devido à alta concentração (200 mg L^{-1}) de tributilcloroestanho, utilizada no procedimento de extração por HS-SPME, a fase *headspace* pode ser saturada mais rapidamente quando comparada à utilização de menores concentrações, por exemplo 2 mg L^{-1} , da espécie de interesse. Neste contexto, uma concentração de 2 mg L^{-1} foi utilizada na extração, mas aplicando-se um tempo de equilíbrio de 1 h. Esse tempo de equilíbrio é definido como o tempo antes da exposição da fibra (vide item 2.3.3.1). O cromatograma observado na Figura 2-12 foi obtido após o procedimento de extração por HS-SPME, utilizando-se uma concentração de 2 mg L^{-1} de tributilcloroestanho, 1 h de tempo de equilíbrio e 1 h de tempo de extração, sendo a extração conduzida à $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando o cromatograma obtido após a extração do tributilcloroestanho (cromatograma em preto na Figura 2-12) com o cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse – branco da extração (cromatograma em azul na Figura 2-12), observa-se o sinal analítico, referente, possivelmente, ao tributiletilestanho (tributilcloroestanho após a reação com NaBEt_4) em *ca.* 12 min. Utilizando-se concentrações de 1000 e $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de tributilcloroestanho na extração por HS-SPME (resultados não apresentados), nenhum sinal analítico referente à espécie de interesse foi detectada, mesmo fixando as mesmas condições experimentais que na extração envolvendo uma concentração de 2 mg L^{-1} de tributilcloroestanho (tempo de equilíbrio: 1 h; tempo de extração: 1 h e temperatura de extração: $60\text{ }^\circ\text{C}$ – vide legenda da Figura 2-12).

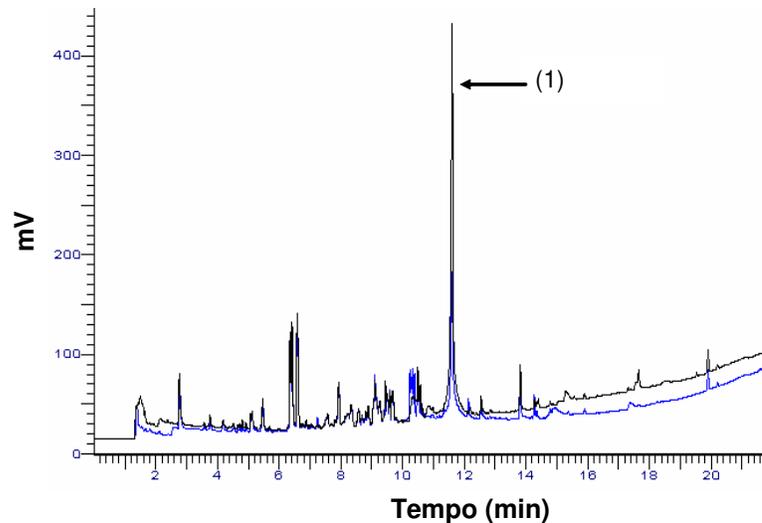


Figura 2-12. Cromatograma obtido pelo GC-ECD, após o procedimento de extração por HS-SPME do Bu_3ClSn com concentração de 2 mg L^{-1} . Condições da extração: tempo de equilíbrio – 1 h; tempo de extração – 1 h; temperatura de extração - $60 \text{ }^\circ\text{C}$; fibra: PDMS $100 \text{ }\mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do injetor: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do detector: $320 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de N_2 (gás auxiliar): 40 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (—) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do tributiletilestanho (tributilcloroestanho derivado com NaBEt_4).

Portanto, devido à baixa sensibilidade encontrada para o ECD em relação à espécie tributiletilestanho (tributilcloroestanho após reação com NaBEt_4), outro detector foi avaliado.

2.4.1.2. Avaliação do detector por ionização em chama

O detector por ionização em chama (FID), embora não seletivo, apresenta boa sensibilidade para as espécies de interesse (tributilcloroestanho, dibutildicloroestanho e butiltricloroestanho derivadas com NaBEt_4) [110]. A Figura 2-13 apresenta o cromatograma obtido após a extração das três espécies de interesse por HS-SPME, utilizando-se *ca.* $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (concentração final de cada espécie de interesse, após a diluição para a extração por HS-SPME - para detalhes do procedimento de extração

vide item 2.3.3.2). Neste experimento, a extração por HS-SPME foi realizada, utilizando-se tempos de equilíbrio de 30 min e tempos de extração de 1 h, sendo a mesma conduzida à temperatura ambiente. No entanto, um pico, no mesmo tempo de retenção (*ca.* 12 min) da espécie tributilestano (tributilcloroestano derivada com NaBEt₄) foi observado, quando a extração foi conduzida na ausência das espécies de interesse (branco da extração). O cromatograma obtido após a extração na ausência das espécies de interesse pode ser observado na Figura 2-14. Resultados similares já haviam sido observados para os experimentos com o GC-ECD (observe o cromatograma obtido após a extração do tributilcloroestano por HS-SPME, com o cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie - cromatogramas sobrepostos da Figura 2-12). Esse sinal detectado no cromatograma obtido no GC-FID, após a extração por HS-SPME na ausência do analito, pode ser devido à um efeito de memória na fibra de SPME, isto é, mesmo utilizando-se uma temperatura alta no injetor do GC-FID (280 °C – vide item 2.3.3.2), uma quantidade (em massa) da espécie tributilcloroestano ainda permanecia adsorvida na fibra e, assim, extrações consecutivas das espécies de interesse por HS-SPME, conduziram a um erro sistemático no procedimento analítico. Visando analisar este efeito de memória, a fibra de SPME foi introduzida no injetor do GC-FID, após a corrida cromatográfica referente à extração da espécie tributilcloroestano. Esse procedimento foi repetido cinco vezes. Nenhum sinal foi detectado no cromatograma (resultado não mostrado) utilizando este procedimento. Então, concluiu-se que o sinal observado em *ca.* 12 min no cromatograma obtido após a extração por HS-SPME na ausência das espécies de interesse (Figura 2-14), não poderia estar correlacionado aos efeitos de memória da fibra de SPME.

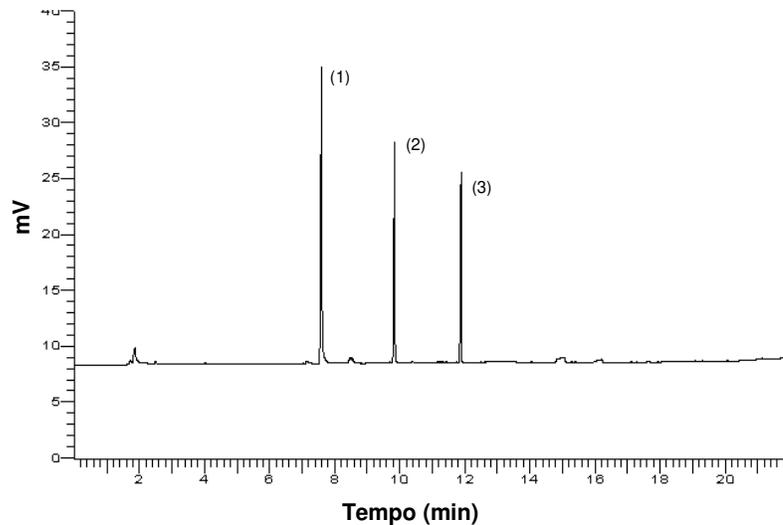


Figura 2-13. Cromatograma obtido pelo GC-FID, após o procedimento de extração por HS-SPME, com concentração de $138 \mu\text{g L}^{-1}$ para BuCl_3Sn e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e Bu_3ClSn . Condições da extração: tempo de equilíbrio – 30 min; tempo de extração – 1 h; temperatura de extração - $28 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente); fibra: PDMS $100 \mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do injetor: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do detector: $300 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de H_2 : 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético: 450 mL min^{-1} . (1) Sinal do butiltrietilestanho (butiltricloroestanho derivado com NaBEt_4); (2) Sinal do dibutildietilestanho (dibutildicloroestanho derivado com NaBEt_4); (3) Sinal do tributiletilestanho (tributiltricloroestanho derivado com NaBEt_4).

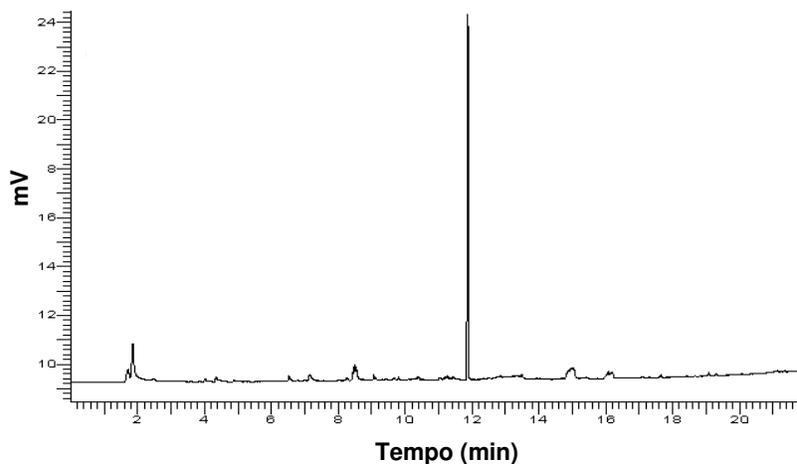


Figura 2-14. Cromatograma obtido pelo GC-FID, após o procedimento de extração por HS-SPME na ausência das espécies de interesse. Condições da extração: tempo de equilíbrio – 30 min; tempo de extração – 1 h; temperatura de extração - $28 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente); fibra: PDMS $100 \mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do injetor: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do detector: $300 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de H_2 : 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético: 450 mL min^{-1} .

A fim de mudar o tempo de retenção do tributilestano (tributilcloroestano após a reação com NaBEt_4), a taxa de aquecimento do forno do GC-FID foi alterada de 10 para 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A Figura 2-15 apresenta o cromatograma obtido após a extração das três espécies de interesse, utilizando-se na extração por HS-SPME uma concentração de ca. 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada espécie, um tempo de equilíbrio de 30 min, um tempo de extração de 1 h e uma taxa de aquecimento do forno do GC-FID de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ao invés de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (compare as legendas das Figuras 2-13 e 2-15). Quando o cromatograma obtido após a extração das espécies por HS-SPME (cromatograma em preto na Figura 2-15) é comparado ao cromatograma obtido após a extração na ausência das espécies (cromatograma em azul na Figura 2-15), não foi observado qualquer pico no tempo de retenção da espécie tributilestano (tributilcloroestano derivada com NaBEt_4). Dessa forma, os parâmetros instrumentais do GC-FID foram fixados como segue: programa de aquecimento do forno: 1ª etapa - 1 min a 80 $^{\circ}\text{C}$, 2ª etapa - 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 80 até 200 $^{\circ}\text{C}$, 3ª etapa - 1 min a 200 $^{\circ}\text{C}$, 4ª etapa - 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 200 a 280 $^{\circ}\text{C}$ e 5ª etapa - 1 min a 280 $^{\circ}\text{C}$; e temperatura do detector a 300 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura do injetor foi otimizada para cada espécie de interesse (assunto abordado no próximo item - 2.4.1.3).

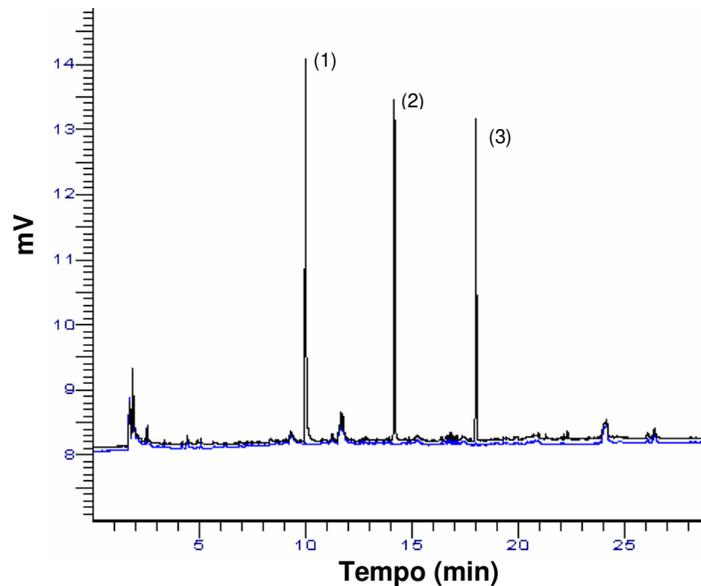


Figura 2-15. Cromatograma obtido pelo GC-FID, após o procedimento de extração por HS-SPME, com concentração de $55 \mu\text{g L}^{-1}$ para BuCl_3Sn e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e Bu_3ClSn . Condições da extração: tempo de equilíbrio – 30 min; tempo de extração – 1 h; temperatura de extração - $28 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente); fibra: PDMS $100 \mu\text{m}$; concentração de NaBEt_4 : 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0; tempo de dessorção: 15 min. Parâmetros instrumentais: programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$; $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do injetor: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do detector: $300 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste): $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de H_2 : 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético: 450 mL min^{-1} . (—) Cromatograma obtido após a extração da espécie de interesse e (---) cromatograma obtido após a extração na ausência da espécie de interesse (branco da extração). (1) Sinal do butiltrietilestanho (butiltricloroestanho derivado com NaBEt_4); (2) Sinal do dibutildietilestanho (dibutildicloroestanho derivado com NaBEt_4); (3) Sinal do tributiletilestanho (tributildicloroestanho derivado com NaBEt_4).

2.4.1.3. Influência da temperatura do injetor do GC-FID na dessorção dos organoestânicos

A literatura reporta intervalo de 250 a $285 \text{ }^\circ\text{C}$, para a temperatura de dessorção, das espécies monobutilestanho, dibutilestanho e tributilestanho derivadas com NaBEt_4 , empregando a extração por HS-SPME [2,110-112]. Le Gac *et al.* [112] estudaram o efeito da temperatura de dessorção para várias espécies organoestânicas, utilizando a fibra Carboxen/PDMS. Os autores observaram que temperaturas de *ca.* $285 \text{ }^\circ\text{C}$ foram suficientes para a dessorção das espécies de interesse, as quais incluíram compostos com pontos de ebulição maiores que $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

No presente trabalho, a temperatura de dessorção foi avaliada no intervalo de 200 a 280 °C, utilizando a fibra PDMS 100 µm. A Figura 2-16 apresenta um gráfico de barras, representando a área do sinal cromatográfico, em função da temperatura do injetor, para as três espécies de interesse. Os experimentos foram realizados em triplicata, em dias diferentes e em ordem aleatória. O tempo de dessorção (tempo em que a fibra permaneceu no injetor do CG) foi de 15 min. As condições de extração das espécies de interesse por HS-SPME, bem como os parâmetros instrumentais do GC-FID, utilizados para a separação das espécies, estão descritas no item 2.3.3.2.

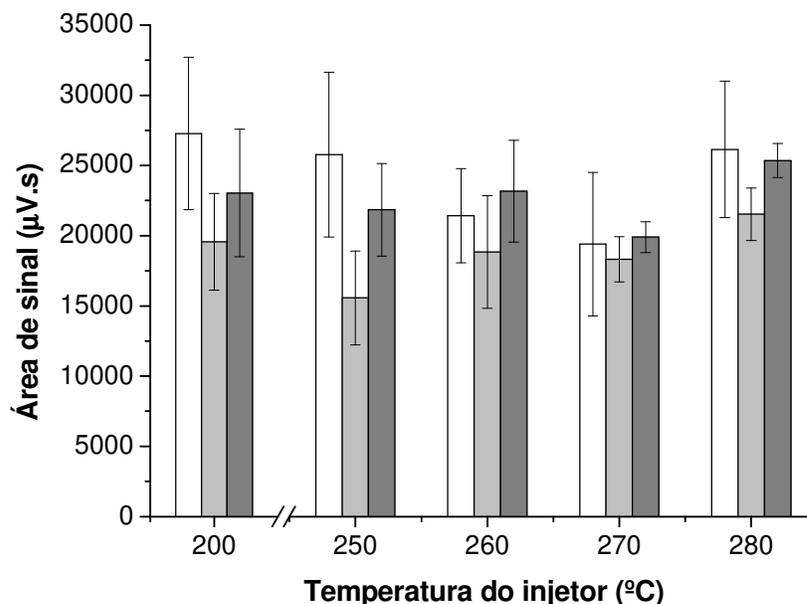


Figura 2-16. Influência da temperatura do injetor do GC-FID na dessorção dos organoestânicos de interesse derivados com NaBEt₄. (□) butilcloroestanho - BuCl₃Sn, (▒) dibutildicloroestanho - Bu₂Cl₂Sn e (■) tributilcloroestanho - Bu₃ClSn. Número de experimentos = 3. Condições da extração por HS-SPME: fibra de SPME: PDMS 100 µm; tempo de equilíbrio: 30 min; tempo de extração: 1 h; temperatura de extração: 28 °C (temperatura ambiente); concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0 e tempo de dessorção: 15 min.

A decomposição térmica das espécies de interesse, geralmente observada por meio do alargamento dos picos, não foi notada para nenhuma das temperaturas avaliadas (resultados não apresentados). Para a espécie butiltricloroestanho derivada com NaBEt₄, não foi observada boa precisão, pois o desvio padrão relativo variou entre 16 e 26 %, para o intervalo de temperatura estudado. Para as duas outras espécies

(dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho derivadas com NaBEt_4), o desvio padrão relativo variou entre 5 e 9 %, utilizando-se as temperaturas de 270 e 280 °C, e entre 16 e 21 % para as temperaturas entre 200 e 250 °C. Os maiores valores do desvio padrão relativo, envolvendo baixas temperaturas de dessorção (200-250 °C), podem indicar que estes valores de temperaturas não garantem a dessorção suficientemente rápida das espécies dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho derivadas com NaBEt_4 .

Em função dos resultados encontrados, e sendo desejável uma dessorção rápida, a temperatura do injetor foi fixada em 280 °C para os procedimentos posteriores.

2.4.1.4. Avaliação das fibras de SPME

Cinco fibras comerciais de diferentes composições, empregada em SPME, foram avaliadas para a extração das espécies. De acordo com a literatura, a fibra PDMS 100 μm é a mais utilizada. No entanto, também é reportado o emprego da fibra Carboxen/PDMS [112]. A Figura 2-17 apresenta um gráfico de barras, representando a área do sinal cromatográfico das três espécies de interesse, em função de diferentes composições da fibra de SPME. Neste procedimento, foi utilizado um tempo de equilíbrio de 30 min, um tempo de extração (tempo em que a fibra ficou exposta no frasco reacional) de 15 min, 0,5 % (m/v) de NaBEt_4 e pH 5,0, sendo a extração realizada à temperatura ambiente. O tempo em que a fibra de SPME permaneceu no injetor do GC-FID (tempo de dessorção) foi de 15 min .

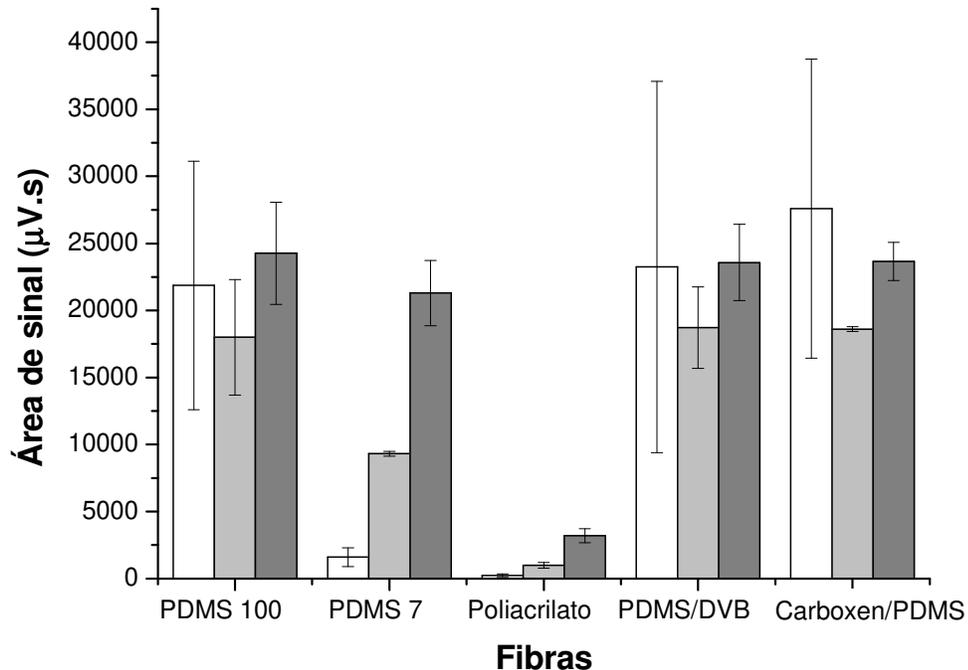


Figura 2-17. Avaliação de fibras comerciais de diferentes composições, empregada em SPME, para a extração por HS-SPME dos organoestânio de interesse derivados com NaBEt₄. (□) butilcloroestanho - BuCl₃Sn, (▒) dibutildicloroestanho - Bu₂Cl₂Sn e (■) tributilcloroestanho - Bu₃ClSn. Número de experimentos = 3. Condições da extração por HS-SPME: tempo de equilíbrio: 30 min; tempo de extração: 15 min; temperatura de extração: 28,0 °C (temperatura ambiente); concentração de NaBEt₄: 0,5 % (m/v); pH da reação: 5,0 e tempo de dessorção: 15 min.

A eficiência da extração foi semelhante para as fibras PDMS 100 µm, PDMS/DVB e Carboxen/PDMS, para as três espécies de interesse. O desvio padrão relativo variou de 16 a 42 % para a fibra PDMS 100 µm, de 12 a 60 % para a fibra PDMS/DVB e de 1 a 40 % para a Carboxen/PDMS. Essa dispersão dos dados pode ter a contribuição da variação observada para os experimentos realizados em dias diferentes.

A fibra de poliacrilato, por ter característica polar, não apresentou interações com as espécies de interesse, conforme observado pelos baixos valores dos sinais analíticos. Devido ao pequeno volume de fase do recobrimento para a fibra PDMS 7 µm (0,026 mm³) quando comparado à fibra PDMS 100 µm (0,612 mm³) (vide Quadro 2-2), também não foi observada boa eficiência de extração para as espécies butiltricloroestanho e dibutildicloroestanho derivadas com NaBEt₄, utilizando a fibra

PDMS 7 μm . Dessa forma, as fibras PDMS 100 μm , PDMS/DVB e Carboxen/PDMS foram escolhidas para prosseguir os experimentos.

2.4.2. Estudos preliminares do acoplamento SPME-GF AAS com soluções padrão dos organoestânicos

Para a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, a programação de temperatura do forno de grafite foi fixada, de modo a observar uma extração seletiva, isto é, expor a fibra em um intervalo de temperatura compatível com a volatilização dos analitos, de modo a extrair apenas as espécies de interesse. Nestes estudos, foi tomado como referência, o ponto de ebulição dos organoestânicos que está compilado no Quadro 2-4 [112]. Outras propriedades dessas espécies também podem ser consultadas nos Anexos I-VI.

Quadro 2-4. Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$) das espécies de interesse a 760 mmHg

Ligante	Espécie		
	BuSn^{3+}	$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Bu_3Sn^+
Cloro	230	286	300-302
Etil	160	201	244

Precisão de ± 5 $^{\circ}\text{C}$.

A fim de avaliar a retenção das espécies de interesse (butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho, derivadas com NaBEt_4) na fibra de SPME, a mesma foi introduzida no atomizador em diferentes temperaturas do forno de grafite. A Figura 2-18 apresenta os cromatogramas obtidos após a introdução da fibra de SPME no atomizador, à uma temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, conforme a programação do forno de grafite descrita na Tabela 2-1. Nenhum sinal analítico das espécies de interesse foi observado no cromatograma obtido após a exposição da fibra no atomizador à essa

temperatura (150 °C), na ausência do fluxo de argônio (Figura 2-18A), ou utilizando uma vazão de 50 mL min⁻¹ de argônio (Figura 2-18B). Esses experimentos foram realizados visando observar se na ausência do fluxo de argônio haveria um maior contato das espécies de interesse com a fibra, ou se a presença da vazão de gás, poderia controlar a direção do fluxo das espécies volatilizadas para a região onde se encontra a fibra (detalhes do procedimento estão descritos no item 2.3.5).

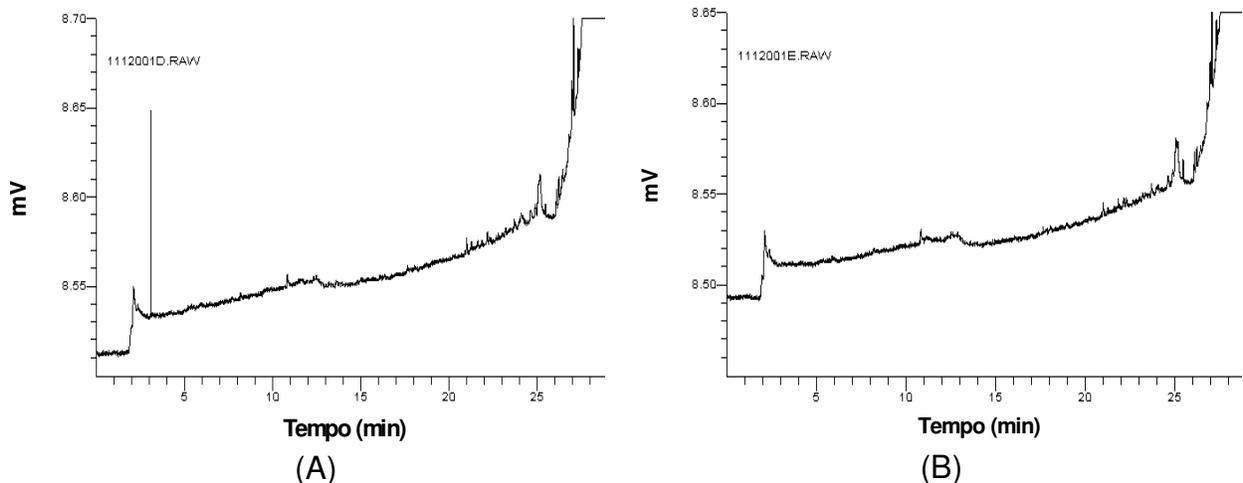


Figura 2-18. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das três espécies organoestânicas de interesse, em solução padrão, utilizando uma temperatura de 150 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. (A) Exposição da fibra na ausência do fluxo de argônio; (B) exposição da fibra usando uma vazão de argônio de 50 mL min⁻¹ (vide Tabela 2-1). Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie - 6 mg L⁻¹; fibra de SPME - PDMS 100 µm; tempo de exposição da fibra no atomizador - 901 s / ca. 15 min; volume da solução introduzida no atomizador - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no atomizador - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - 280 °C; temperatura do detector - 300 °C; programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹.

A Figura 2-19 apresenta os cromatogramas obtidos após a exposição da fibra de SPME à uma temperatura do forno de grafite de 100 °C. Na Figura 2-19(A) foi introduzida no atomizador uma solução padrão de butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho, com concentração de 6 mg L⁻¹ para cada espécie, e na Figura 2-19(B) foi utilizada uma concentração de 1 mg L⁻¹ para cada espécie. Como apresentado nos cromatogramas da Figura 2-19, foram observados

sinais analíticos de pequena intensidade no tempo de retenção (ca. 19 min) do tributiletilestanho (tributilcloroestanho derivado com NaBEt_4).

O tempo de retenção foi estabelecido, extraindo-se individualmente cada espécie de interesse pelo processo HS-SPME (item 2.3.3.2), e introduzindo-se a fibra, após a extração, no injetor do cromatógrafo. Utilizando-se esse procedimento, o sinal analítico da espécie butiltrietilestanho (butiltricloroestanho derivado com NaBEt_4) foi observado em ca. 11 min, do dibutildietilestanho (dibutildicloroestanho derivado com NaBEt_4) em ca. 15 min e do tributiletilestanho (tributilcloroestanho derivado com NaBEt_4) em ca. 19 min. Na Figura 2-19(A), a área de sinal obtida para o pico em 19 min foi ca. $370 \mu\text{V.s}$, enquanto a área de sinal para o mesmo pico observado na Figura 2-19(B) apresentou um valor de ca. $32 \mu\text{V.s}$. Nenhum sinal foi observado nos tempos de retenção do dibutildietilestanho (15 min) e do butiltrietilestanho (11 min). A intensidade dos sinais analíticos observados na Figura 2-19 podem indicar baixos rendimentos de retenção do tributiletilestanho (tributilcloroestanho derivado com NaBEt_4), na fibra de SPME.

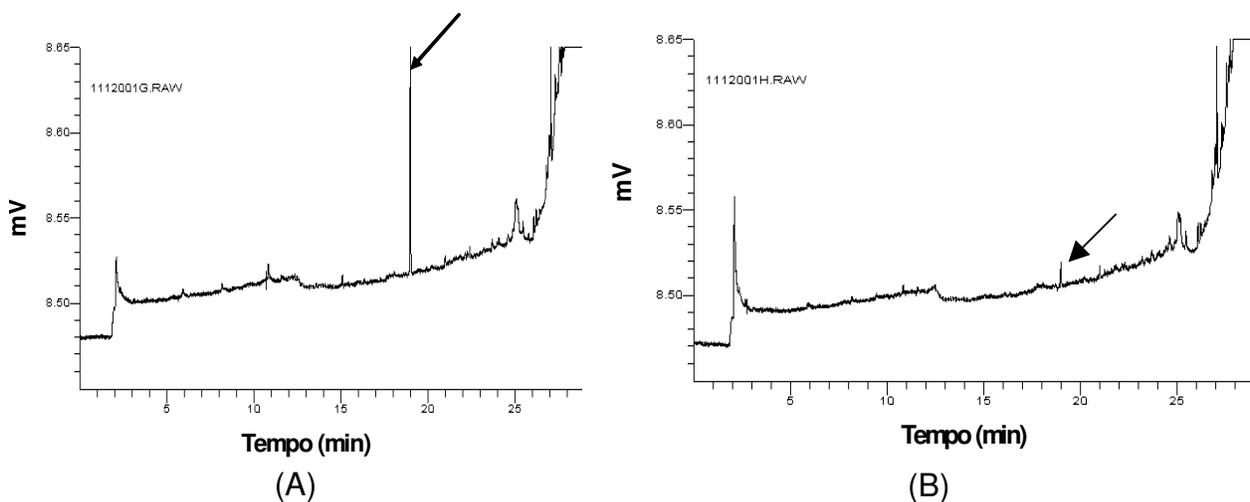


Figura 2-19. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das três espécies organoestânicas de interesse, em solução padrão, utilizando uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a exposição da fibra no espectrômetro. (A) Concentração de 6 mg L^{-1} de cada espécie de interesse; (B) Concentração de 1 mg L^{-1} de cada espécie de interesse. Condições da retenção por SPME-GF AAS: fibra de SPME - PDMS $100\text{ }\mu\text{m}$; tempo de exposição da fibra no atomizador - 901 s / ca. 15 min (vide Tabela 2-2); volume da solução introduzida no atomizador - $49\text{ }\mu\text{L}$; volume de NaBEt_4 $0,5\%$ (m/v) introduzido no atomizador - $50\text{ }\mu\text{L}$. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min ; temperatura do injetor - $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura do detector - $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; programação de temperatura - 1 min a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 1 min a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 min a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - $1,3\text{ mL min}^{-1}$; vazão de H_2 - 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético - 450 mL min^{-1} .

A Figura 2-20 apresenta os cromatogramas obtidos após a exposição da fibra de SPME em temperaturas do forno de grafite < 100 °C. A Figura 2-20(A) apresenta o cromatograma obtido após a exposição da fibra à uma temperatura do forno de grafite de 40 °C. Neste procedimento, a temperatura de 40 °C foi fixada por 594 s do tempo total (1050 s) utilizado para a exposição da fibra; no tempo de exposição restante (456 s), a temperatura foi fixada em 30 °C. A Figura 2-20(B) apresenta o cromatograma obtido após a exposição da fibra de SPME no atomizador, utilizando uma etapa de 60 °C (198 s) na rampa de temperatura do forno de grafite; no tempo de exposição restante (852 s), a temperatura foi fixada em 30 °C (456 s) e em 40 °C (396 s). A Figura 2-20(C) apresenta o cromatograma obtido após a exposição da fibra de SPME no atomizador, utilizando duas etapas de 60 °C (396 s), na rampa de temperatura do forno de grafite; no tempo de exposição restante (654 s), a temperatura foi fixada em 30 °C (456 s) e 40 °C (198 s). A rampa de temperatura do forno de grafite, utilizada para a exposição da fibra de SPME, foi estabelecida em etapas, de modo à facilmente modificá-las. Para maiores detalhes da programação do forno de grafite para temperaturas < 100 °C, vide Tabela 2-3 (item 2.3.5).

De acordo com a Figura 2-20, foram observados sinais analíticos de intensidade relativamente maiores, utilizando uma temperatura do forno de grafite de 40 °C em relação à temperatura de 100 °C, para a exposição da fibra de SPME. Para a exposição da fibra à 40 °C (Figura 2-20A), foram obtidas áreas de sinais analíticos de *ca.* 70, 220 e 280 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$, nos tempos de retenção do butiltrietilestanho, dibutildietilestanho e tributiletilestanho, respectivamente (espécies de interesse derivadas com NaBEt_4). Com uma etapa de 60 °C na rampa de temperatura do forno de grafite, utilizada para a exposição da fibra de SPME (Figura 2-20B), foram obtidas áreas de sinais analíticos de *ca.* 97 e 156 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ nos tempos de retenção do dibutildietilestanho e do tributiletilestanho; nenhum sinal analítico foi observado no tempo de retenção do butiltrietilestanho. Já para duas etapas de 60 °C na rampa de temperatura do forno de grafite, utilizada para a exposição da fibra de SPME (Figura 2-20C), foi obtida uma área de *ca.* 128 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ no tempo de retenção do tributiletilestanho; no tempo de retenção do butiltrietilestanho e do dibutildietilestanho, nenhum sinal analítico foi observado. O tempo de retenção das

espécies de interesse na Figura 2-20 é diferente da Figura 2-19, pois a coluna cromatográfica, utilizada no GC-FID, foi trocada por outra de mesma composição (item 2.3.1). O tempo de retenção foi novamente avaliado, com uma mistura padrão das espécies de interesse, pelo procedimento HS-SPME (item 2.3.3.2). Utilizando-se esse procedimento, o sinal analítico da espécie butiltrietilestanho (butiltricloroestanho derivado com NaBEt_4) foi observado em *ca.* 10 min, do dibutildietilestanho (dibutildicloroestanho derivado com NaBEt_4) em *ca.* 14 min e do tributiletilestanho (tributiclouroestanho derivado com NaBEt_4) em *ca.* 18 min.

Portanto, o aumento da temperatura do forno de grafite, utilizada para a exposição da fibra de SPME, contribuiu negativamente para a retenção das espécies de interesse butiltricloroestanho, dibutildicloroestanho e tributiclouroestanho derivadas com NaBEt_4 , de modo que para duas etapas de 60 °C na rampa de temperatura (durante 396 s), nenhum sinal analítico foi observado no tempo de retenção do butiltrietilestanho e do dibutildietilestanho. Dessa forma, para temperaturas maiores que 60 °C, como por exemplo, 100 e 150 °C, uma fração das espécies foi volatilizada para fora do atomizador, antes da exposição da fibra de SPME. Para a exposição da fibra em temperaturas do forno de grafite fixadas em 100 °C, apenas um sinal analítico, no tempo de retenção do tributiclouroestanho derivado com NaBEt_4 , foi observado. Para 150 °C, nenhum sinal analítico nos tempos de retenção das espécies de interesse foi detectado. Temperaturas do forno de grafite < 30 °C não foram avaliadas, por causa da proximidade à temperatura ambiente. Quanto mais próxima da temperatura ambiente estiver a temperatura do forno de grafite, maior será a variação. O GF AAS não foi construído para operar nessa temperatura.

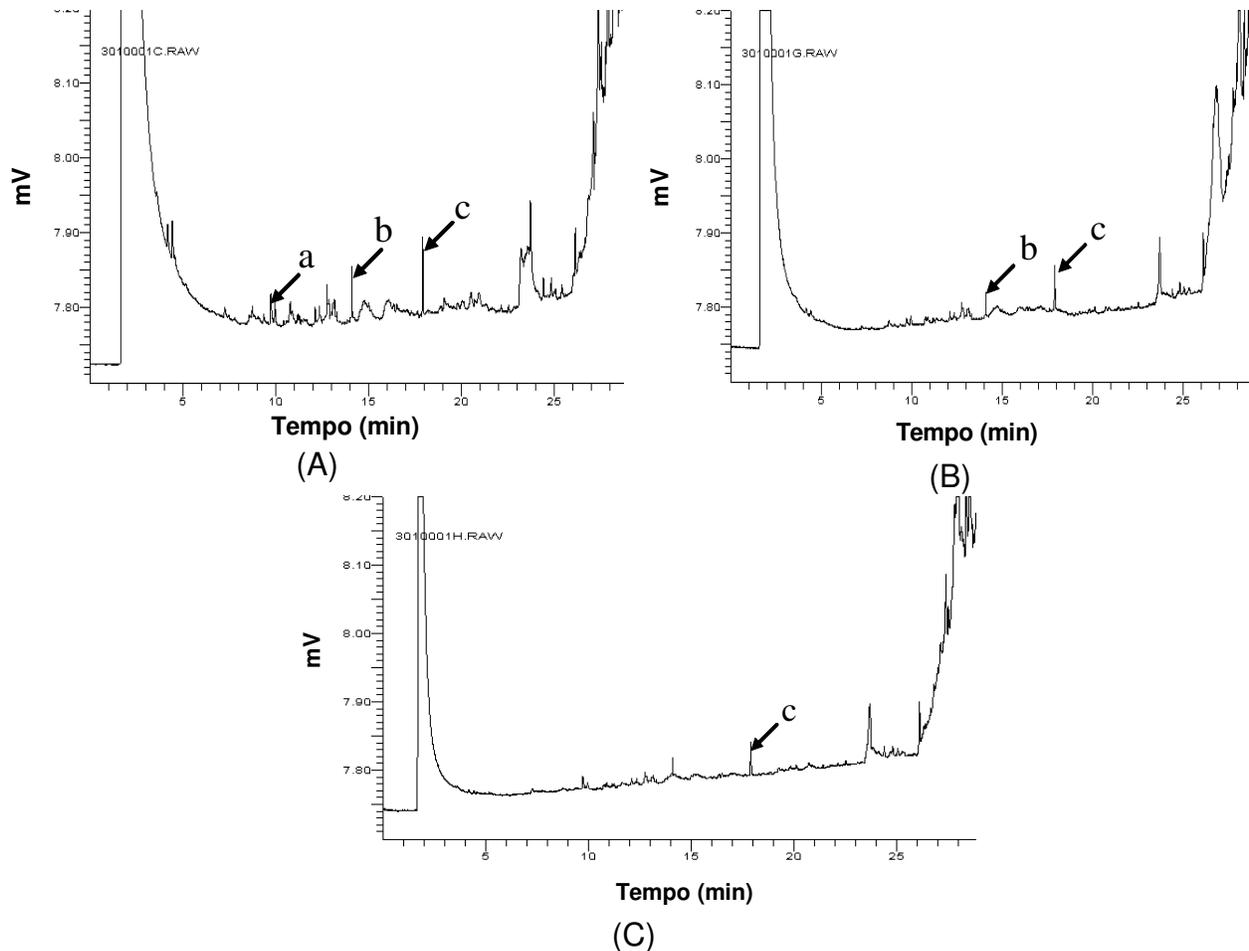


Figura 2-20. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das três espécies organoestênicas de interesse, em solução padrão, utilizando temperaturas do forno de grafite < 100 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. (A) Exposição da fibra utilizando uma temperatura do forno de grafite de 40 °C; (B) exposição da fibra utilizando uma temperatura de 60 °C em uma etapa da programação do forno de grafite; (C) exposição da fibra utilizando uma temperatura de 60 °C em duas etapas da programação do forno de grafite. Para maiores detalhes consulte Tabela 2-3. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie - 1 mg L⁻¹; fibra de SPME - PDMS 100 µm; tempo de exposição da fibra no atomizador - 1050 s / ca. 17,5 min; volume da solução introduzida no atomizador - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no atomizador - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor – 280 °C; temperatura do detector – 300 °C; programação de temperatura do forno - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹.

2.4.3. Estudos da retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS em suspensões de sedimento

2.4.3.1. Avaliação do tipo de fibra

Para a retenção das espécies de interesse, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS, em suspensões de sedimento, foi proposta, primeiramente, a programação de temperatura do forno de grafite que apresentou maiores valores de sinais analíticos para as espécies de interesse, nos estudos com soluções padrão (temperatura de exposição da fibra = 40 °C, vide Tabela 2-3). Neste procedimento, foi utilizada uma amostra de sedimento dopada com 75 mg kg⁻¹ de cada espécie de interesse, e um tempo de *ca.* 17,5 min para a exposição da fibra no atomizador. Para maiores detalhes do procedimento vide item 2.3.6. A Figura 2-21 apresenta o cromatograma obtido após a exposição da fibra de SPME no atomizador do GF AAS, utilizando uma temperatura do forno de grafite de 40 °C. Nenhum sinal analítico das espécies de interesse foi observado neste cromatograma. Esse comportamento se deve ao fato das espécies de interesse apresentar, possivelmente, um comportamento diferente quando presentes em suspensão de sedimento em comparação com solução aquosa. Assim, devido a este fato, a melhor temperatura do forno de grafite observada para a exposição da fibra de SPME, utilizando soluções padrão, não apresentou bons resultados para a exposição da fibra em suspensões de sedimento. Dessa forma, a temperatura do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra de SPME foi aumentada para 100 °C (vide Tabela 2-4). A Figura 2-22 apresenta o cromatograma obtido após a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, utilizando essa temperatura para a exposição da fibra. Sinais de baixa intensidade das espécies de interesse foram observados neste cromatograma. Os sinais em destaque na Figura 2-22 se referem aos picos obtidos nos tempos de retenção do butiltricloroestanho (a), dibutildicloroestanho (b) e tributilcloroestanho (c), derivados com NaBEt₄. Neste experimento, foi utilizada uma amostra de sedimento dopada com 75 mg kg⁻¹ de cada espécie de interesse.

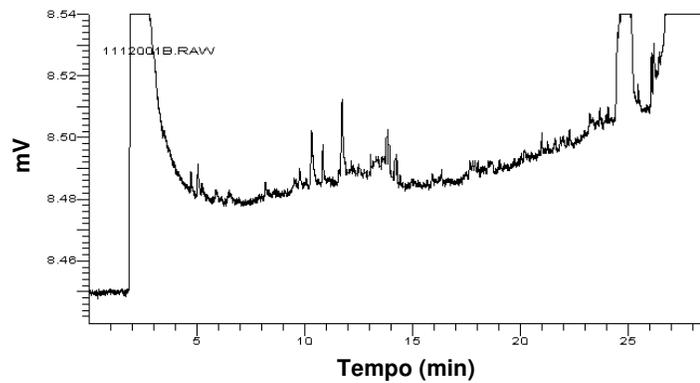


Figura 2-21. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse, em suspensão de sedimento, utilizando uma temperatura de 40 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento - 75 mg kg⁻¹; fibra de SPME - PDMS 100 µm; tempo de exposição da fibra no atomizador - 1050 s / ca. 17,5 min (consulte Tabela 2-3); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor – 280 °C; temperatura do detector – 300 °C; programação de temperatura - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹.

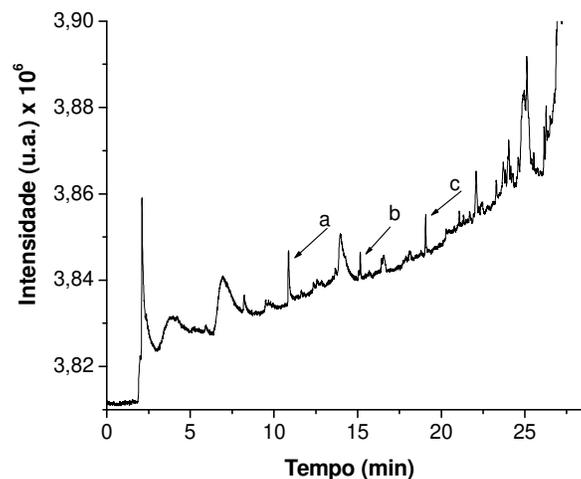


Figura 2-22. Cromatograma obtido por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse, em suspensão de sedimento, utilizando uma temperatura de 100 °C para a exposição da fibra no espectrômetro. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; fibra de SPME - PDMS 100 µm; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor – 280 °C; temperatura do detector – 300 °C; programação de temperatura - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,3 mL min⁻¹; vazão de H₂ - 55 mL min⁻¹; vazão de ar sintético - 450 mL min⁻¹. Espécies organoestânicas BuCl₃Sn (a), Bu₂Cl₂Sn (b) e Bu₃ClSn (c), derivadas com NaBEt₄.

Nos cromatogramas obtidos após a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, para temperaturas do forno de grafite de 40 (Figura 2-21) e 100 °C (Figura 2-22), foi utilizada a fibra PDMS 100 µm. Visando aumentar a eficiência do processo de retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, outras composições de fibras de SPME foram estudadas: a PDMS/DVB e a Carboxen/PDMS. Essas composições de fibra de SPME apresentaram resultados similares à fibra PDMS 100 µm, utilizando a técnica HS-SPME (assunto abordado no item 2.4.1.4).

A Figura 2-23 apresenta um gráfico de barras, para as três espécies de interesse, representando a área do sinal cromatográfico, em função do tipo de fibra utilizada (PDMS/DVB ou Carboxen/PDMS) no procedimento de retenção por SPME-GF AAS. Neste experimento, foi utilizada a programação descrita na Tabela 2-4 (vide item 2.3.6), utilizando uma temperatura do forno de grafite de 100 °C para a exposição da fibra, e um tempo de exposição de 986 s (ca. 16,5 min). A Figura 2-24 apresenta os cromatogramas típicos obtidos após a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, utilizando esses dois tipos de fibra de SPME.

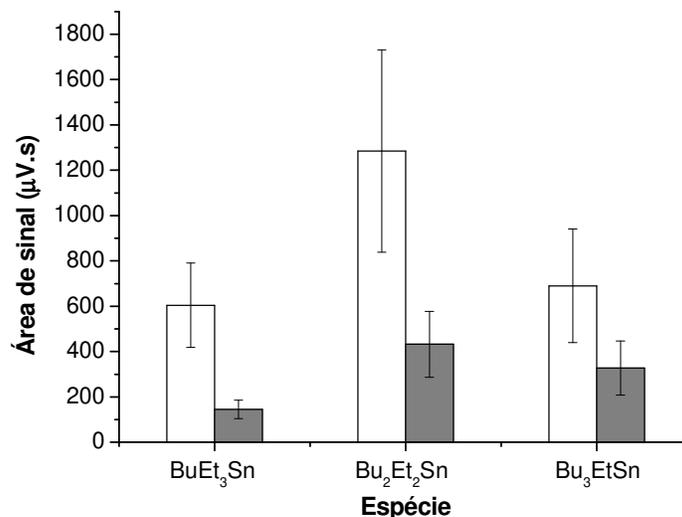


Figura 2-23. Avaliação das fibras PDMS/DVB e Carboxen/PDMS, empregadas em SPME, na retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. (□) PDMS/DVB e (■) Carboxen/PDMS. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 °C; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL.

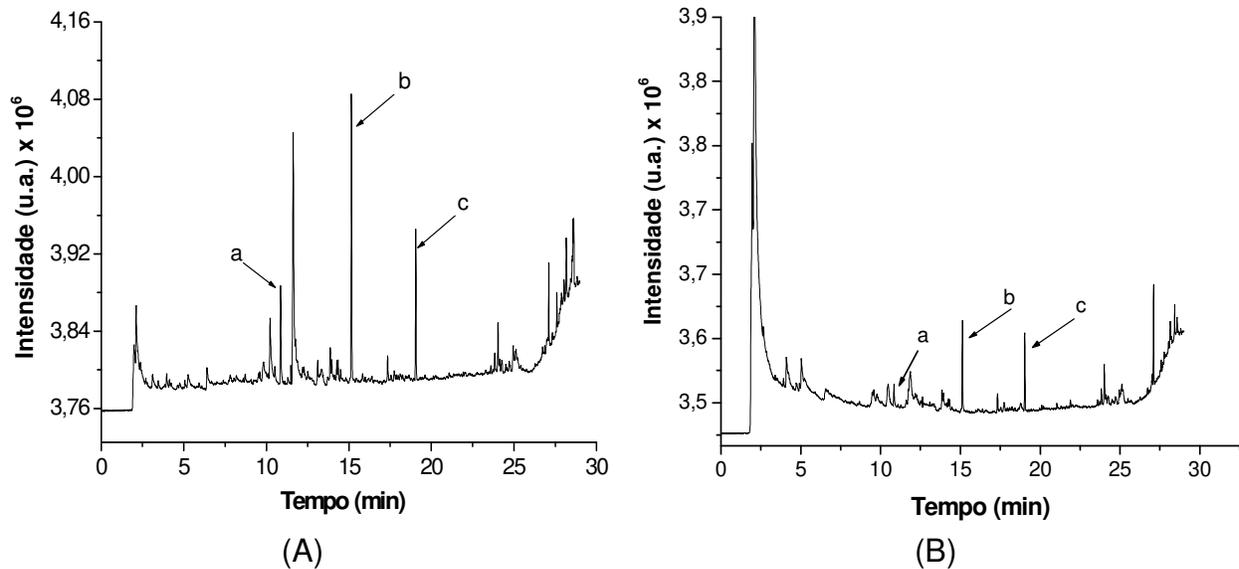


Figura 2-24. Cromatogramas obtidos por GC-FID, após a retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse, em suspensão de sedimento, utilizando as fibras (A) PDMS/DVB e (B) Carboxen/PDMS. Condições da retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg^{-1} ; temperatura do forno de grafite utilizada para a exposição da fibra - $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (vide Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - $49 \text{ }\mu\text{L}$; volume de NaBEt_4 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - $50 \text{ }\mu\text{L}$. Parâmetros utilizados no cromatógrafo: tempo de dessorção da fibra no injetor: 15 min; temperatura do injetor - $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura do detector - $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; programação de temperatura do forno - 1 min a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 1 min a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $40 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - $1,3 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de H_2 - 55 mL min^{-1} ; vazão de ar sintético - 450 mL min^{-1} . Espécies organoestânicas BuCl_3Sn (a), $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ (b) e Bu_3ClSn (c), derivadas com NaBEt_4 .

Sinais relativamente mais intensos foram observados no cromatograma obtido após a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, utilizando as fibras PDMS/DVB e Carboxen/PDMS em relação à fibra PDMS $100 \text{ }\mu\text{m}$ (compare Figura 2-22 e Figura 2-24). Esses melhores resultados observados com fibras heterogêneas (PDMS/DVB e Carboxen/PDMS), pode ser atribuído ao processo de retenção. Extrações envolvendo o fenômeno de adsorção (fibras PDMS/DVB e Carboxen/PDMS), podem ser mais eficientes em procedimentos de extração dinâmicos, do que extrações envolvendo somente fenômenos de partição (fibra PDMS). O acoplamento proposto SPME-GF AAS, para a retenção das espécies de interesse, pode ser considerado similar a um processo dinâmico, pois a retenção é realizada em um sistema aberto, quando comparado ao procedimento por HS-SPME.

A falta de precisão observada para as três espécies de interesse (desvio padrão relativo entre 31 e 36 % para PDMS/DVB e entre 28 e 36 % para Carboxen/PDMS) pode estar relacionada ao grande número de parâmetros envolvidos no procedimento de retenção por SPME-GF AAS (alinhamento da fibra, injeção da amostra no atomizador, homogeneização da suspensão e instabilidade do reagente de derivação) e, também, a uma possível deterioração da fibra de SPME, observada no decorrer dos experimentos. Nas etapas 1 e 2 da programação de temperatura do forno de grafite (vide Tabela 2-4), uma elevada quantidade de solvente ainda está presente, e uma parte da fibra entra em contato com a suspensão, diminuindo o seu tempo de vida. Essa deterioração da fibra de SPME foi observada devido à diminuição do sinal analítico das espécies de interesse, após aproximadamente seis introduções da fibra na suspensão. Além disso, o alto desvio padrão relativo se deve ao fato, dos experimentos terem sido realizados em dias diferentes.

De acordo com a Figura 2-23, a fibra PDMS/DVB apresentou valores de sinais analíticos relativamente maiores em relação à fibra Carboxen/PDMS, para as três espécies de interesse. Uma comparação entre algumas propriedades das duas fibras pode explicar esse resultado. A porosidade total da fibra PDMS/DVB é $1,54 \text{ mL g}^{-1}$ contra $0,78 \text{ mL g}^{-1}$ da Carboxen/PDMS. Além disso, a área superficial da fibra PDMS/DVB ($750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é relativamente maior que a da fibra Carboxen/PDMS ($715 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Quadro 2-3). Segundo a literatura [96], o aumento da porosidade do revestimento, aumenta a capacidade total da fibra e retém os analitos mais fortemente.

Dessa forma, devido ao melhor resultado observado para a fibra PDMS/DVB, a mesma foi utilizada nos procedimentos posteriores, envolvendo a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS.

2.4.3.2. Avaliação da presença do exaustor do GF AAS

O sistema de exaustão do GF AAS, descrito no item 2.3.6, foi avaliado, a fim de observar se condições externas ao ambiente do atomizador influenciavam na retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS. A Figura 2-25 apresenta um gráfico de barras, para as três espécies de interesse, representando a área do sinal cromatográfico, em função da ausência e presença do exaustor do GF AAS. Nenhuma diferença no sinal analítico das três espécies de interesse foi observada na ausência ou na presença do sistema de exaustão do espectrômetro. O desvio padrão relativo das medidas foi relativamente baixo (entre 3 e 11 %), quando comparado ao desvio padrão relativo observado na Figura 2-23, pois na avaliação da presença/ausência do exaustor, os resultados foram obtidos no mesmo dia, ao contrário da avaliação dos tipos de fibra (Figura 2-23 - item 2.4.3.1), em que os experimentos foram realizados em dias diferentes.

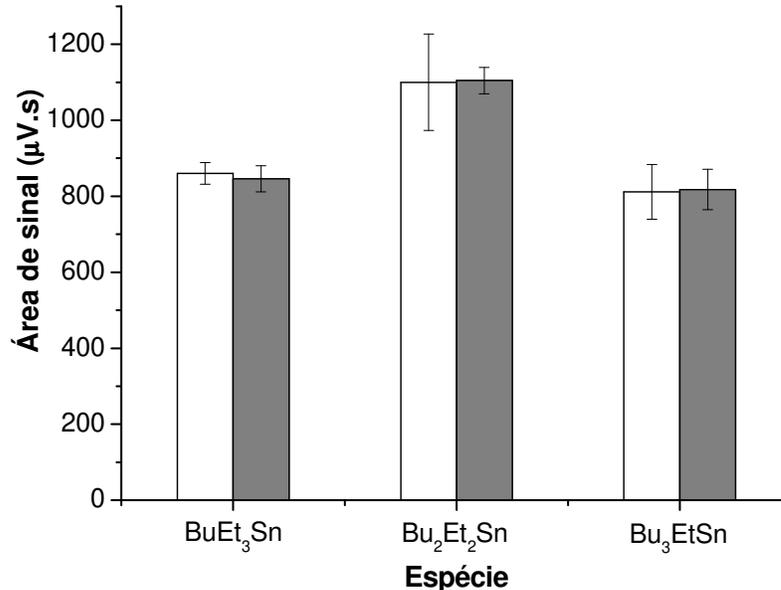


Figura 2-25. Avaliação da (□) presença e (■) ausência do exaustor do GF AAS na retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 °C; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ 0,5 % (m/v) introduzido no forno de grafite - 50 µL.

Devido à toxicidade das espécies envolvidas e do maior conforto de operação, o sistema de exaustão do GF AAS foi mantido ligado durante os procedimentos de retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS.

2.4.3.3. Efeito da concentração do reagente NaBEt_4

A literatura reporta três compostos químicos utilizados para derivar e permitir que as espécies organometálicas de Sn (mono-, di- e tributilestanho) sejam separadas e determinadas por cromatografia gasosa: o tetrahidroborato de sódio (NaBH_4), o tetraetilborato de sódio (NaBEt_4) e o tetrapropilborato de sódio (NaBPr_4). Segundo Cai *et al.* [82], o monobutilestanho e o dibutilestanho são determinados quantitativamente em matriz de sedimento, utilizando o NaBH_4 como reagente de derivação, porém, o tributilestanho sofre interferências críticas da matriz de sedimento. Os mesmos autores [82] observaram que com o método de etilação, isto é, a utilização de NaBEt_4 como reagente de derivação, são obtidas determinações quantitativas de dibutilestanho e tributilestanho, enquanto, é observada uma baixa recuperação para o monobutilestanho. Para o NaBPr_4 observa-se a mesma eficiência de extração/recuperação que o NaBEt_4 [113]. A grande maioria dos trabalhos da literatura envolvendo a SPME reporta a utilização do NaBEt_4 como reagente de derivação e, portanto, somente esse reagente foi avaliado neste trabalho de Tese.

O intervalo de concentração do NaBEt_4 , indicado pela literatura, para reagir às espécies de interesse com o NaBEt_4 , está entre *ca.* 0,002 e 0,1 % (m/v), considerando os fatores de diluição envolvidos no procedimento de extração. Devido aos resultados satisfatórios observados na literatura, concluiu-se que as reações de alquilação com as espécies de interesse podem ser realizadas em uma ampla faixa de concentração de NaBEt_4 , mas a utilização de concentrações maiores que 2 % (m/v) pode levar à degradação do recobrimento da fibra de SPME durante o processo de extração [1,114]. Além disso, para altas concentrações de NaBEt_4 , é observada uma diminuição na

resposta analítica do tributilestanho e do dibutilestanho. Nenhuma explicação precisa foi atribuída a esse decréscimo; porém, especulações relatam que o excesso da adição de NaBEt₄ resulta em uma produção excessiva de BEt₃, a qual pode interferir nos processos de extração das espécies [115]. A reação entre as espécies de interesse e o NaBEt₄ está descrita abaixo, em que R = Bu e p = 0, 1, 2 ou 3:



A concentração de NaBEt₄ frente à reação com as espécies de interesse foi avaliada entre 0,1 e 2,0 % (m/v). A Figura 2-26 apresenta a variação do sinal analítico de cada espécie de interesse em função da concentração do NaBEt₄, para a retenção dessas espécies no acoplamento proposto SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento. Esses experimentos foram realizados de forma aleatória e em dias diferentes.

Devido à grande dispersão dos dados, não se pode afirmar que houve variação do sinal analítico, para qualquer das espécies de interesse, na faixa de concentração de NaBEt₄ estudada. Para o BuCl₃Sn derivado com NaBEt₄, o desvio padrão relativo variou entre 10 e 32 % para 0,1 e 0,5 % (m/v) de NaBEt₄, respectivamente. Para o Bu₂Cl₂Sn derivado com NaBEt₄, esses valores se situaram entre 8 e 43 % para 0,1 e 2,0 % (m/v) de NaBEt₄ e, para o Bu₃ClSn derivado com NaBEt₄, entre 8 e 32 % para 0,1 e 2,0 % (m/v) de NaBEt₄, respectivamente. A melhor razão sinal / ruído (sinal analítico / estimativa do desvio padrão) foi observada para a concentração de 0,1 % (m/v) de NaBEt₄. Porém, essa solução durava poucas horas de trabalho (ca. 2-3 h), devido à instabilidade do reagente NaBEt₄ (resultados não apresentados). Dessa forma, a concentração foi fixada em 0,2 % (m/v), que durava ca. 6 h após o preparo da solução.

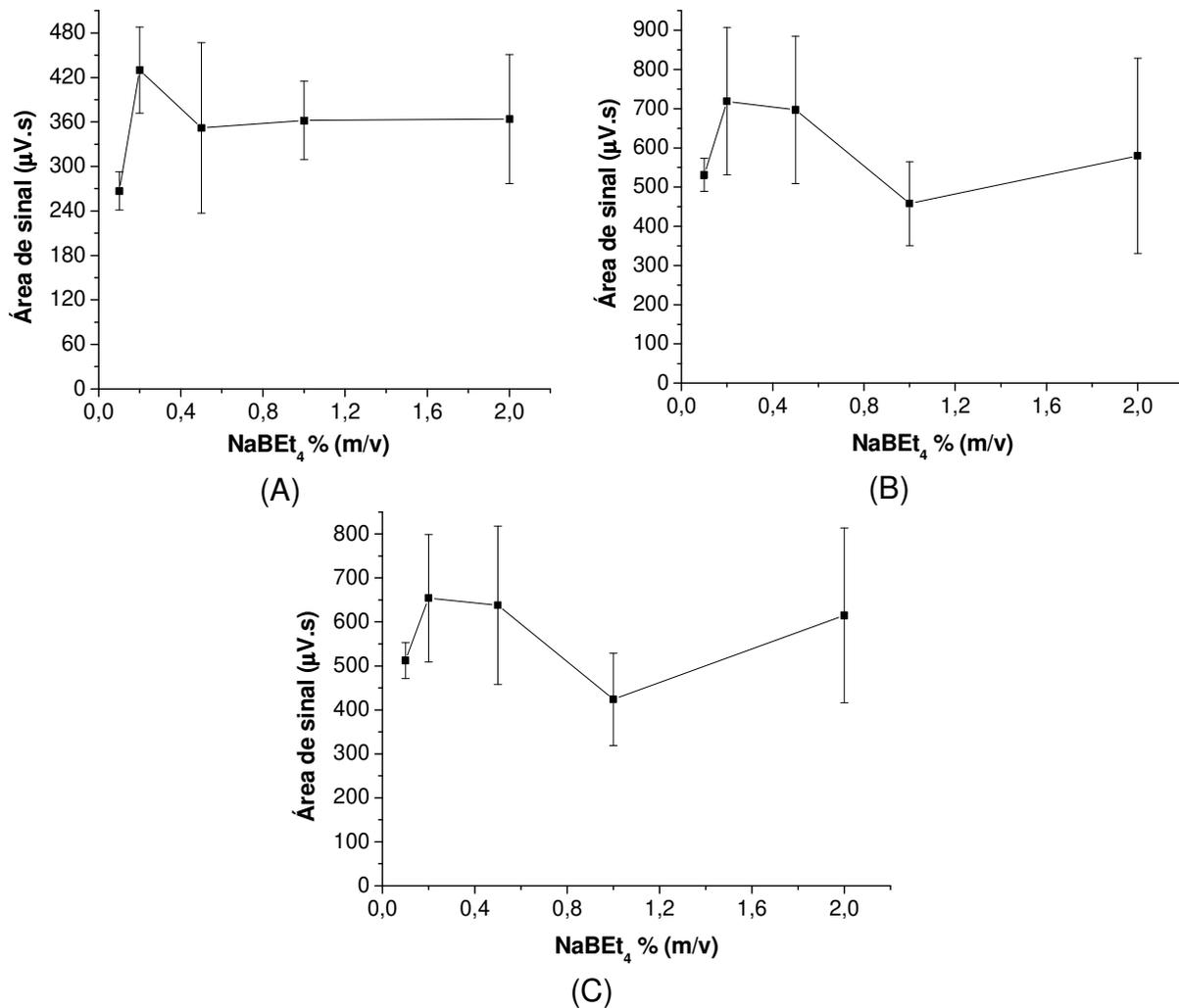


Figura 2-26. Variação do sinal analítico dos organoestânicos de interesse em função da concentração de NaBEt_4 , utilizada para a retenção dessas espécies por SPME-GF AAS em suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção: concentração de cada espécie na amostra de sedimento: 75 mg kg^{-1} ; temperatura de exposição da fibra no atomizador: $100 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (vide Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - $49 \text{ }\mu\text{L}$; volume de NaBEt_4 introduzido no forno de grafite - $50 \text{ }\mu\text{L}$. (A) BuCl_3Sn ; (B) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (C) Bu_3ClSn , derivadas com NaBEt_4 .

2.4.3.4. Efeito do pH da reação

A reação de compostos organometálicos com tetraalquilboratos é fortemente dependente do pH [113], e este deve ser otimizado para cada espécie de interesse. A literatura reporta o uso de valores de pH entre 4,0 e 5,4 para os organoestânicos

mono-, di- e tributilestanho, envolvendo uma variedade de preparos de amostras em diferentes matrizes. A Figura 2-27 apresenta a variação do sinal analítico para as três espécies de interesse em função do pH da solução, no intervalo de 4,0 a 5,5, para a retenção dessas espécies por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento.

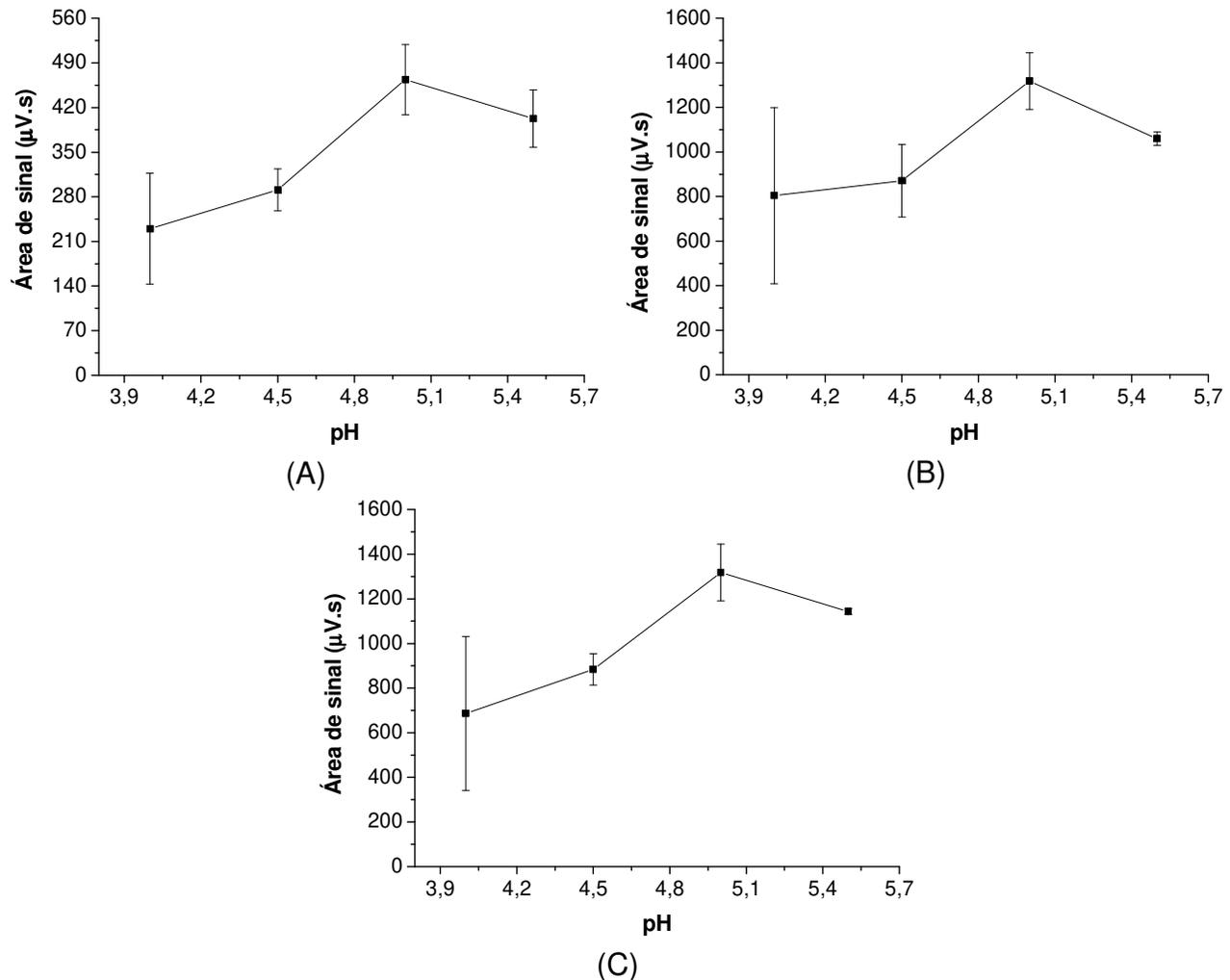


Figura 2-27. Variação do sinal analítico dos organoestânicos de interesse em função do pH da reação com NaBEt₄, utilizada para a retenção dessas espécies por SPME-GF AAS em suspensão de sedimento. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção: concentração de cada espécie de interesse na amostra de sedimento: 75 mg kg⁻¹; temperatura de exposição da fibra no atomizador: 100 °C; tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (consulte Tabela 2-4); volume da suspensão introduzida no forno de grafite - 49 µL; volume de NaBEt₄ introduzido no forno de grafite - 50 µL. (A) BuCl₃Sn; (B) Bu₂Cl₂Sn e (C) Bu₃ClSn, derivadas com NaBEt₄.

Para as três espécies, foi observado um valor ótimo de pH em torno de 5,0. Para valores de pH 4,0, foi obtida uma maior dispersão dos dados (menor relação sinal/ruído), com desvio padrão relativo variando entre 50 e 38 % para o tri- e o monobutilestanho, respectivamente. Segundo a literatura [114], para baixos valores de pH, pode ocorrer a decomposição do reagente de derivação (NaBEt_4), diminuindo a concentração efetiva desse reagente e, conseqüentemente, prejudicando a eficiência de reação. Para valores de pH 5,5 foi observada uma leve diminuição na intensidade do sinal analítico para as espécies dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho derivadas com NaBEt_4 , em relação ao valor de pH 5,0. Monperrus *et al.* [113] observaram um aumento significativo na eficiência de derivação com o aumento do pH entre 3,8 e 5,2, principalmente para o dibutilestanho. A maioria dos trabalhos da literatura reporta um valor de pH ótimo em 5,3 [97,116]. No presente trabalho, este valor foi fixado em 5,0.

2.4.3.5. Eficiência do processo de retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS utilizando a amostragem de suspensão

Após a otimização das variáveis envolvidas no acoplamento por SPME-GF AAS, utilizando a amostragem de suspensão, foi calculada a eficiência do processo de retenção para as três espécies de interesse. A Figura 2-28 apresenta um gráfico de barras, representando a área do sinal cromatográfico para as três espécies de interesse derivadas com NaBEt_4 , obtidas para o procedimento de extração por HS-SPME e para o acoplamento proposto SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento. A linha em vermelho no gráfico representa a eficiência de retenção das espécies pelo acoplamento SPME-GF AAS em relação à extração por HS-SPME, utilizando uma amostra de sedimento dopada com 75 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse. Detalhes sobre o cálculo da eficiência do processo de retenção por SPME-GF AAS, estão descritos no item 2.3.6.1.

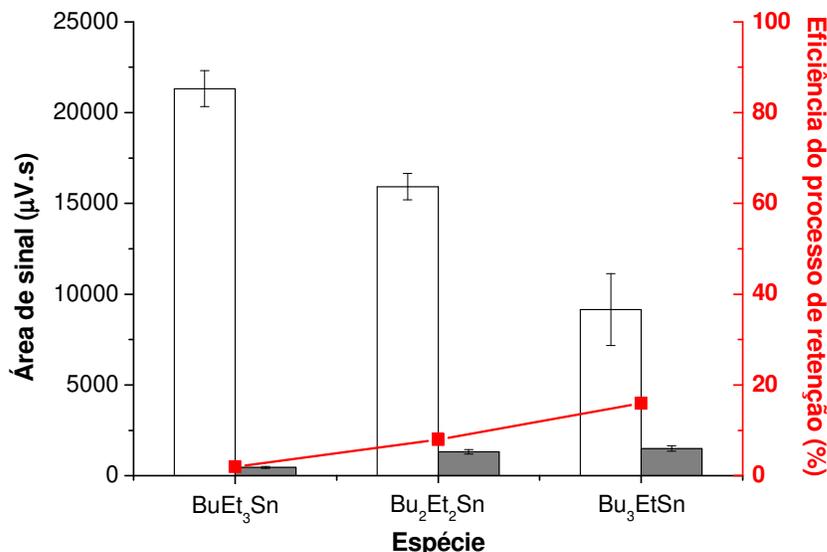


Figura 2-28. (—) Eficiência do processo de retenção por SPME-GF AAS, utilizando uma suspensão de sedimento, para uma amostra dopada com 75 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse. (□) Sinais analíticos obtidos pelo procedimento HS-SPME. (■) Sinais analíticos obtidos pelo acoplamento SPME-GF AAS. Número de experimentos = 3.

Foi observada uma baixa eficiência de retenção para as três espécies de interesse, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS, em relação ao procedimento por HS-SPME. O butiltricloroestanho e o dibutildicloroestanho derivados com NaBEt_4 (BuEt_3Sn e o $\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$) apresentaram eficiências de *ca.* 2 e 8 %, respectivamente. Para o tributilcloroestanho derivado com NaBEt_4 (Bu_3EtSn), esse valor foi de 16 %. Essa baixa eficiência de retenção (< 20 %) para os organoestânicos de interesse, revela o baixo rendimento de retenção das espécies pelo acoplamento proposto, utilizando a amostragem de suspensão.

Para uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse, nenhum sinal analítico foi detectado no GC-FID após a retenção das espécies empregando o acoplamento SPME-GF AAS (resultados não apresentados). Devido a esses resultados, uma estratégia alternativa de preparo de amostra foi abordada, utilizando o cromatógrafo a gás equipado com um espectrômetro de massas para a separação e detecção das espécies.

2.4.4. Avaliação da retenção das espécies organoestânicas de interesse por SPME-GF AAS após a sua lixiviação das amostras de sedimento

Com exceção de alguns trabalhos da literatura [117,118], estudos de especiação envolvendo amostras sólidas incluem um processo de lixiviação/solubilização das espécies de interesse, como apresentado no item 2.2.3.2.1. Assim, com o objetivo de lixiviar as espécies de interesse da matriz, e também preparar uma matriz de sedimento mais limpa, antes da sua aplicação no sistema SPME-GF AAS, duas fontes de energia foram avaliadas para a extração das espécies de interesse da matriz de sedimento: a radiação micro-onda e a energia ultrassônica. Utilizando esses dois modos de preparo de amostra, apenas o tributiletostanho (tributilcloroestanho derivado com NaBEt₄) foi identificado com elevada precisão na biblioteca dos espectros de massas (similaridade entre 82-93 % com espectros de referência). Portanto, a extração dessa espécie foi utilizada para avaliar os tratamentos da amostra propostos. A Tabela 2-8 apresenta os resultados obtidos na avaliação da energia ultrassônica e da radiação micro-onda, para a extração do tributiletostanho.

Tabela 2-8. Avaliação de dois tratamentos de amostra, visando à extração do tributiletostanho de sedimento, utilizando uma amostra dopada com 3 mg kg⁻¹ dessa espécie. Número de experimentos = 3

Modo de extração	(Média ± incerteza*) x 10 ⁶
Energia ultrassônica	1,6 ± 0,5
Radiação micro-onda	1,0 ± 0,9

* $\bar{x} \pm ts / (n)^{1/2}$, em que $t = t$ de Student para 90 % de confiança, s = estimativa do desvio padrão, n = número de réplicas e \bar{x} é a média do sinal analítico obtido pelo GC-MS (modo do íon total), após a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS.

Resultados antagônicos são relatados na literatura, com relação à energia ultrassônica e a radiação micro-onda, como modos de tratamento de amostra, visando à extração das espécies mono-, di- e tributiletostanho. Donard *et al.* [75]

observaram recuperações satisfatórias de mono-, di- e tributilestanho utilizando a radiação micro-onda para a extração, enquanto Nemanič *et al.* [108] relataram baixas recuperações para o monobutilestanho. Estes autores [108] avaliaram também a energia ultrassônica, que apresentou resultados satisfatórios para as três espécies.

O fenômeno da sonicação é conhecido por desintegrar os agregados, aumentando a superfície disponível para a lixiviação. Na radiação micro-onda, além da desintegração, a energia envolvida pode permitir que as moléculas superem as forças de adsorção [75]. Conforme apresentado na Tabela 2-8, devido à grande dispersão dos dados, não há diferença significativa entre os dois modos de pretratamento de amostra com 90 % de confiança, para a extração do tributilcloroestanho. A precisão (para três experimentos independentes) foi de *ca.* 18 e 53 %, para o procedimento envolvendo a energia ultrassônica e a radiação micro-onda, respectivamente. Por causa da facilidade de operação e da maior repetitividade observada (para o conjunto de três experimentos), a energia ultrassônica foi utilizada nos experimentos posteriores.

2.4.4.1. Estudo da temperatura do forno de grafite e do tempo de exposição da fibra na retenção dos organoestânicos de interesse por SPME-GF AAS

Empregando a energia ultrassônica, como estratégia de pretratamento de amostra, a temperatura do forno de grafite, utilizada para a retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS, foi otimizada, fixando-se 986 s (*ca.* 16,5 min) para o tempo de exposição da fibra, tempo máximo permitido pela programação do espectrômetro. A Figura 2-29 apresenta um gráfico de barras, representando a área do sinal cromatográfico, para as espécies dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho derivadas com NaBEt₄, em função da temperatura do atomizador. Nenhum sinal foi detectado no GC-MS, com relação à espécie butiltricloroestanho derivada com NaBEt₄ (BuEt₃Sn).

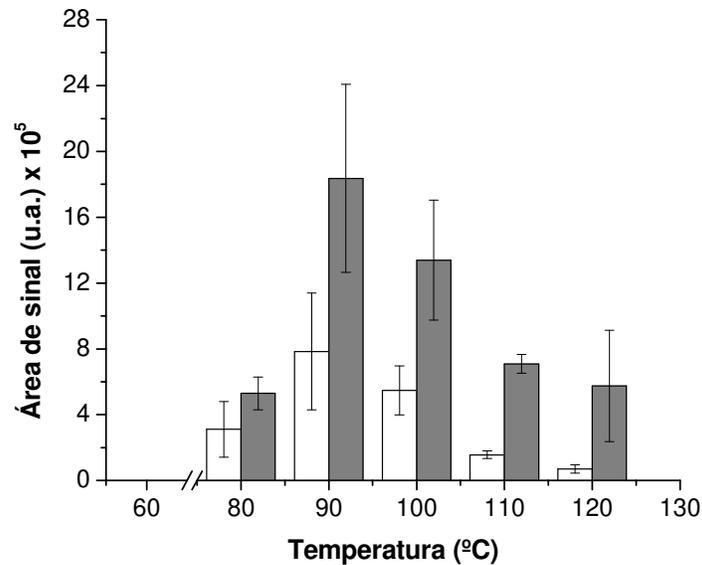


Figura 2-29. Avaliação da temperatura do forno de grafite na retenção por SPME-GF AAS do (□) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e (■) Bu_3ClSn , derivados com NaBEt_4 , após a extração das espécies de interesse de uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: tempo de exposição da fibra no atomizador - 986 s / ca. 16,5 min (vide Tabelas 2-5 e 2-6); volume de amostra introduzida no forno de grafite - $49 \mu\text{L}$; volume de NaBEt_4 0,2 % (m/v) introduzido no forno de grafite - $50 \mu\text{L}$.

As temperaturas de 90 e 100 °C apresentaram os maiores sinais analíticos com relação às duas espécies detectadas ($\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$ e Bu_3EtSn - dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho derivadas com NaBEt_4 , respectivamente). Para temperaturas < 80 °C, nenhum sinal foi observado no cromatograma e para temperaturas > 100 °C, menores sinais analíticos foram obtidos. Isso indica que altas pressões parciais do solvente (ácido acético/água) podem possibilitar o arraste das espécies de interesse nas temperaturas entre 90 e 100 °C, contribuindo positivamente para as suas retenções na fibra de SPME inserida no forno de grafite. Por outro lado, a retenção das espécies de interesse nessas temperaturas pode promover uma competição entre os analitos e o solvente pelos sítios da fibra. Essa competição pode contribuir para a diminuição da eficiência de retenção dos organoestânicos de interesse. A fim de avaliar esse fenômeno, o tempo de exposição da fibra foi estudado, incluindo a exposição da fibra de SPME após a evaporação da fase líquida do solvente, com 594 s de exposição (tempo máximo permitido pela programação do forno, considerando a remoção do solvente), e fixando a temperatura do forno de grafite em 90 °C. A Figura 2-30

apresenta um gráfico de barras, representando a área do sinal cromatográfico para as espécies dibutildicloroestanho e tributilcloroestanho derivadas com NaBEt_4 , em função do tempo de exposição da fibra de SPME no atomizador. O símbolo (*), para o tempo de exposição em 594 s, representa a exposição da fibra de SPME, após a remoção da fase líquida do solvente. Essa remoção do solvente do atomizador, foi observada visualmente, utilizando um espelho acoplado próximo ao atomizador do GF AAS. Neste experimento, a fibra de SPME foi exposta após certificar-se de que não havia mais solvente (na fase líquida) dentro do atomizador.

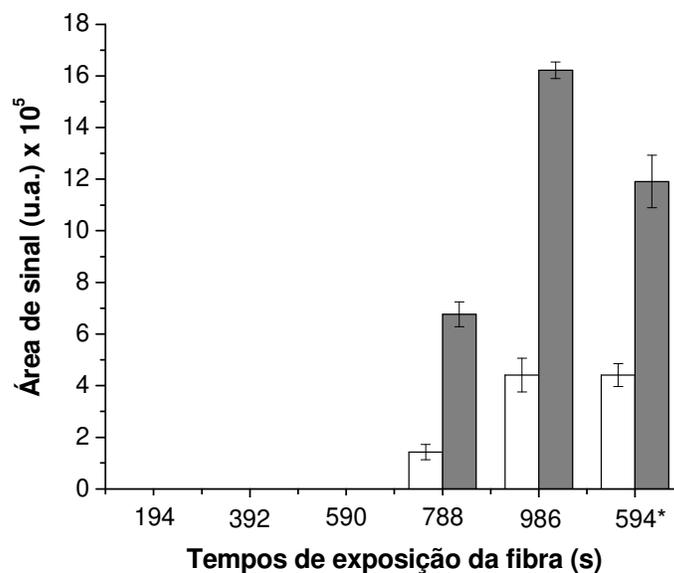


Figura 2-30. Avaliação do tempo de exposição da fibra no atomizador para a retenção por SPME-GF AAS do (□) $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e do (■) Bu_3ClSn , derivados com NaBEt_4 , após a extração dessas espécies de uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie. Número de experimentos = 3. Parâmetros utilizados para a retenção por SPME-GF AAS: temperatura do forno de grafite: $90 \text{ }^\circ\text{C}$; volume de amostra introduzida no forno de grafite – $49 \text{ } \mu\text{L}$; volume de NaBEt_4 $0,2 \text{ } \%$ (m/v) introduzido no forno de grafite - $50 \text{ } \mu\text{L}$. O símbolo (*) corresponde à exposição da fibra após a remoção da fase líquida do solvente.

De acordo com a Figura 2-30, para menores tempos de exposição (194, 392 e 590 s), na presença do solvente, nenhum sinal analítico, com relação às espécies de interesse, foi observado no cromatograma obtido por GC-MS após a retenção dessas espécies por SPME-GF AAS. Maior sinal analítico do Bu_3ClSn derivado com NaBEt_4 (Bu_3EtSn), foi obtido para o tempo máximo de exposição da fibra (986 s). Para o

$\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ derivado com NaBEt_4 ($\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$), um fato interessante foi observado: nenhuma diferença significativa foi notada para 986 s (tempo máximo de exposição na presença do solvente), e para 594 s de exposição da fibra, na ausência do solvente. Isso pode indicar um comportamento diferente de espécies mais e menos voláteis frente à retenção por SPME-GF AAS. Esse assunto será abordado no item 2.4.5.

2.4.5. Modelo de retenção para as espécies de interesse por SPME-GF AAS

Tomando em consideração as hipóteses anteriormente levantadas para o acoplamento SPME-GF AAS, um modelo de retenção das espécies de interesse na fibra de SPME foi proposto.

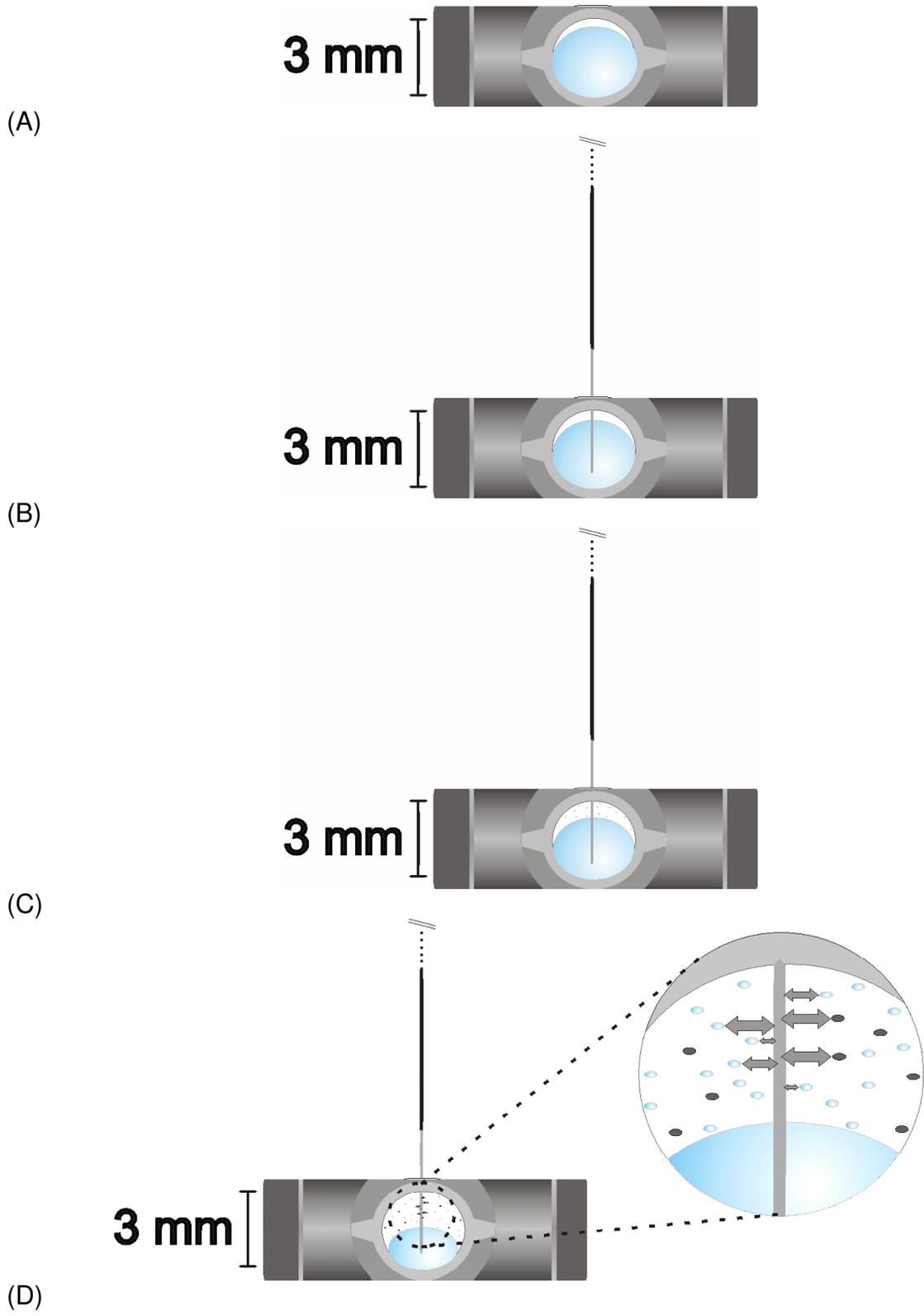
Dois parâmetros merecem ser destacados na retenção dos organoestânicos pelo acoplamento SPME-GF AAS. O primeiro refere-se ao maior sinal analítico observado para o tempo máximo de exposição da fibra de SPME, permitido pela programação do forno de grafite. Tempos de exposição da fibra menores que 590 s (na presença do solvente) não são suficientes para reter as espécies $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e Bu_3ClSn , derivadas com NaBEt_4 ($\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$ e Bu_3EtSn , respectivamente), e nenhum sinal analítico foi observado no cromatograma, como já mencionado. É interessante destacar também as dificuldades relacionadas a processos dinâmicos. Segundo a literatura [119], extrações utilizando *headspace* dinâmico são úteis apenas quando se acoplam sistemas aprisionadores ou para a caracterização de compostos com altos coeficientes de partição – K (razão entre a concentração na fase vapor e na fase líquida). Para pequenos valores de K , as extrações ou transferências de massa são prejudicadas e a exatidão é pobre, devido às dificuldades envolvidas em manter o valor de K constante. Embora não exista nenhum fluxo de gás que arraste as espécies de interesse, o forno de grafite é aberto nas extremidades, e também, pode dificultar em manter constante o coeficiente de partição. Além disso, a extração utilizando a fibra acoplada ao GF AAS

envolve a transferência de massa das espécies de interesse localizadas sobre a plataforma e a região da fibra. Devido à alta detectabilidade observada na determinação do resíduo de Sn que permaneceu no atomizador do GF AAS, nos estudos de retenção das espécies de interesse por SPME-GF AAS (resultados não apresentados), concluiu-se que a maior parte das espécies de interesse ainda estava sobre a plataforma e houve pouca transferência. Na técnica HS-SPME, a transferência de massa torna-se eficiente pela agitação da solução. No acoplamento SPME-GF AAS, a temperatura é o único parâmetro que contribuiu para essa transferência de massa das espécies de interesse entre a plataforma e o espaço em que se encontra a fibra.

O segundo fator envolvido no acoplamento SPME-GF AAS é o arraste das espécies de interesse com o aumento da pressão parcial do solvente. Para o Bu_3ClSn , derivado com NaBEt_4 (Bu_3EtSn), um sinal analítico relativamente maior foi observado para 986 s, como tempo de exposição da fibra no atomizador, na presença do solvente, contra 594 s de tempo de exposição na ausência do solvente; enquanto sinais analíticos similares foram observados na presença e na ausência do solvente para a retenção do $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ derivado com NaBEt_4 ($\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$), para as mesmas condições. O tributiletilestano (Bu_3EtSn) é menos volátil e, assim, a fração dessa espécie que é arrastada com os vapores do solvente contribuiu para a retenção; ao contrário do dibutildietilestano ($\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$), mais volátil, que é retido na fibra, mesmo na ausência do solvente. Dessa forma, a presença do solvente contribuiu para a retenção da espécie menos volátil (Bu_3EtSn).

Baseado nessas hipóteses, foi proposto um modelo de retenção para as espécies de interesse, utilizando o acoplamento SPME-GF AAS. A Figura 2-31 apresenta, passo a passo, a retenção das espécies de interesse e os equilíbrios envolvidos nesse processo. A Figura 2-31A apresenta o forno de grafite logo após a introdução da amostra e do reagente de derivação. O volume introduzido (50 μL de NaBEt_4 + 49 μL de amostra) ocupa *ca.* 100 % do volume interno do atomizador. Em seguida (Figura 2-31B), ocorre a inserção da fibra, a qual entra em contato com a solução, devido ao grande volume introduzido no atomizador (*ca.* 99 μL). Pode ocorrer nesta etapa, uma extração direta devido ao contato fibra-solução. Após alguns minutos,

começa a ocorrer à diminuição do volume devido à evaporação do solvente, com o aumento da temperatura do forno de grafite. Nesta etapa, os vapores do solvente também entram em contato com regiões mais externas da fibra, perto da entrada do forno. O aumento da pressão parcial do solvente pode possibilitar o arraste das espécies da matriz (Figura 2-31D e E), contribuindo positivamente para a retenção da espécie de interesse Bu_3EtSn . Nenhuma explicação foi atribuída à ausência de sinais da espécie BuEt_3Sn no GC-MS, após a retenção por SPME-GF AAS. Após a remoção total do solvente, restam apenas os analitos e a matriz da amostra no atomizador (Figura 2-31F); nesta etapa, todos os compostos que apresentam volatilidade apropriada em relação a pressão atmosférica no interior do forno de grafite, estão em equilíbrio com a fibra. Como não ocorreu diferença nos sinais analíticos obtidos para a espécie $\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$, na presença ou ausência do solvente, estima-se que neste momento haja interação desta espécie com a fibra, ao contrário do Bu_3EtSn , em que uma fração da concentração dessa espécie foi extraída por arraste a vapor devido a sua baixa pressão de vapor (0,0022 torr a 25 °C). A Figura 2-31G apresenta os produtos da decomposição da matriz da amostra (sedimento) à uma temperatura de 300 °C, após a remoção da fibra. A Figura 2-31H apresenta a etapa final da programação (temperatura = 2450 °C), onde, idealmente, nenhum resíduo é encontrado no atomizador.



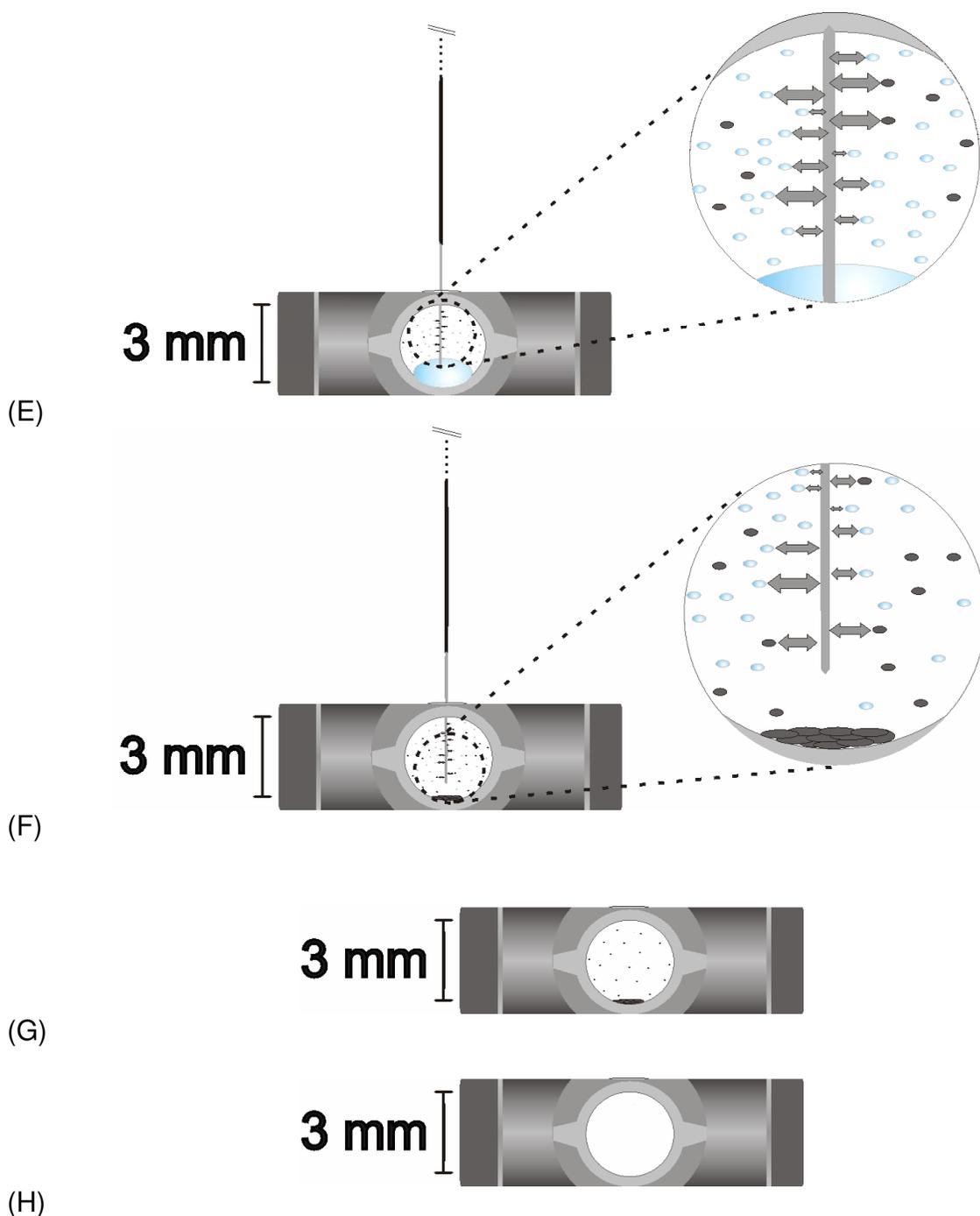


Figura 2-31. Modelo de retenção para as espécies de interesse por SPME-GF AAS. (A) introdução da amostra + reagente de derivação; (B) introdução da fibra; (C) evaporação do solvente; (D) arraste de fração dos analitos pelos vapores do solvente; (E) fase de equilíbrios: fibra-solvente e analito-fibra; (F) evaporação total do solvente e equilíbrio analito-fibra; (G) resíduos e (H) após o programa de limpeza. Os círculos grosseiramente representam os analitos (em preto) e as moléculas do solvente (em azul).

2.4.6. Avaliação da conversão entre espécies

A literatura reporta a conversão de metilmercúrio ($\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$) em mercúrio elementar (Hg^0), na presença de íons cloreto em água [113,120]. De Diego *et al.* [120] observaram possíveis conversões de espécies de mercúrio, promovidas pela presença de íons cloreto, quando foi utilizada a derivação por etilação. Este comportamento foi confirmado nos estudos de Demuth e Heumann [121] com o auxílio de espécies enriquecidas isotopicamente. No entanto, para as espécies mono-, di- e tributilestano, Monperrus *et al.* [113] não observaram qualquer conversão utilizando a derivação com NaBEt_4 ou com NaBPr_4 .

Em decorrência do elevado número de etapas de preparo de amostra proposto para a extração das espécies $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e BuCl_3Sn de amostras de sedimento, e levando em consideração o ambiente propício para a redução destas espécies no forno de grafite, foram avaliadas possíveis conversões entre essas espécies frente ao procedimento analítico proposto para a extração por ultrassom e retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento estão descritos no item 2.3.8). As Figuras 2-32 e 2-33 apresentam os cromatogramas obtidos após a extração das espécies de interesse das amostras de sedimento dopadas com 25 mg kg^{-1} de $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e Bu_3ClSn , respectivamente.

No cromatograma obtido após a extração da espécie $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ (Figura 2-32), nenhum sinal analítico referente às outras espécies (BuCl_3Sn ou Bu_3ClSn derivadas com NaBEt_4) foi detectado. Para o cromatograma obtido após a extração da espécie Bu_3ClSn (Figura 2-33), nenhum sinal analítico das outras duas espécies (BuCl_3Sn e $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ derivadas com NaBEt_4) foi detectado. O mesmo comportamento foi observado para as amostras de sedimento dopadas com 3 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse - $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e Bu_3ClSn (resultados não apresentados).

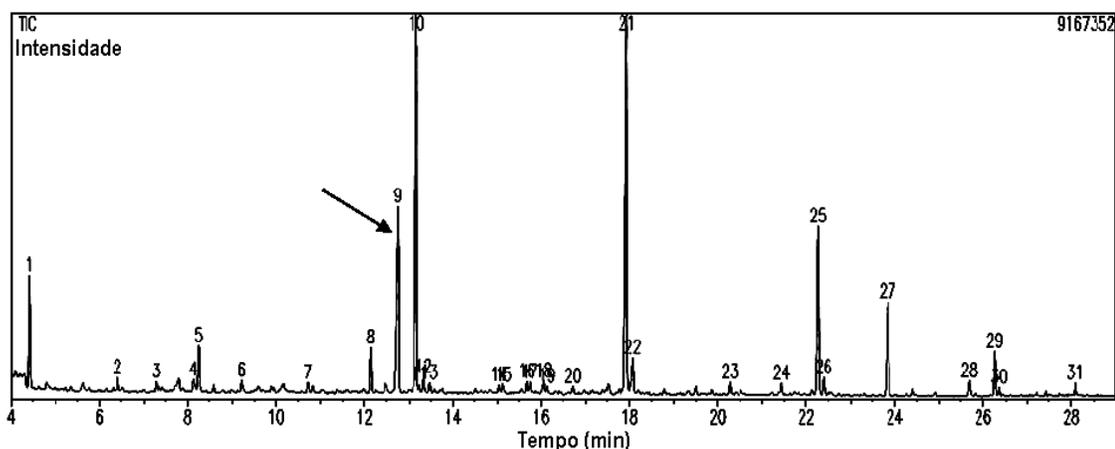


Figura 2-32. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir uma amostra de sedimento dopada com 25 mg kg^{-1} de $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$, ao procedimento de extração por ultrassom e retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.8). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - $270 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura da linha de transferência - $290 \text{ }^\circ\text{C}$; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$; $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Pico 9 - $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ derivado com NaBEt_4 .

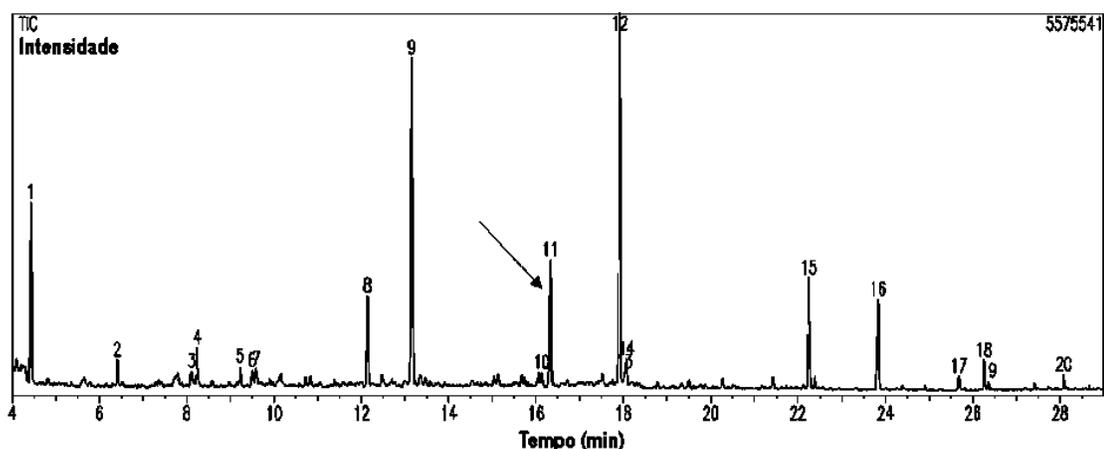


Figura 2-33. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir uma amostra de sedimento dopada com 25 mg kg^{-1} de Bu_3ClSn , ao procedimento de extração por ultrassom e retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.8). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - $270 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura da linha de transferência - $290 \text{ }^\circ\text{C}$; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$; $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Pico 11 - Bu_3ClSn derivado com NaBEt_4 .

Dessa forma, concluiu-se que, em todo o procedimento analítico (extração das espécies de interesse de sedimento, utilizando a energia ultrassônica, e retenção dessas espécies por SPME-GF AAS), não foi observada a conversão da espécie dibutilestanho para mono- ou tributilestanho, ou a conversão da espécie tributilestanho para mono- ou dibutilestanho.

2.4.7. Determinação de Sn total por GF AAS e identificação de suas espécies organometálicas por GC-MS após a retenção por SPME-GF AAS

Além da retenção por SPME-GF AAS das espécies organoestânicas de interesse volatilizadas, foi realizada a quantificação (na forma total) do resíduo de Sn que permaneceu no atomizador. O objetivo desse procedimento foi quantificar a concentração total de Sn presente na amostra, utilizando o resíduo de Sn que permaneceu no atomizador e, ao mesmo tempo, reter as espécies volatilizadas na fibra de SPME.

A mesma programação do forno de grafite proposta para a volatilização das espécies organoestânicas, foi utilizada para a quantificação do resíduo de Sn que permaneceu no atomizador (Tabela 2-7, item 2.3.8). Neste procedimento, recuperações de 85 % ($17 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$) foram obtidas, em relação ao valor certificado do MRC PACS-2 ($19,8 \pm 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Para a retenção das espécies organometálicas presentes no MRC PACS-2 ($0,89 \text{ mg kg}^{-1}$ de monobutilestanho - valor de referência, e $2,2 \pm 0,2$ e $2,0 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de dibutilestanho e tributilestanho, respectivamente - valores certificados), a fibra de SPME foi inserida no atomizador, após a introdução do reagente de derivação - NaBEt_4 (para detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.9), com a mesma programação do forno de grafite utilizada para a quantificação do resíduo de Sn (Tabela 2-7, item 2.3.8).

Neste procedimento, visando estudar a eficiência de extração por ultrassom, foram avaliados diferentes tempos de sonicação (0,5; 1; 2 e 4 h), com uma massa de amostra de ca. 1,0 g. A mesma massa de amostra (250 mg), utilizada para a determinação da concentração do resíduo de Sn, não apresentou sensibilidade suficiente para a identificação das espécies organometálicas de interesse (resultados não apresentados). Detalhes desse procedimento estão descritos no item 2.3.9.

A Figura 2-34 apresenta o cromatograma obtido após conduzir o MRC PACS-2 à extração por ultrassom, durante 2 h de sonicação, e ao procedimento de retenção por SPME-GF AAS. Nenhum sinal analítico das espécies organoestânicas de interesse presentes no MRC PACS-2, foi detectado no cromatograma obtido após a introdução da fibra de SPME no injetor do GC-MS. Para os outros tempos de sonicação avaliados (0,5; 1 e 4 h), o mesmo comportamento foi observado, isto é, nenhum sinal analítico das espécies de interesse foi detectado.

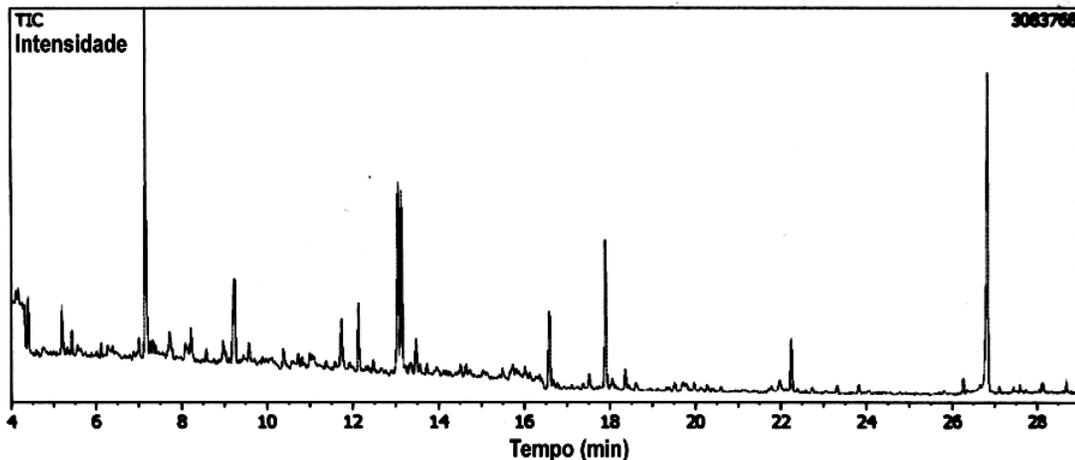


Figura 2-34. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir o MRC PACS-2 ao procedimento de extração por ultrassom (2 h de sonicação) e à retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.9). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - 270 °C; temperatura da linha de transferência - 290 °C; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a 80 °C; 5 °C min⁻¹ de 80 até 200 °C; 1 min a 200 °C; 40 °C min⁻¹ de 200 até 280 °C e 1 min a 280 °C; vazão de He (gás de arraste) - 1,0 mL min⁻¹.

Para uma amostra de sedimento dopada artificialmente com 3 mg kg⁻¹ de cada espécie organometálica de interesse, foram observados sinais analíticos do Bu₂Cl₂Sn e

do Bu_3ClSn , derivados com NaBEt_4 . A Figura 2-35 apresenta um cromatograma típico obtido após a extração das espécies de interesse dessa amostra de sedimento, utilizando a energia ultrassônica para a extração, e o acoplamento proposto SPME-GF AAS para a retenção dessas espécies. O Bu_3EtSn foi identificado nas bibliotecas de espectros de massas com 87-93 % de similaridade, em relação a espectros de referência. O $\text{Bu}_2\text{Et}_2\text{Sn}$ foi identificado por meio do tempo de retenção, devido à sua similaridade com o espectro de massas do Bu_3EtSn .

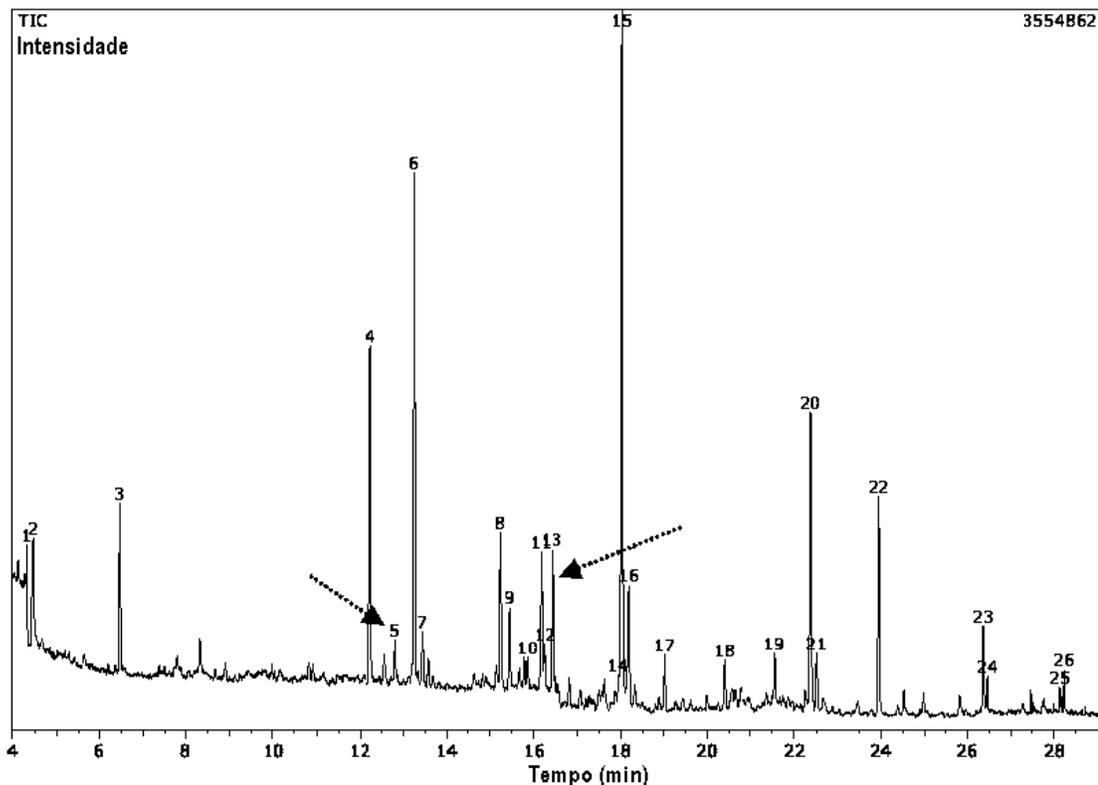


Figura 2-35. Cromatograma obtido por GC-MS (modo do íon total), após conduzir uma amostra de sedimento dopada com 3 mg kg^{-1} de cada espécie de interesse (BuCl_3Sn , $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ e Bu_3ClSn), ao procedimento de extração por ultrassom e à retenção por SPME-GF AAS (detalhes do procedimento analítico vide item 2.3.9). Tempo de permanência da fibra no injetor - 15 min; fibra - PDMS/DVB; temperatura do injetor - $270 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura da linha de transferência - $290 \text{ }^\circ\text{C}$; programação de temperatura do forno do cromatógrafo - 1 min a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 80 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$; $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 200 até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 min a $280 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de He (gás de arraste) - $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. $\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ (pico 5) e Bu_3ClSn (pico 13) derivados com NaBEt_4 .

Segundo a literatura [75], organoestânicos de ocorrência natural interagem mais fortemente com a matriz do que amostras que foram contaminadas artificialmente. Isso pode explicar o fato de nenhum sinal das espécies de interesse ter sido detectado para

o MRC PACS-2 ao ser conduzido pelo procedimento de extração proposto. Dessa forma, a eficiência de extração, obtida por meio do procedimento com a energia ultrassônica, é diferente para as espécies presentes no MRC PACS-2 (organoestânicos de ocorrência natural), em relação às espécies presentes na amostra de sedimento que foi contaminada artificialmente. Embora, o procedimento utilizando a energia ultrassônica para a extração das espécies de interesse, é muito utilizado na literatura, onde são apresentados resultados satisfatórios, o mesmo resultado não foi observado neste trabalho, após conduzir a amostra ao procedimento proposto pelo acoplamento SPME-GF AAS.

2.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

A retenção das espécies organoestânicas mono-, di- e tributilestano pelo acoplamento SPME-GF AAS, utilizando suspensões de sedimento, sofreu interferências da matriz, permitindo apenas a retenção dessas espécies presentes em amostras contaminadas com altas concentrações (75 mg kg^{-1} de cada espécie). Sinais analíticos relativamente mais intensos, obtidos com as fibras PDMS/DVB e Carboxen/PDMS em relação à fibra PDMS, podem ser decorrentes de fenômenos de adsorção, predominantes em processos dinâmicos, e não somente de fenômenos de absorção. Embora o procedimento de retenção por SPME-GF AAS não seja caracterizado como um processo dinâmico, pois não existe fluxo de gás que arraste as espécies de interesse até a região da fibra, o sistema SPME-GF AAS é aberto, e pode envolver parâmetros de um processo dinâmico.

Uma limitação do acoplamento SPME-GF AAS para a retenção de espécies organoestânicas em suspensões de sedimento, foi à baixa precisão, que pode ter a contribuição de vários fatores, como por exemplo, o alinhamento da fibra no atomizador, a instabilidade do reagente utilizado para a derivação das espécies de

interesse, a homogeneidade da suspensão, a deterioração da fibra observada no decorrer dos experimentos, entre outros.

A utilização do acoplamento SPME-GF AAS após a lixiviação das espécies de interesse das amostras de sedimento, com o uso da energia ultrassônica, permitiu melhorar a retenção dos organoestânicos. Essa melhora na retenção foi observada por meio dos sinais analíticos detectados no GC-MS, após conduzir uma amostra dopada artificialmente com 3 mg kg^{-1} (de cada espécie de interesse) ao procedimento analítico. Para essa mesma concentração (3 mg kg^{-1} de cada espécie), nenhum sinal analítico foi detectado no GC-MS utilizando uma suspensão. Além disso, as espécies de interesse, presentes na matriz após a lixiviação com ultrassom, e em suspensões de sedimento, apresentaram um comportamento diferenciado em relação às espécies em solução padrão. Valores ótimos de temperatura para a exposição da fibra de SPME no atomizador foram observados em *ca.* $90\text{-}100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, quando a amostra de sedimento foi utilizada; para as espécies em solução padrão, essa temperatura foi definida como ótima em $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, o aumento da pressão parcial do solvente (em *ca.* $90\text{-}100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ter contribuído para o arraste da espécie de menor volatilidade (Bu_3EtSn), quando foi utilizada a amostra de sedimento, contribuindo para a sua retenção por SPME-GF AAS.

Uma das limitações do acoplamento proposto SPME-GF AAS, é a baixa sensibilidade reportada para a retenção das espécies de interesse (BuSn^{3+} , $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ e Bu_3Sn^+), que pode ser decorrente, principalmente, devido à baixa transferência de massa das espécies de interesse, entre a plataforma e o espaço confinado onde se encontra a fibra. Apesar dessa limitação, o acoplamento SPME-GF AAS juntamente com o controle eficiente da temperatura do atomizador, podem oferecer uma ferramenta interessante nos estudos de vias de atomização no forno de grafite e em outros sistemas similares. Além disso, para análises da concentração total de um determinado íon metálico, a presença de espécies organometálicas voláteis de ocorrência natural, ou a presença de espécies voláteis devido ao preparo de amostra utilizado, podem diminuir a sensibilidade do método. A identificação dessas espécies volatilizáveis pelo acoplamento SPME-GF AAS pode permitir preparos de amostras apropriados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pretratamentos de amostra focados na menor manipulação, na melhor eficiência de recuperação, que mantém o equilíbrio entre as espécies de interesse, são os mais indicados em qualquer etapa dos estudos de especiação. Quando se trata de amostras sólidas, métodos enfocando a concentração total estão, de certa forma, bem estabelecidos na literatura e, em muitas ocasiões, os problemas são resolvidos utilizando a calibração por adição de analito como apresentado no Capítulo 1 desta Tese. Quando se busca resolver a distribuição das espécies, o problema é mais complexo e a amostragem direta seria um desafio da química analítica no intuito de diminuir o tempo de preparo de amostra e garantir a integridade das espécies. O Capítulo 2 apresentou tal dificuldade que parece não ser simples de resolver.

Em relação ao acoplamento SPME-GF AAS estima-se que vá muito além da identificação de espécies que apresentam volatilidade adequada. A utilização de reagentes de derivação, modificou de certa forma a estrutura inicial das espécies, identificando-as indiretamente. A determinação de organometálicos que não precisam ser derivadas fica como perspectivas futuras do trabalho. Entre essas espécies citam-se aquelas que ocorrem naturalmente no meio ambiente, como as espécies metiladas. Além disso, um dos desafios do dispositivo SPME-GF AAS é a quantificação dessas espécies.

Outra estratégia interessante do acoplamento SPME-GF AAS é o seu uso como uma ferramenta nos estudos de vias de atomização no forno de grafite. Espécies com diferentes propriedades químicas (tais como volátil/não volátil) poderiam ser avaliadas devido a grande variedade de fibras de SPME disponíveis e ao interfaciamento dessas fibras em diferentes técnicas analíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Grinberg, P.; Campos, R.C.; Mester, Z.; Sturgeon, R.E. A comparison of alkyl derivatization methods for speciation of mercury based on solid phase microextraction gas chromatography with furnace atomization plasma emission spectrometry detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 18, p. 902-909, **2003**.
- [2] Bravo, M.; Lespes, G.; De Gregori, E.; Pinochet, H.; Gautier, M.P. Determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-pulsed flame-phometric detection (HS-SPME-GC-PFPD). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 383, p. 1082-1089, **2005**.
- [3] Manahan, S.E. (Ed.). *Environmental chemistry*. 8 ed. Boca Raton: CRC Press, **2005**, 783 p.
- [4] Salomons, W.; Förstner, U. *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag, **1984**, 349 p.
- [5] European sediment network – SedNet. Sediment. Disponível em <http://www.sednet.org>. **Consulta em 21/07/2006**.
- [6] Lima, M.C.; Giacomelli, M.B.O.; Stüpp, V.; Roberge, F.D.; Barrera, P.B. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Química Nova*, v. 24, p. 734-742, **2001**.
- [7] Arruda, M.A.Z. (Ed.). *Trends in sample preparation*. New York: Nova Science, **2007**, 304 p.
- [8] Krug, F.J. (Ed.). *Métodos de decomposição de amostras*. 5. ed. São Paulo: V Workshop sobre preparo de amostras, **2004**. 199 p.
- [9] Oliveira, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, p. 174-182, **2003**.
- [10] Magalhães, C.E.C.; Arruda, M.A.Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. *Química Nova*, v. 21, p. 459-466, **1998**.
- [11] Flores, A.V.; Perez, C.A.; Arruda, M.A.Z. Evaluation of a synergetic effect between Rh as permanent chemical modifier and acetylacetone as complexing agent in Sc determination in sediment slurry samples by ETAAS. *Analytica Chimica Acta*, v. 530, p. 299-305, **2005**.
- [12] Krejčová, A.; Kahoun, D.; Černohorský, T.; Pouzar, M. Determination of macro and trace element in multivitamins preparations by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with slurry sample introduction. *Food Chemistry*, v. 98, p. 171-178, **2006**.
- [13] da Silva, E.G.P.; Santos, A.C.N.; Costa, A.C.S.; Fortunato, D.M.N.; José, N.M.; Korn, M.G.A.; Santos, W.N.L.; Ferreira, S.L.C. Determination of manganese and zinc in powdered

chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 82, p. 159-162, **2006**.

[14] Resano, M.; Vanhaecke, F.; de Loos-Vollebregt, M.T.C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry - a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 23, p. 1441-1556, **2008**.

[15] Brady, D.V.; Montalvo, J.G.; Glowacki, G.; Pisciotta, A. Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic-absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 70, p. 448-452, **1974**.

[16] Cal-Pietro, M.J.; Felipe-Sotelo, M.; Carlosena, A.; Andrade, J.M.; López-Mahía, P.; Muniategui, S.; Prada, D. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. *Talanta*, v. 56, p. 1-51, **2002**.

[17] Bendicho, C.; De Loos-Vollebregt, M.T.C. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers – A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 6, p. 353-374, **1991**.

[18] Cabrera, C.; Lorenzo, M.L.; López, M.C. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium, copper, iron, lead, and selenium in fruit slurry: Analytical application to nutritional and toxicological quality control. *Journal of AOAC Internacional*, v. 78, p. 1061-1067, **1995**.

[19] Miller-Ihli, N.J. Ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry: analytical considerations for analysis of a high density glass material. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, v. 52, p. 431-436, **1997**.

[20] Amoedo, L.; Capelo, J.L.; Lavilla, I.; Bendicho, C. Ultrasound-assisted extraction of lead from solid samples: a new perspective on the slurry-based sample preparation methods for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, p. 1221-1226, **1999**.

[21] Dias, L.F.; Miranda, G.R.; Saint’Pierre, T.D.; Maia, S.M.; Frescura, V.L.A; Curtius, A.J. Method development for the determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, v. 60, p. 117-124, **2005**.

[22] Miller-Ihli, N.J. A systematic-approach to ultrasonic slurry GFAAS. *Atomic Spectroscopy*, v. 13, p. 1-6, **1992**.

[23] Bermejo Barrera, P.; Moreda Pineiro, A.; Moreda Pineiro, J.; Bermejo Barreira, A. Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer programs. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 301-306, **1997**.

[24] Korn, M.; Pereira, M.G.; Borges, S.S. Algumas aplicações analíticas dos ultra-sons. Sociedade Portuguesa de Química, n. 96, p. 51-56, **2005**.

[25] Ultra-som. Disponível em: <http://www.forp.usp.br>. **Consulta em 19/01/2006**.

[26] Santos Jr., D.; Krug, F.J.; Korn, M. Extrações assistidas por ultra-som. In: Krug, F.J. (Ed.). Métodos de preparo de amostras. 6. ed. Santa Maria: VI Workshop sobre preparo de amostras, **2006**. p. 69-90.

[27] Suslick, K.S. The chemical effects of ultrasound. Scientific American, v. 260, p. 62-68, **1989**.

[28] Atchley, A.A.; Crum, L.A. Acoustic cavitation and bubble dynamics. In: Suslick, K.S. (Ed.). Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects. New York: VHS, **1988**. p. 1-64.

[29] Martines, M.A.U.; Davolos, M.R.; Jafelicci Jr, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. Química Nova, v. 23, p. 251-256, **2000**.

[30] Barro, R.; Ares, S.; Garcia-Jares, C.; Llompert, M.; Cela, R. A simple and fast micromethod for the analysis of polychlorinated biphenyls in air by sorbent enrichment and ultrasound-assisted solvent extraction. Analytical and Bionalytical Chemistry, v. 381, p. 255-260, **2005**.

[31] Nascentes, C.C.; Korn, A.; Arruda, M.A.Z. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. Microchemical Journal, v. 69, p. 37-43, **2001**.

[32] Luque-García, J.L.; Luque de Castro, M.D. Ultrasound: a powerful tool for leaching. TrAC, Trends in Analytical Chemistry, v. 22, p. 41-47, **2003**.

[33] Aranda, P.R.; Gil, R.A.; Moyano, S.; De Vito, I.; Martinez, L.D. Slurry sampling in serum blood for mercury determination by CV-AFS. Journal of Hazardous Materials, v.161, p. 1399-1403, **2009**.

[34] da Silva, E.G.P.; Hatje, V.; dos Santos, W.N.L.; Costa, L.M.; Nogueira, A.R.A.; Ferreira, S.L.C. Fast method for the determination of copper, manganese and iron in seafood samples. Journal of Food Composition and Analysis, v. 21, p. 259-263, **2008**.

[35] Saleh, M.A.D.; Neves, R.C.F.; Silva, F.A.; de Moraes, P.M.; Loureiro, V.R.; Roldan, P.S.; Padilha, P.M. GFAAS determination of zinc in fish feed and feces using slurry sampling. Food Analytical Methods, v.2, p.162-168, **2009**.

[36] Rodríguez, P.F.; Marchante-Gayón, J.M.; Sanz-Medel, A. Elemental analysis of silicon based minerals by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporisation ICP-MS. Talanta, v. 68, p. 869-875, **2006**.

[37] Torres, D.P.; Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J. Slurry sampling for arsenic determination in sediments by hydride generation atomic absorption spectrometry. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 18, p. 728-732, **2007**.

- [38] Nascentes, C.C.; Korn, M.; Sousa, C.S.; Arruda, M.A.Z. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimisation conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 12, p. 57-63, **2001**.
- [39] Miller-Ihli, N.J. Advances in ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 345, p. 484-489, **1993**.
- [40] Analytical methods committee. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, v. 112, p. 199-204, **1987**.
- [41] Stoeppler, M.; Kurfürst, U. Introduction of slurry samples into the graphite furnace. In: Kurfürst, U. (Ed.). *Solid sample analysis. Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*. Berlin: Springer, **1998**. p. 247-318.
- [42] Hosick, T.J.; Ingamells, R.L.; Macheimer, S.D. Determination of tin in soil by continuous hydride generation and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 456, p. 263-269, **2002**.
- [43] Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J. Slurry sampling of sediments and coals for the determination of Sn by HG-GF AAS with retention in the graphite tube treated with Th or W as permanent modifiers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 380, p. 570-577, **2004**.
- [44] Welz, B.; Sperling, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3. ed. Weinheim: VCH, **1999**, 941 p.
- [45] Volynsky, A.B.; Krivan, V. Colloidal palladium – a promising chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, v. 52, p. 1293-1304, **1997**.
- [46] Bermejo-Barrera, P.; Soto-Ferreiro, R.M.; Aboal-Somoza, M.; Bermejo-Barrera, A. Direct determination of tin in tap waters by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 345, p. 60-62, **1993**.
- [47] Sahayam, A.C.; Gangadharan, S. Influence of chemical modifiers on the atomization of tin in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*, v. 39, p. 61-62, **1994**.
- [48] Liang, S.; Sun, H.; Kang, W.; Ha, J.; Yao, Z. Studies on the modification effect for the determination of trace tin by graphite furnace atomic absorption spectrometry using strontium as modifier. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, v. 49, p. 83-87, **2004**.
- [49] Bermejo-Barrera, P.; Barciela-Alonso, M.C.; Moreda-Piñeiro, J.; González-Sixto, C.; Bermejo-Barrera, A. Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, v. 51, p. 1235-1244, **1996**.
- [50] López-García, I.; Arnau-Jerez, I.; Campillo, N.; Hernández-Córdoba, M. Determination of tin and titanium in soils, sediments and sludges using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. *Talanta*, v. 62, p. 413-419, **2004**.

- [51] Heininger, P.; Pelzer, J.; Henrion, R.; Henrion, G. Results of a complex round test with four river sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 360, p. 344-347, **1998**.
- [52] Slaveykova, V.I.; Hoenig, M. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead and tin in slurries. Optimization study. *Analyst*, v. 122, p. 337-343, **1997**.
- [53] Miller-Ihli, N.J. Slurry sampling for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 337, p. 271-274, **1990**.
- [54] Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J. Slurry sampling of sediments and coals for the determination of Sn by HG-GF AAS with retention in the graphite tube treated with Th or W as permanent modifiers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 380, p. 570-577, **2004**.
- [55] Jitaru, P.; Barbante, C. Elemental speciation analysis, from environmental to biochemical challenge. *Journal de Physique IV*, v. 139, p. 269-294, **2006**.
- [56] Shemirani, F.; Baghdali, M.; Ramezani, M. Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 65, p. 882-887, **2005**.
- [57] Goldberg, E.D. Marine geochemistry. 1. Chemical scavengers of the sea. *Journal of Geology*, v. 62, p. 249-265, **1954**.
- [58] Templeton, D.M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.-G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H.P.; Łobiński, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, p. 1453-1470, **2000**.
- [59] Garcia, J.S.; de Magalhães, C.S.; Arruda, M.A.Z. Trends in metal-binding and metalloprotein analysis. *Talanta*, v. 69, p. 1-15, **2006**.
- [60] Rocha-Filho, R.C.; Chagas, A.P. Sobre os nomes dos elementos químicos, inclusive dos transférmios. *Química Nova*, v. 22, p. 769-773, **1999**.
- [61] Bouyssiére, B.; Szpunar, J.; Potin-Gautier, M.; Lobinski, R. Sample preparation techniques for elemental speciation studies. In: Cornelis, R. (Ed.) *Handbook of elemental speciation: techniques and methodology*. Chichester: John Wiley & Sons Ltda, **2003**. p. 95-118.
- [62] Hill, S.J. Speciation of trace metals in the environment. *Chemical Society Reviews*, v. 26, p. 291-298, **1997**.
- [63] Maguire, R.J.; Tkacz, R.J.; Chau, Y.K.; Bengert, G.A.; Wong, P.T.S. Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere*, v. 15, p. 253-274, **1986**.
- [64] Micaroni, R.C.C.M.; Bueno, M.I.M.S.; Jardim, W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, v. 23, p. 487-495, **2000**.

- [65] Godoi, A.F.L.; Favoreto, R.; Santiago-Silva, M. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. *Química Nova*, v. 26, p. 708-716, **2003**.
- [66] Terlecka, E. Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques. *Environmental Monitoring Assessment*, v. 107, p. 259-284, **2005**.
- [67] Leermakers, M.; Baeyens, W.; De Gieter, M.; Smedts, B.; Meert, C.; De Bisschop, H.C.; Morabito, R.; Quevauviller, Ph. Toxic arsenic compounds in environmental samples: speciation and validation. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, p. 1-10, **2006**.
- [68] Filgueiras, C.A.L. A nova química do estanho. *Química Nova*, v. 21, p. 176-192, **1998**.
- [69] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 2 ed. Oxford: butterworth-heinemann, **1997**. 1340 p.
- [70] Díez, S.; Ábalos, M.; Bayona, J. M. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research*, v. 36, p. 905-918, **2002**.
- [71] Vidal, J.L.M.; Vega, A.B.; Arrebola, F.J.; González-Rodríguez, M.J.; Sánchez, M.C.M.; Frenich, A.G. Trace determination of organotin compounds in water, sediment and mussel samples by low-pressure gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrometry*, v. 17, p. 2099-2106, **2003**.
- [72] Cornelis, R. (Ed.) *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. London: John Wiley & Sons Ltda, **2003**. 657 p.
- [73] Zabalauregui, M.; Delgado, A.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O.; Diego, A.; Madariaga, J.M. Fast method for routine simultaneous analysis of methylmercury and butyltins in seafood. *Journal of Chromatography A*, v. 1148, p. 78-85, **2007**.
- [74] Arambarri, I.; Garcia, R.; Millán, E. Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. *Chemosphere*, v. 51, p. 643-649, **2003**.
- [75] Donard, O.F.X.; Lalère, B.; Martin, F.; Lobinski, R. Microwave-assisted leaching of organotin compounds from sediments for speciation analysis. *Analytical Chemistry*, v. 67, p. 4250-4254, **1995**.
- [76] Reyes, L.H.; Rahman, G.M.M.; Kingston, H.M.S. Robust microwave-assisted extraction protocol for determination of total mercury and methylmercury in fish tissues. *Analytica Chimica Acta*, v. 631, p. 121-128, **2009**.
- [77] Pacheco-Arjona, J.; Rodriguez-Gonzalez, P.; Valiente, M.; Barclay, D.; Donard, O.F.X. Application of a new focused microwave technology with species-specific isotope dilution analysis for the quantitative extraction of organometallic contaminants in solid environmental matrices. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 88, p. 923-932, **2008**.

- [78] Yan, D.; Yang, L.; Wang, Q. Alternative thermodiffusion interface for simultaneous speciation of organic and inorganic lead and mercury species by capillary GC-ICPMS using tri-n-propyl-lead chloride as a internal standard. *Analytical Chemistry*, v. 80, p. 6104-6109, **2008**.
- [79] Emteborg, H.; Snell, J.; Qian, J.; Frech, W. Sources of systematic errors in mercury speciation using Grignard reagents and capillary gas chromatography coupled to atomic spectrometry. *Chemosphere*, v. 39, p. 1137-1152, **1999**.
- [80] Pons, B.; Carrera, A.; Nerin, C. Speciation of ionic alkyllead compounds in human urine by gas chromatography mass spectrometry after butylation through a Grignard reaction. *Journal of Chromatography B*, v. 716, p.139-145, **1998**.
- [81] Rapsomanikis, S. Derivatization by ethylation with sodium tetraethylborate for the speciation of metals and organometallics in environmental samples. *Analyst*, v. 119, p. 1429-1439, **1994**.
- [82] Cai, Y.; Rapsomanikis, S.; Anddreae, M.O. Determination of butyltin compounds in sediment using gas chromatography – atomic absorption spectrometry: comparison of sodium tetrahydroborate and sodium tetraethylborate derivatization methods. *Analytica Chimica Acta*, v. 274, p. 243-251, **1993**.
- [83] Rapsomanikis, S.; Donard, O.F.X.; Weber, J.H. Speciation of lead and methyl-lead ions in water by chromatography atomic-absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate. *Analytical Chemistry*, v. 58, p.35-38, **1986**.
- [84] Zachariadis, G.A.; Rosenberg, E. Speciation of organotin compounds in urine by GC-MIP-AED and GC-MS after ethylation and liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography B*, v. 877, p.1140-1144, **2009**.
- [85] Kuballa, T.; Leonhardt, E.; Schoeberl, K.; Lachenmeier, D.W. Determination of methylmercury in fish and seafood using optimized digestion and derivatization followed by gas chromatography with atomic emission detection. *European food research and technology*, v. 228, p. 425-431, **2009**.
- [86] Valente, A.L.P.; Augusto, F. Microextração por fase sólida. *Química Nova*, v. 23, p. 523-530, **2000**.
- [87] Drozd, J.; Novák, J. Headspace gas analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 165, p. 141-165, **1979**.
- [88] B´Hymer, C. Residual solvent testing: a review of gas-chromatographic and alternative techniques. *Pharmaceutical Research*, v. 20, p. 337-344, **2003**.
- [89] Campillo, N.; Aguinaga, N.; Vinãs, P.; López-García I.; Hernández-Córdoba, M. Speciation of organotin compounds in waters and marine sediments using purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 525, p. 273-280, **2004**.

- [90] Musteata, F.M.; Pawliszyn, J. *In vivo* sampling with solid phase microextraction. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, v. 70, p. 181-193, **2007**.
- [91] Augusto, F.; Lopes, A.L.; Zini, C.A. Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, p. 160-169, **2003**.
- [92] Elmore, J.S.; Erbahadir, M.A.; Mottram, D.S. Comparison of dynamic headspace concentration on Tenax with solid phase microextracton for the analysis of aroma volatiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, p. 2638-2641, **1997**.
- [93] Pawliszyn, J. *Solid Phase Microextraction. Theory and Practice*. New York: Wiley-VCH, **1997**. 247 p.
- [94] Barrionuevo, W.R.; Lanças, F.M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. *Química Nova*, v. 24, p. 172-175, **2001**.
- [95] Mester, Z.; Sturgeon, R.; Pawliszyn, J. Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, v. 56, p. 233-260, **2001**.
- [96] Mani, V. Properties of commercial SPME coatings. *In: Pawliszyn, J. (Ed.) Applications of solid phase microextraction*. UK: The Royal Society of Chemistry, **1999**. p. 57-72.
- [97] Centineo, G.; Gonzalez, E.B.; Sanz-Medel, A. Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1034, p. 191-197, **2004**.
- [98] Augusto, F.; Valente A.L.P.; Saldanha de Aguiar P.M.; Da Silva, R.C. Dispositivo para micro-extração em fase sólida combinada à análise dinâmica de headspace (DHS-SPME). Patente BR 200201343-A / **2003**.
- [99] Fytianos, K. Speciation analysis of heavy metals in natural waters: A review. *Journal of AOAC International*, v. 84, p. 1763-1769, **2001**.
- [100] Ali, I.; Gupta, V.K.; Aboul-Enein, H.Y. Metal ion speciation and capillary electrophoresis: Application in the new millenium. *Electrophoresis*, v. 26, p. 3988-4002, **2005**.
- [101] Welz, B.; Sperling, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3. ed. Weinheim: VCH, **1999**. 941 p.
- [102] Correia, P.R.M.; Nomura, C.S.; Oliveira, P.V. Espectrometria de absorção atômica multielementar: desafios e perspectivas. *Analytica*, n. 5, p. 52-59, **2003**.
- [103] Schlemmer, G.; Radziuk, B. *Analytical graphite furnace atomic absorption spectrometry: a laboratory guide*. Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser Verlag, **1999**. 286 p.

- [104] Arambarri, I.; Garcia, R.; Millán, E. Application of experimental design in a method for screening sediments for global determination of organic tin by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 371, p. 955-960, **2001**.
- [105] Li, Y.; Jiang, Y.; Yan, X.-P. Probing mercury species-DNA interactions by capillary electrophoresis with on-line electrothermal atomic absorption spectrometric detection. *Analytical Chemistry*, v. 78, p. 6115-6120, **2006**.
- [106] Muñoz, J.; Gallego, M.; Valcárcel, M. Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography-mass spectrometry following preconcentration on C₆₀ fullerene. *Analytica Chimica Acta*, v. 548, p. 66-72, **2005**.
- [107] Ribeiro, A.V.F.N. Determinação de Sn e Pb em sedimento de rio por ETAAS com emprego de amostragem de suspensão e suas aplicações como possíveis normalizadores de contaminação ambiental. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, **2004**.
- [108] Nemanič, T.M.; Milačič, R.; Ščancar, J. Critical evaluation of various extraction procedures for the speciation of butyltin compounds in sediments. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v. 87, p. 615-625, **2007**.
- [109] Brazhnikov, V.V.; Sakodynsky, K.I. The use of the electron capture detector for the analysis of volatile inorganic and organometallic compounds. *Journal of Chromatography*, v. 66, p. 361-364, **1972**.
- [110] Millán, E.; Pawliszyn, J. Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionisation detection. *Journal of Chromatography A*, v. 873, p. 63-71, **2000**.
- [111] Carpinteiro, J.; Rodríguez, I.; Cela, R. Applicability of solid-phase microextraction combined with gas chromatography atomic emission detection (GC-MIP AED) for the determination of butyltin compounds in sediment samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 380, p. 853-857, **2004**.
- [112] Le Gac, M.; Lespes, G.; Potin-Gautier, M. Rapid determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 999, p. 123-134, **2003**.
- [113] Monperrus, M.; Tessier, E.; Veschambre, S.; Amouroux, D.; Donard, O. Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 381, p. 854-862, **2005**.
- [114] de Oliveira, A.M. Estudos preliminares e aplicações de microextração em fase sólida (SPME) combinada com cromatografia gasosa com detecção por emissão atômica. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, **2005**.
- [115] Cai, Y.; Rapsomanikis, S.; Andreae, M.O. Determination of butyltin compounds in river sediment samples by gas chromatography-atomic absorption spectrometry following *in situ*

derivatization with sodium tetraethylborate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 119-125, **1993**.

[116] Devos, C.; Vliegen, M.; Willaert, B.; David, F.; Moens, L.; Sandra, P. Automated headspace-solid-phase micro extraction-retention time locked-isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of organotin compounds in water and sediments samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1079, p. 408-414, **2005**.

[117] Adams, F.C. Elemental speciation: where do we come from? where do we go? *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 19, p. 1090-1097, **2004**.

[118] Schwenzler, S.P.; Tommaseo, C.E.; Kersten, M.; Kirnbauer, T. Speciation and oxidation kinetics of arsenic in the thermal springs of Wiesbaden spa, Germany. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 371, p. 927-933, **2001**.

[119] Marinichev, A.N.; Vitenberg, A.G.; Bureiko, A.S. Efficiency of gas extraction in headspace analysis. *Journal of Chromatography*, v. 600, p. 251-256, **1992**.

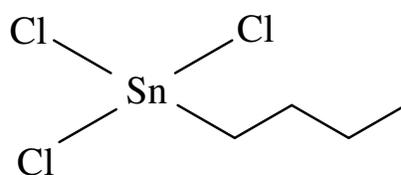
[120] de Diego, A.; Tseng, C.M.; Stoichev, T.; Amouroux, D.; Donard, O.F.X. Interferences during mercury speciation determination by volatilization, cryofocusing, gas chromatography and atomic absorption spectroscopy: comparative study between hydride generation and ethylation techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 623-629, **1998**.

[121] Demuth, N.; Heumann, K.G. Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkyl derivatization methods for GC analysis using ICP-IDMS. *Analytical Chemistry*, v. 73, p. 4020-4027, **2001**.

ANEXO I

Butiltricloroestanho

Fórmula: $C_4H_9Cl_3Sn$



Ponto de ebulição: 102 °C (12 torr); 226,8 ± 9,0 °C (760 torr)

Densidade: 1,71 g cm⁻³ (25 °C)

Entalpia de vaporização: 44,46 ± 3,0 kJ mol⁻¹ (760 torr)

Flash point: 91,0 ± 18,7 °C

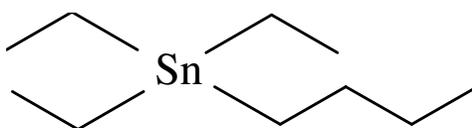
Pressão de vapor: 0,120 torr (25 °C)

Fonte: SciFinder Scholar, consulta em 26/09/2006.

ANEXO II

Butiltrietilestanho

Fórmula: $C_{10}H_{24}Sn$



Ponto de ebulição: 90-95 °C (9 torr); 224,9 ± 23,0 °C (760 torr)

Entalpia de vaporização: 44,26 ± 3,0 kJ mol⁻¹ (760 torr)

Flash point: 89,8 ± 9,7 °C

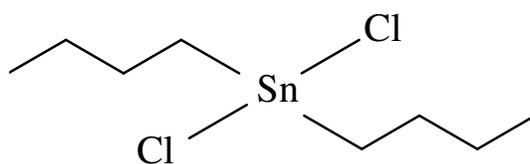
Pressão de vapor: 0,133 torr (25 °C)

Fonte: SciFinder Scholar, consulta em 26/09/2006.

ANEXO III

Dibutildicloroestanho

Fórmula: $C_8H_{18}Cl_2Sn$



Ponto de ebulição: 130-156 °C (5-12 torr); 100-130 °C (0,5-1 torr); 88-95 °C (0,1 torr);
275,3 ± 0,0 °C (760 torr)

Entalpia de vaporização: 49,31 ± 3,0 kJ mol⁻¹ (760 torr)

Flash point: 107,8 ± 18,7 °C

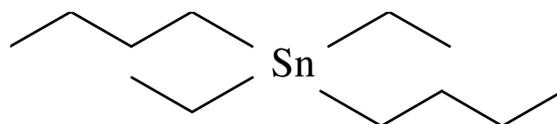
Pressão de vapor: 8,60 x 10⁻³ torr (25 °C)

Fonte: SciFinder Scholar, consulta em 26/09/2006.

ANEXO IV

Dibutildietilestanho

Fórmula: $C_{12}H_{28}Sn$



Ponto de ebulição: $263,2 \pm 23,0$ °C (760 torr)

Entalpia de vaporização: $48,08 \pm 3,0$ kJ mol⁻¹ (760 torr)

Flash point: $115,3 \pm 9,7$ °C

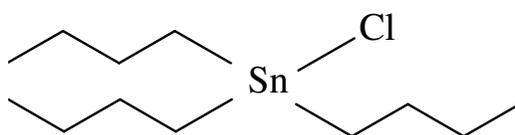
Pressão de vapor: 0,0170 torr (25 °C)

Fonte: SciFinder Scholar, consulta em 26/09/2006.

ANEXO V

Tributilcloroestanho

Fórmula: $C_{12}H_{27}ClSn$



Ponto de ebulição: 171-173 °C (25 torr); 150-160 °C (15 torr); 135 °C (10 torr); 112-120 °C (1 torr); $289,4 \pm 23,0$ °C (760 torr)

Densidade: $1,20 \text{ g cm}^{-3}$ (20 °C)

Entalpia de vaporização: $50,75 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (760 torr)

Flash point: $128,8 \pm 22,6$ °C

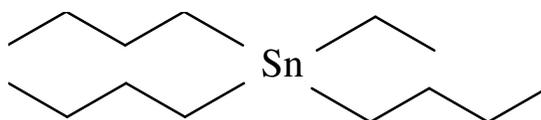
Pressão de vapor: $3,83 \times 10^{-3}$ torr (25 °C)

Fonte: SciFinder Scholar, consulta em 26/09/2006.

ANEXO VI

Tributiletilestanho

Fórmula: C₁₄H₃₂Sn



Ponto de ebulição: 298,8 ± 23,0 °C (760 torr)

Entalpia de vaporização: 51,72 ± 3,0 kJ mol⁻¹ (760 torr)

Flash point: 138,1 ± 9,7 °C

Pressão de vapor: 2,20 x 10⁻³ torr (25 °C)

Fonte: SciFinder Scholar, consulta em 26/09/2006.