



Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Química  
Curso de Pós-Graduação em Química

AMOSTRAGEM EM SUSPENSÃO DE SEDIMENTOS, CARVÕES E  
CINZAS PARA A DETERMINAÇÃO DE As E Sn POR HG – GF AAS  
COM RETENÇÃO NO TUBO DE GRAFITE RECOBERTO COM  
MODIFICADOR PERMANENTE

**Mariana Antunes Vieira**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina como  
requisito parcial para obtenção do título de Mestre  
em Química na área de Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius  
Co-orientadora: Prof.a. Dra. Vera A. B. Frescura  
Florianópolis/SC  
Julho/2003

**AMOSTRAGEM EM SUSPENSÃO DE SEDIMENTOS, CARVÕES E CINZAS  
PARA A DETERMINAÇÃO DE As E Sn POR HG – GF AAS COM RETENÇÃO  
NO TUBO DE GRAFITE RECOBERTO COM MODIFICADOR PERMANENTE**

**Mariana Antunes Vieira**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO ORIENTADOR, CO-ORIENTADORA E MEMBROS DA BANCA**

---

**PROF. DR. ADILSON JOSÉ CURTIUS**

**Orientador**

---

**PROF. DRA. VERA LÚCIA A. FRESCURA**

**Co-orientadora**

---

**PROF. DR. FARUK JOSÉ NOME**

**Coordenador**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dra. Vilma Edite Fonseca Heizen  
UFSC-SC**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria da Graça Nascimento  
UFSC-SC**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dra. Iolanda da Cruz Vieira  
UFSC-SC**

## **Dedicatória**

*Dedico esta dissertação aos meus pais,  
Edmundo (in memorian) e Olma,  
Pelo carinho, estímulo e apoio incondicional....sempre!!!*

*Ao meu Noivo Anderson,  
Pelo seu grande amor e incentivo...*

## Agradecimentos

À Deus, pela minha existência e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais, Edmundo (in memorian) e Olma, que me deram condições para eu chegar até aqui e continuar a caminhada, meu agradecimento todo especial.

Um agradecimento especial ao meu noivo Anderson pela sua valiosa contribuição neste trabalho, pela paciência, pelo incentivo, pelo carinho e principalmente por estar sempre ao meu lado.

Aos meus irmãos, Ana Lúcia (Lúcia), Mariluci (Fia), Flávio (Nenê) e Atanásio (Zuia) e cônjuges, pelo apoio e incentivo.

Aos meus sobrinhos: Fabio, Fabiano, Caroline, Juliane e a turminha dos manés: Mateus, Leonardo e Pedro, que quase não me deixavam estudar...

Agradeço ao professor Adilson J. Curtius, pela orientação, amizade, incentivo e confiança depositada em mim durante esses 2 anos. Muito obrigada...

A professora Vera pela co-orientação e incentivo e ao professor Welz pelas intermináveis aulas de “atomic absorption spectrometry”.

Em especial a professora Maria da Graça Nascimento, pela orientação na Graduação, incentivo e amizade sempre.

Aos colegas do laboratório: Alessandra, Daniel, Edson, Gilson, Lúcia e Tatiana. Em especial a grande amiga Juliana e ao técnico Jairo (Jairovisk).

A UFSC, professores e funcionários do Departamento de Química.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao meu anjo da guarda “Onofre”...

***“Que Deus me conceda  
a serenidade de aceitar as coisas que não posso mudar  
a coragem para mudar as coisas que posso mudar  
e a sabedoria para distinguir a diferença”***

## CURRICULUM VITAE

### Formação Acadêmica

- 2002**                    **Graduação em Química - Habilitação: Licenciatura**  
Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC  
Em fase de conclusão.
- 1996 – 2001**           **Graduação em Química - Habilitação: Bacharelado**  
Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC
- 1994 – 1995**           **Ensino profissional de nível técnico**  
**Curso Técnico em Química**  
Centro Interescolar de 2<sup>o</sup> Grau “Renato Ramos da Silva” – CIS  
Lages - SC
- 1992 – 1994**           **Ensino profissional de nível técnico**  
**Auxiliar de Laboratório de Análises Químicas**  
Centro Interescolar de 2<sup>o</sup> Grau “Renato Ramos da Silva” – CIS  
Lages - SC

### Iniciação Científica

**Junho/98 a junho/01**

Vieira, M. A.; **"Imobilização de Enzimas em Suportes Sólidos e Aplicação Sintéticas"**.

Laboratório de Biocatálise - Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Área: Química Orgânica

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria da Graça Nascimento

Carga horária: 20 h

Observação: Sem bolsa de auxílio financeiro.

## **Monitoria Acadêmica**

### **março/01 a julho/01**

Monitoria da Disciplina de **Química Básica I – QMC 5104**  
Programa de Monitoria do Departamento de Química – UFSC  
Carga horária: 380 h

### **setembro/00 a dezembro/00**

Monitoria da Disciplina de **Química Orgânica Experimental I - QMC 5230**  
Programa de Monitoria do Departamento de Química – UFSC  
Carga horária: 320 h

### **março/00 a setembro/00**

Monitoria da Disciplina de **Química Orgânica Experimental I- QMC 5230**  
Programa de Monitoria do Departamento de Química – UFSC  
Carga horária: 360 h

### **outubro/98 a março/99**

Monitoria da Disciplina de **Química Orgânica Teórica B - QMC 5222**  
Programa de Monitoria do Departamento de Química – UFSC  
Carga horária: 240 h

## **Estágio Curricular Obrigatório**

### **Ensino Superior**

#### **agosto/99 a dezembro/99**

Vieira, M. A.; **"Imobilização de Enzimas em Suportes Sólidos e Aplicações Sintéticas"**.

Laboratório de Biocatálise  
Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina  
Área: Química Orgânica  
Orientadora: Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento  
Carga horária: 360 h

### **Ensino Médio**

#### **março/95 a julho/95**

Vieira, M. A.; **"Análises Físico-Químicas e Controle de Qualidade de Leite e Derivados"**.

Lactoplasma - Indústria de Laticínios do Planalto S.A, BR 116, Km 250 - Área Industrial  
Lages-SC  
Carga horária: 720 h



### **Artigos completos publicados em periódicos**

**2003**

Vieira, M. A.; Saint'Pierre, T. D.; Welz, B. and Curtius, A. J.; **“Determination of As, Hg, Se and Sn in sediments slurries by CVG-ETV-ICP-MS with trapping in an Ir treated graphite tube and calibration against aqueous standards”**.

Artigo submetido à publicação na revista Journal of Analytical Atomic Spectrometry, em 05/06/03.

**2003**

Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Curtius, A.J.; **“Determination of Hg in environmental samples by CV AAS using slurry sampling”**.

Artigo em preparação.

**2002**

Vieira, M. A., Welz, B.; Curtius A. J.; **“Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube”**.

Spectrochimica Acta Part B, v. 57, p. 2057-2067.

Disponível na web desde 02/12/02.

### **Trabalhos completos em anais de eventos**

**2002**

Vieira, M. A., Seibert E. L., Curtius A. J. e Welz, B.

**“Determinação de arsênio em sedimentos, carvões e cinzas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, usando amostragem em suspensão”**.

VIII ENCI – Encontro Nacional de Contaminantes Inorgânicos e III Simpósio Sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana

Livro de Resumos - p.125-127

Rio de Janeiro, RJ, outubro

Trabalho aceito para **apresentação oral** e na forma de poster.

## **Resumos simples em anais de eventos**

**2003**

Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.

**“Determinação de Hg em amostras ambientais por CV-AAS usando amostragem em suspensão”**

ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica

São Luis - Maranhão/ Outubro

Homepage:<http://200.137.134.3/quimica/enqa/>.

**2003**

Ribeiro A. S., Vieira, M. A., Curtius A. J.

**“Determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in environmental samples by FI-CVG-ICP-MS using slurry sampling”**

II CAQA- Segundo Congreso Argentino de Química Analítica

Córdoba-Argentina/ Outubro

Homepage: <http://www.fcq.unc.edu.ar/caqa2/>

**2003**

Vieira, M. A., Saint’Pierre, T. D., Welz B. e Curtius A. J.,

**“Determination of Hg, As, Se and Sn in sediments slurries by HG-ETV-ICP-MS with trapping in an iridium-treated graphite tube and calibration against aqueous standards.”**

Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI XXXIII)

Granada-Spain

Homepage:<http://www.csixxxiii.org/>

Trabalho submetido ao congresso. Aceito para apresentação oral.

**2002**

Vieira, M. A., Welz, B. e Curtius A. J.

**“Determinação de arsênio em sedimentos e carvões por HG AAS, usando amostragem em suspensão.”**

In: Anais da II SEPEX

Florianópolis, SC, junho.

**2002**

Vieira, M. A., Welz, B. e Curtius A. J.

**“Determination of arsenic in sediments by slurry sampling hydride generation atomic spectrometry following trapping in an iridium coated graphite tube”.**

In: Livro de Resumos do "VII Rio Symposium on Atomic Spectrometry" - TH 37.  
Florianópolis, SC, abril

**2001**

Vieira, M. A., Nascimento, M. G. e Queiroz N.

**“Reações de Transesterificação de Ésteres Alquílicos com o 3-amino-1-propanol Catalisada por Lipases”.**

In: Livro de Resumos da "24<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química" – QO 035.

Poços de Caldas, MG, maio

**2000**

Vieira, M. A., Queiroz N. e Nascimento, M. G.

**"Reações de Transesterificação com o 3-amino-1-propanol via Enzimática".**

In: Livro de Resumos do "VIII Encontro de Química da Região Sul" – QO 35.

Santa Cruz do Sul, RS, novembro

**2000**

Vieira, M. A., Queiroz N. e Nascimento, M. G.

**"Estudos de Adsorção da Papaína em Crisotila e Aplicações Sintéticas"**

In: Livro de Resumos da "23<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química" – Vol. 1 – FQ 19

Poços de Caldas, MG, maio.

**2000**

Alves, M. M., Queiroz N., Vieira, M. A. e Nascimento, M. G.

**"Palatase M Imobilizada em Gel de Agar e Organo-Gel"**

In: Livro de Resumos do "XIX Encontro Nacional dos Estudantes de Química".

Belém, PA, janeiro.

**1999**

Vieira, M. A., Queiroz N. e Nascimento, M. G.

**"Estudos de Adsorção da Papaína em Crisotila e Aplicações Sintéticas"**

In: Livro de Resumos da "VII Encontro de Química da Região Sul". – QO 24.

Tubarão, SC, novembro

**1998**

Queiroz N., Vieira, M. A. e Nascimento, M. G.

**"Palatase M Imobilizada em Gel de Agar e Organo-Gel"**

In: Livro de Resumos da "VI Encontro de Química da Região Sul" – QO 05.

Maringá, PR, novembro

### Cursos e Treinamentos

**2003**

**"Curso Teórico-Prático de Espectrometria de Absorção Atômica (Módulo Básico e Tópicos Avançados)",**

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Química

Participação como **Ministrante** do Mini-Curso: "Geração de hidreto acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (HG - GF AAS)

**Supervisão dos Experimentos:**

Módulo Básico: Tema da Aula Prática 1- Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). Determinação de Hg em amostra de fígado de peixe.

Módulo Avançado: Tema da Aula Prática 2- Geração de hidreto acoplada à espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (HG-GF AAS). Determinação de Hg em amostra de fígado de peixe usando Au como modificador permanente.

Carga Horária: 28h

Florianópolis, SC, abril

**2002**

**"Mostra Perfumes, Aromas e Sabores: Uma química inesquecível" – Projeto SESC Ciência**

Projeto Quimidex – Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Atividades desenvolvidas: montagem do laboratório e monitoria em diversos experimentos voltados para o Ensino Médio.

Carga horária: 40h

Lages, SC

**2002**

**CURSO: "Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)".**

Realizado na 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas, MG, maio.

Carga horária: 6 horas/aula.

Ministrante: Prof. Dr. Adilson José Curtius (UFSC)

**2002**

**CURSO: “Sample Presentation to Atomic Spectrometry”.**

Realizado No Seventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry

Florianópolis, SC, abril

Carga horária: 6 horas/aula.

Ministrante: Prof. Dr. Gerhard Schlemmer

**2001**

**“Treinamento de Prevenção de Incêndios e Uso de Extintores”**

Realizado pelo Departamento de Recursos Humanos (Gestão de Saúde, Higiene e Segurança do Trabalho) – UFSC

Florianópolis, SC, junho.

**1999**

**CURSO: “Enzimas e Microorganismos na Química Orgânica: Introdução e Aplicações”** XVIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química – UFSC

Florianópolis, SC, janeiro.

Carga horária: 10 horas/aula.

Ministrantes: Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento (UFSC), Paulo César de Jesus (FURB) e Renato Wendhausen Junior (FURB).

**1999**

**“Princípios Básicos de Filtração e suas Aplicações” e “Purificação de água para Laboratórios”**

Millipore, UFSC, Florianópolis – SC, julho.

Ministrantes: Ana Maria Bordignon e Joel Kiiti Moniva.

## Sumário

Lista de Figuras.....	p. xvii
Lista de Tabelas.....	p. xxi
Abreviaturas.....	p. xxiv
Resumo.....	p. xxvi
Abstract.....	p. xxviii
1 – Introdução.....	p. 1
1.1 – Problemática e preocupação ambiental.....	p. 1
1.2 – Aspectos relevantes sobre o As.....	p. 3
1.3 – Aspectos relevantes sobre o Sn.....	p. 4
1.4 – Espectrometria de absorção atômica.....	p. 5
1.4.1 – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.....	p. 6
1.4.2 – Modificadores químicos.....	p. 8
1.4.3 – Modificadores químicos permanentes.....	p. 9
1.5 – Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto.....	p. 11
1.5.1 – Geração de hidreto acoplada ao forno de grafite.....	p. 16
1.6 – Amostragem em suspensão.....	p. 20
2 – Objetivos e Justificativas.....	p. 28
3 – Experimental.....	p. 30
3.1 – Instrumentação.....	p. 30

3.2 – Reagentes, soluções e materiais de referência.....	p.32
3.3 – Preparação das amostras.....	p.34
3.3.1 – Moagem das amostras.....	p.34
3.3.2 – Preparo das suspensões.....	p.34
3.3.2.1 – Suspensão para determinação de As.....	p.34
3.3.2.2 – Suspensão para determinação de Sn.....	p.34
3.3.3 – Preparo das amostras reais de sedimento.....	p.35
3.4 – Tratamento das superfícies dos tubos de grafite com modificadores permanentes.....	p.36
3.5 – Curvas de calibração.....	p.37
3.5.1 – Calibração com padrões aquosos.....	p.38
3.5.2 – Calibração por adição.....	p.38
3.6 – Procedimento Analítico.....	p.39
3.7 – Limpeza do material de laboratório.....	p.40
4 – Resultados e discussão.....	p.42
4.1 – Determinação de As em amostras de sedimentos, carvões e cinzas.....	p.42
4.1.1 – Modificação permanente no tubo de grafite para a coleta da arsina e otimização do programa de temperatura do forno .....	p.42
4.1.2 – Otimização do sistema de geração química de vapor.....	p.46
4.1.2.1 – Efeito do tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás.....	p.46
4.1.2.2 – Efeito do volume de injeção.....	p.48
4.1.2.3 – Efeito da concentração de NaBH <sub>4</sub> .....	p.49
4.1.3 – Otimização do preparo das suspensões.....	p.51
4.1.3.1 – Efeito da concentração dos ácidos.....	p.51
4.1.3.2 – Efeito do tamanho das partículas e tempo de repouso das suspensões.....	p.52
4.1.3.3 – Efeito do tempo de sonificação.....	p.55
4.1.4 – Parâmetros de Mérito e Aplicações Analíticas.....	p.56

5.1 – Determinação de Sn em amostras de sedimentos e carvões.....	p.62
5.1.1 – Modificação permanente no tubo de grafite para a coleta do hidreto de Sn.....	p.62
5.1.1.1 – Otimização das temperaturas de pré-aquecimento e atomização.....	p.63
5.1.2 – Otimização do sistema de geração química de vapor.....	p.70
5.1.2.1 – Efeito do tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás.....	p.70
5.1.2.2 – Efeito do volume de injeção e faixa linear de calibração.....	p.72
5.1.2.3 – Efeito da concentração de NaBH <sub>4</sub> nas soluções de calibração e na suspensão.....	p.74
5.1.3 – Otimização para o preparo das suspensões.....	p.76
5.1.3.1 – Efeito da concentração dos ácidos.....	p.76
5.1.3.2 – Efeito do tamanho das partículas e tempo de repouso das suspensões.....	p.79
5.1.3.3 – Efeito do tempo de sonificação.....	p.81
5.1.4 – Parâmetros de Mérito e Aplicações Analíticas.....	p.82
6 – Conclusões.....	p.89
7 – Referências.....	p.91
8 – Apêndice.....	p.106



## Lista de Figuras

- Figura 1** – Diagrama esquemático da configuração de um aparelho de GF AAS com correção simultânea de fundo com lâmpada de arco de deutério.....p.7
- Figura 2** – Diagrama esquemático do funcionamento de um sistema de geração química de vapor acoplado ao forno de grafite.....p.17
- Figura 3** – (A) Fotografia do sistema de geração química de vapor HydrEA HS5. (B) Amostrador automático MPE5 utilizado para a introdução dos vapores formados para dentro do atomizador eletrotérmico.....p.31
- Figura 4** – Curva de pré-aquecimento do forno de grafite para a determinação de As, usando Ir como modificador permanente.....p.43
- Figura 5** – Curvas de pirólise e de atomização para o As, usando Ir como modificador permanente.....p.44
- Figura 6** – Perfis de absorção obtidos para as suspensões de (a) sedimento MESS-2 e de (b) carvão BCR 181 na presença de Ir como modificador permanente e (c) na ausência do modificador no tubo de grafite.....p.45
- Figura 7** – Otimização do tempo de ação da bomba peristáltica e do tempo de reação do sistema de geração química de vapor para a determinação de As, usando Ir como modificador permanente.....p.47
- Figura 8** – Efeito da vazão de argônio como gás carreador na determinação de As, usando Ir como modificador permanente.....p.48

- Figura 9** – Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em 1,0% m/v de NaOH empregado para as determinações de As nas suspensões de sedimentos, carvões e cinzas.....p.50
- Figura 10** – (A) Efeito da concentração de água régia nas determinações de As em suspensões de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181. (B) Efeito da concentração de HF.....p.51
- Figura 11** – Efeito do tamanho de partícula e do tempo de repouso das suspensões nas recuperações de As.....p.54
- Figura 12** – Efeito do tempo de tratamento ultra-sônico no sinal de absorvância integrada para o As.....p.56
- Figura 13** – Curvas de calibração por adição e de calibração com padrões aquosos obtidas para o As.....p.59
- Figura 14** – Curvas de pré-aquecimento do forno de grafite para a determinação de Sn, usando Ir, Th e W como modificadores permanentes.....p.64
- Figura 15** – Perfis dos sinais de Sn em função das diferentes temperaturas de pré-aquecimento, usando Ir, Th e W como modificadores permanentes.....p.65
- Figura 16** – Curvas de atomização para o Sn usando Ir, Th e W como modificadores permanentes.....p.67
- Figura 17** – Sinais analíticos para o Sn. (a) tubo de grafite sem recobrimento, (b) Ir, (c) W e (d) Th como modificador permanente.....p.68

- Figura 18** – Perfis de absorção para o Sn nas suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th ou W como modificador permanente.....p.69
- Figura 19** – (A) Efeito do tempo de ação da bomba peristáltica e do (B) tempo de reação do sistema de geração química de vapor para a determinação de Sn.....p.70
- Figura 20** – Efeito da vazão de argônio como gás carregador na determinação de Sn, usando Th ou W como modificadores permanentes.....p.71
- Figura 21** – Efeito do volume de injeção de solução de calibração na faixa linear de calibração para a determinação de Sn.....p.73
- Figura 22** – Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em 1,0% m/v de NaOH empregado nas otimizações do sistema de geração química de vapor para as determinações de Sn em solução aquosa de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em meio de HCl  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ .....p.74
- Figura 23** – Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em 1,0% m/v de NaOH nas suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20.....p.75
- Figura 24** – Efeito da concentração de HCl nas determinações de Sn em suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th ou W como modificadores permanentes.....p.78
- Figura 25** – Efeito da concentração de HF nas determinações de Sn em suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th ou W como modificadores permanentes.....p.79

**Figura 26** – Efeito do tamanho de partícula e do tempo de repouso das suspensões para as determinações de Sn.....p.80

**Figura 27** – Efeito do tempo de tratamento ultra-sônico no sinal de absorvância integrada para o Sn.....p.81

## Lista de Tabelas

- Tabela 1** – Comparação entre os sistemas de geração de hidreto.....p.14
- Tabela 2** – Aplicações da HG–GF AAS e outras técnicas em diferentes matrizes em solução.....p.20
- Tabela 3** – Aplicações da amostragem na forma de suspensão.....p.25
- Tabela 4** – Aplicações da amostragem na forma de suspensão usando a técnica de HG-GF AAS.....p.27
- Tabela 5** – Parâmetros operacionais do sistema de geração química de vapor utilizados para as determinações de As e Sn.....p.32
- Tabela 6** – Programa de temperatura para tratamento do tubo de grafite com Ir como modificador permanente para as determinações de As.....p.37
- Tabela 7** – Programa de temperatura para tratamento do tubo de grafite com Th ou W como modificadores permanentes para a determinação de Sn.....p.37
- Tabela 8** – Exemplo para construção de uma curva de calibração por adição para o Sn, utilizando a amostra SARM-18.....p.39
- Tabela 9** – Programa de temperatura e tempo do forno de grafite para coleta e determinação de As usando Ir como modificador permanente.....p.40
- Tabela 10** – Programa de temperatura do forno de grafite para coleta e determinação de Sn usando (a) Th ou (b) W como modificador permanente.....p.40

- Tabela 11** – Parâmetros de Mérito obtidos para as curvas de calibração de As, variando o volume de injeção.....p.49
- Tabela 12** – Quantidade de SiO<sub>2</sub> ou Si e percentagem de recuperação de As lixiviado para a fase aquosa das suspensões dos materiais de referência de sedimento e de carvão.....p.55
- Tabela 13** – Resultados analíticos obtidos para o As nos materiais de referência de sedimentos, carvões e cinzas usando a amostragem em suspensão e Ir como modificador permanente.....p.57
- Tabela 14** – Parâmetros de mérito obtidos para a curva de calibração com padrões aquosos e para as curvas de calibração por adição .....p.60
- Tabela 15** – Resultados obtidos para o As, em µg g<sup>-1</sup>, em amostras reais de sedimento coletados em localidades da Região da Grande Florianópolis, SC.....p.61
- Tabela 16** – Composição das amostras determinadas pela técnica de fluorescência de raio X, resultados em % m/m.....p.62
- Tabela 17** – Misturas de ácidos para o preparo das suspensões de sedimento e de carvão.....p.77
- Tabela 18** – Parâmetros de Mérito obtidos para as curvas de calibração em meio de HCl 0,12 e 2,0 mol L<sup>-1</sup> .....p.82
- Tabela 19** – Resultados obtidos de concentração de Sn nos materiais de referência de sedimento e de carvão, usando curvas de calibração em meio de HCl 0,12 e 2,0 mol L<sup>-1</sup> .....p.84

- Tabela 20**– Figuras de mérito obtidos para a curva de calibração aquosa e de adição para a determinação de Sn em amostras de carvão.....p.86
- Tabela 21** – Resultados obtidos para concentração de Sn nos materiais de referência de carvões usando a calibração por adição e a calibração com padrões aquosos. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$  .....p.87
- Tabela 22** – Resultados obtidos do teste de adição e recuperação nas suspensões de carvões pela metodologia proposta.....p.88
- Tabela 23** – Resultados obtidos para o Sn, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em amostras reais de sedimento coletados em localidades da Região da Grande Florianópolis, SC. (n=3).....p.88

## Abreviaturas

**AAS:** do inglês “atomic absorption spectrometry” (espectrometria de absorção atômica);

**ETA:** do inglês “electrothermal atomization” (atomização eletrotérmica);

**ET AAS:** do inglês “electrothermal atomic absorption spectrometry” (espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica);

**GF AAS:** do inglês “graphite furnace atomic absorption spectrometry” (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite);

**HG:** do inglês “hydride generation” (geração de hidreto);

**CVG:** do inglês “chemical vapor generation” (geração química de vapor);

**LOD:** do inglês “limit of detection” (limite de detecção);

**HG AAS:** do inglês “hydride generation atomic absorption spectrometry” (espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto);

**CF:** do inglês “continuous flow” (fluxo contínuo);

**FI:** do inglês “flow injection” (sistema de injeção em fluxo);

**QTA:** do inglês “quartz tube atomizer” (atomizador de tubo de quartzo);

**CV AAS:** do inglês “cold vapor atomic absorption spectrometry” (espectrometria de absorção atômica com vapor frio);



**QTAW:** do inglês “quartz tube atomizer with tungsten coil” (atomizador de quartzo com filamento de tungstênio);

**HG-GF AAS:** do inglês “hydride generation graphite furnace atomic absorption spectrometry” (espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com introdução de amostra por geração de hidreto);

**ICP-MS:** do inglês “inductively coupled plasma mass spectrometry” (espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado);

**ID:** do inglês “isotope dilution” (diluição isotópica);

**ETV-ICP-MS:** do inglês “electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry” (espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente com vaporização eletrotérmica);

**RSD:** do inglês “relative standard deviation” (desvio padrão relativo).

## Resumo

Amostragem em suspensão de sedimentos, carvões e cinzas para a determinação de As e Sn por HG–GF AAS com retenção no tubo de grafite recoberto com modificador permanente

Aluna: Mariana Antunes Vieira

Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Co-orientadora: Profa. Dra. Vera A. B. Frescura

Uma metodologia simples, eficiente e reproduzível é proposta para a determinação de As e Sn em amostras de interesse ambiental (sedimentos, carvões e cinzas), fazendo uso da amostragem em suspensão e determinação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com introdução de amostra por geração de hidreto (HG–GF AAS). Na otimização do preparo das suspensões, condições como concentração de ácidos, tempo de repouso e tamanho da partícula foram estudados. Dessa forma, para a determinação de As, as suspensões de sedimento, carvão e cinzas foram preparadas pela mistura das amostras moídas a tamanhos de partículas  $\leq 50 \mu\text{m}$  com 5% v/v de água régia e 1% v/v de HF. Já para o Sn, as suspensões de sedimento foram preparadas em meio de HCl  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para as amostras de carvão foi também adicionado 1% v/v de HF, em meio de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  saturado. Todas as suspensões foram submetidas a um tratamento em banho ultra-sônico e deixadas em repouso por intervalos de tempo variando entre 24-48 h. Antes das medidas, as suspensões foram agitadas vigorosamente durante 30 s para uma melhor homogeneização. Para cada analito estudado, foram otimizados os principais parâmetros do sistema de geração química de vapor como concentração de agente redutor, volume de injeção de amostra e tempo de reação. Os programas de temperatura do forno de grafite para as determinações de As e Sn também foram otimizados para cada tipo de modificador permanente

utilizado. No caso específico do Sn, avaliaram-se três modificadores permanentes (Th, W e Ir) para a retenção dos analitos na superfície do tubo de grafite, enquanto para o As somente se utilizou o Ir. Para ambos os analitos, duas metodologias de calibração foram testadas: a convencional com soluções padrão aquosas e a técnica de calibração por adição. A metodologia desenvolvida para a determinação de As foi validada pela análise de 11 materiais de referência certificada (5 sedimentos, 5 carvões e 1 cinzas). Boa concordância com os valores certificados foi obtida, quando se utilizou o método da calibração por adição. Os limites de detecção (LOD,  $3\sigma$ ,  $n=10$ ) obtidos foram  $0,54 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras de carvão e sedimento, respectivamente. Para o Sn, a exatidão foi avaliada pela análise de 8 materiais de referência certificados (5 sedimentos e 3 carvões). Usando a calibração externa convencional, resultados concordantes com os valores certificados, somente foram obtidos para as amostras de sedimento. Para os carvões, foi necessário usar a calibração por adição. Os limites de detecção foram de  $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$  para os sedimento e de  $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$  para os carvões, usando o Th como modificador permanente. Os desvios padrão relativos foram sempre menores que 15%, demonstrando uma boa precisão do método desenvolvido para as análises de sedimentos, carvões e cinzas preparadas na forma de suspensão. O método também foi aplicado na análise de 4 sedimentos coletados em diferentes pontos da região costeira da Ilha de Santa Catarina e os resultados encontrados foram concordantes com os obtidos por espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS).

## Abstract

Slurry sampling of sediments, coals and coal fly ash for the determination of As and Sn by HG–GF AAS with retention in the graphite tube treated with permanent modifier

Student: Mariana Antunes Vieira

Adviser: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Co-adviser: Profa. Dra. Vera A. B. Frescura

In this work, a simple, efficient and reproducible method for the determination of As and Sn in environmental samples (sediment, coal and coal fly ash) by slurry sampling hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry (HG-GF AAS) is proposed. Conditions for the slurries preparation, such as concentration of acids, standing time and particle size, were studied. For the determination of As, all the samples were prepared in the same optimized conditions: particle size  $\leq 50 \mu\text{m}$ , 5 % v/v in aqua regia and 1 % v/v in HF. For Sn, slurries were prepared in  $2.0 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, but for the coal analysis 1 % v/v HF and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  to saturation were also added. The slurries were subject to an ultrasonic bath and led to stand for 24 h to 48 h. For a better homogeneity, the slurries were manually shaken for 30 s just before the analysis. The parameters of the hydride generation system, such as reducing agent concentration, sample injected volume and time of reaction, were also optimized, as well as the temperature program of the graphite furnace for the different studied modifiers. For Sn, the analyte trapping in three permanent modifiers (Th, W and Ir) was individually evaluated, while for As, only Ir was employed. Two calibration methods were applied for both analytes: calibration with aqueous solutions and the addition calibration. The concentration of As in 11 certified samples (5 sediments, 5 coals and 1 coal fly ash) were determined. Concentration values in agreement with the certified ones were obtained only when the addition calibration was used. Limits of detection ( $3\sigma$ ,  $n=10$ ) were  $0,54 \mu\text{g g}^{-1}$  for coal and  $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$  for sediment samples, respectively.

For Sn, 8 certified samples (5 sediments and 3 coals) were analyzed. Using the conventional calibration with aqueous standards, the measured concentrations were in agreement with the certified values only for the sediment samples. For coal, the addition calibration was necessary. The limits of detection were  $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$  for sediment and  $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$  for coal samples, using Th as permanent modifier. The relative standard deviations were less than 15 % in all situations, showing the good precision of the developed method. The method was also employed in the analysis of 4 sediment samples collected in the coastal region of the Santa Catarina Island and the measured concentrations were in agreement with the values obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

## 1 – Introdução

### 1.1 – Problemática e preocupação ambiental

Desde a Revolução Industrial, os esforços para remover do meio ambiente os poluentes produzidos pelo homem, têm sido incapazes de acompanhar o crescimento dos materiais de descarte e o crescimento da população, o que agrava a situação. Isto tem, freqüentemente, resultado na transformação de lagos, rios e águas costeiras em depósitos de descartes, onde o balanço biológico natural é severamente danificado e, em alguns casos, totalmente alterado [1].

Os sedimentos são reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos, já que podem liberar contaminantes, como conseqüência de trocas ambientais ou das condições físico-químicas (pH, oxigênio dissolvido, ação bactericida, entre outros) do sistema, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica. Além disso, os constituintes dos sedimentos podem degradar-se ou reagir com outras espécies, dando formas solúveis ou potencialmente mais tóxicas, como a conversão de arsenopirita em óxidos de ferro associados a arsênio [2].

A extração do carvão que ocorre principalmente em minas que operam a céu aberto, além da destruição dos ecossistemas naturais pela retirada da cobertura superficial, pode levar a uma acidificação dos sistemas hídricos das proximidades. Esta diminuição do pH deve-se, principalmente, à dissolução de pirritas ( $\text{FeS}_2$ ) e formação de ácidos minerais, que escoam pelos sistemas de drenagem e deságuam nos cursos d'água vizinhos. A acidificação pode levar à solubilização de metais pesados que podem ser mobilizados dos sedimentos para a parte aquosa [3]. A quantidade de poluentes liberados no ambiente, como resultado da combustão do carvão, aumenta com o crescimento da quantidade de carvão utilizada. A queima do carvão para a geração de eletricidade produz grandes quantidades de cinzas residuais que, se empregadas para recomposição

do terreno, podem liberar no solo e nas águas, diversas espécies de metais tóxicos. Deste modo, a exposição dos rejeitos da mineração e queima resultantes da extração, beneficiamento, manuseio, transporte e uso do carvão contribuem no comprometimento do ecossistema regional a partir da poluição do ar, solos e recursos hídricos por elementos traço tóxicos como As, Cd, Hg, Pb, Sn, Se, entre outros [4-5].

As legislações ambientais vigentes levam em conta em termos de qualidade das águas, apenas níveis de concentração de substâncias, ou cátions e ânions, determinados nas próprias águas. Entretanto, estas informações são de escasso valor, devido a alterações a que estão sujeitas, sobretudo considerando a diluição do meio. Os limites de concentração têm interesse prático pra localizar pontos de maior risco em curto prazo e delimitar focos de produção de contaminação. Nos últimos anos, é crescente a preocupação com o nível de metais tóxicos presentes nos sedimentos e carvões, pois a acumulação de metais nestes materiais, e também nos solos, pode indicar problemas de impacto ambiental [6].

A química analítica se torna uma ferramenta indispensável no desenvolvimento de métodos que possibilitem a determinação de espécies tóxicas como os metais em baixos níveis de concentração nos sedimentos e carvões, possibilitando assim realizar um monitoramento e indicar possíveis fontes de contaminação. Visando uma aplicação mais abrangente, é desejável que esses métodos sejam simples, baratos, rápidos, sensíveis e precisos para a determinação de metais traço, ao nível de  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nos mais variados tipos de matrizes.

## 1.2 – Aspectos relevantes sobre o As

O As está distribuído em toda a biosfera: água do mar, crosta terrestre, fauna e flora. Está presente em mais de 245 minerais, sendo que os mais comuns são os sulfetos, sulfoarsenitos e arsenitos com destaque para a arsenopirita (FeAsS). Este mineral, quando oxidado por processos inorgânicos ou orgânicos, geralmente libera o As para a formação de novos minerais ou para sua solubilização em águas superficiais e subterrâneas, o que ilustra bem um exemplo de fonte natural de contaminação. O efeito tóxico das espécies de As depende, principalmente, de sua forma química. O As em águas naturais pode ocorrer como As(III) (arsenito), As(V) (arseniato), íon monometilarsônico (MMAA) e íon dimetilarsínico (DMAA). O As(III) e o As(V) são as espécies mais tóxicas [7].

A água de mar não poluída apresenta uma concentração de As entre 2,0 e 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a crosta terrestre possui uma concentração média de 2,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e a concentração em organismos marinhos varia de 1,0 a 30,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados. Outra fonte importante de contaminação do ambiente por metais pesados é a incineração dos lixos urbanos e industriais, que provocam a volatilização e formam cinzas ricas em metais. A queima de carvão, para geração de energia e a sua mineração também são fontes de contaminação [7-8]. No carvão, a concentração de As varia entre 0,5 a 80,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que a média encontrada fica ao redor de 10,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  [9].

Uma vez que os rios deságuam no mar, estes poluentes podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, no decorrer dos anos, nos sedimentos, o que representa um estoque permanente para a contaminação da fauna e flora aquáticas. Assim, os metais pesados podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem. Estima-se que, anualmente, morrem cerca de 10 milhões de pessoas no mundo por beber água contaminada, sendo que 70% da



população mundial reside nas regiões costeiras. Embora as águas costeiras sejam responsáveis por somente cerca de 0,5% do volume de toda a água do oceano, elas oferecem o *habitat* para metade dos peixes no mundo [10-13].

### 1.3 – Aspectos relevantes sobre o Sn

O Sn é encontrado na natureza quase exclusivamente como óxido de estanho (IV), sendo conhecido como cassiterita ou pedra-estanho. Pequenas quantidades de estanito ( $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$ ) são conhecidas e, ocasionalmente, pequenas quantidades de Sn metálico são encontradas na natureza juntamente com o ouro [13].

Estima-se que a quantidade de Sn na crosta terrestre seja de ordem de  $3,0 \mu\text{g g}^{-1}$ , mas são possíveis fatores de enriquecimento de três a quatro ordens de magnitude em solos ricos em Sn ou depósitos minerais. Em águas doces [14] e oceânicas [15] o nível está na faixa de  $0,01 - 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e, na água de mar em torno de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . As espécies químicas presentes nas águas dependem do pH, salinidade e outros fatores. Algumas investigações propõem que  $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$  seja a espécie mais importante presente na água do mar [16].

No meio ambiente devem ser considerados os compostos inorgânicos ou orgânicos de Sn. O Sn pode ser metilado por alguns microorganismos, e muitos compostos de organoestanho são distribuídos no ar e na água através do uso industrial [17]. Cloretos de Sn são utilizados como estabilizantes de perfumes e agentes redutores. O fluoreto de Sn (II) é usado extensivamente em aditivos para cremes dentais. Os compostos de organoestanho, como o tributilestanho são utilizados em fungicidas industriais, inseticidas, anti-fungos para tintas e desinfetantes [13]. Também são utilizados como aditivos estabilizantes de calor e luz para plásticos como por exemplo no PVC. Certos estabilizantes com base em dioctilestanho têm sido aprovados em muitos países para o uso em PVC e em embalagens de gênero alimentício, mas a migração de compostos de Sn para os alimentos deve ser rigorosamente controlada. O nível máximo geralmente permitido é de aproximadamente  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , expresso como Sn total [18].

A quantidade de Sn nos tecidos humanos depende fortemente da dieta (composição da alimentação, uso de enlatados), sendo que a média diária de ingestão é de 4,0 mg. Pouco se conhece sobre os processos de absorção, mas algumas evidências mostram que a eficiência da absorção é afetada pela forma em que o Sn está presente [14]. O Sn ocorre em diferentes formas químicas como o Sn(II) e o Sn(IV), sendo que o estado de oxidação menor é o mais tóxico. O nível máximo permitido em alimentos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é de  $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$  [19].

## 1.4 – Espectrometria de absorção atômica

A história da espectrometria de absorção atômica (AAS) começou por volta de 1802, quando Wollaston verificou a presença de linhas escuras no espectro solar. Em 1820, Brewster realizou estudos de absorção na atmosfera do sol e esses estudos foram implementados 45 anos depois, por Kirchoff e Bunsen, que realizaram uma investigação sistemática das linhas dos espectros dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos, chegando a descoberta que *“a matéria absorve luz no mesmo comprimento de onda com que a luz é emitida”* [20].

Em meados dos anos 50, Alan Walsh propôs o primeiro projeto de um equipamento de absorção atômica. Em 1955, os resultados de seu trabalho foram publicados na revista *Spectrochimica Acta*, sob o título: *“The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”* [21]. No princípio, houve certa descrença entre os espectroscopistas da época que, até então, só utilizavam o espectro de emissão atômica para as análises químicas. Entretanto, a utilização do espectro de absorção atômica, que prometia ser tão promissora, segundo o seu criador, chamou a atenção do russo Boris V. L'vov, que não só confirmou a validade dos experimentos realizados por Walsh, mas acreditou na potencialidade dessa nova técnica e dedicou-se com afinco na sua utilização e aperfeiçoamento [22].

O princípio básico da técnica de AAS consiste na medida da absorção da radiação por átomos livres no estado fundamental gasoso. O elemento a ser

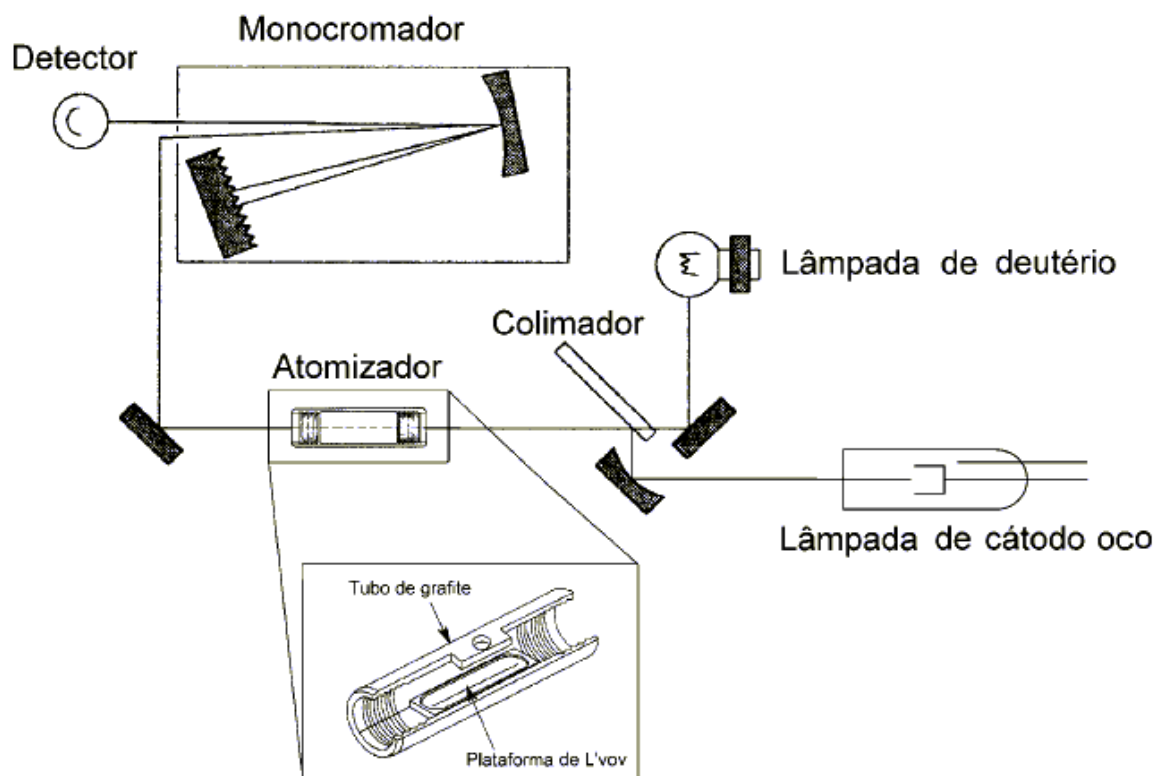
determinado, no estado de vapor atômico, absorve a radiação de um certo comprimento de onda pela excitação dos átomos no estado fundamental para um nível eletrônico superior. A quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração de átomos [23].

### **1.4.1 – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**

Em 1959, Boris L'vov introduziu o conceito de atomização eletrotérmica (ETA). Ele propôs o uso de um forno de grafite como atomizador, baseado no forno de King que foi projetado em 1905. A idéia de L'vov era que a atomização da amostra deveria ocorrer em uma única etapa, dentro de um forno de grafite aquecido eletricamente, permitindo desta forma alcançar uma grande melhora na sensibilidade da técnica, com menor consumo de amostra [20,23]. Assim, esta técnica ficou conhecida como espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), que faz uso de atomizadores metálicos ou de grafite, sendo este o mais popular, extremamente difundido e utilizado neste trabalho.

Na Figura 1 está apresentado um diagrama esquemático da configuração de um aparelho de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) com correção simultânea do fundo com lâmpada de arco de deutério. Para esta configuração, a amostra é colocada sob a forma de uma solução ou suspensão, sobre uma plataforma de grafite (plataforma de L'vov), inserida dentro do tubo, o qual é submetido a um programa temperatura, podendo-se separar a matriz antes da etapa de atomização do analito. A lâmpada de cátodo oco emite uma radiação característica do elemento a ser determinado, sendo que sua radiação emitida, assim como a da lâmpada de arco de deutério, são moduladas e, desta maneira, a radiação não modulada proveniente do atomizador não é considerada. O colimador tem a função de separar as radiações das duas lâmpadas e, dessa maneira, uma radiação de cada vez é lida, possibilitando

descontar o valor do sinal de fundo simultaneamente e fornecer o valor correto da absorção atômica. O monocromador tem a função de selecionar a linha espectral desejada, sendo o sinal modulado ampliado por um amplificador seletivo e, finalmente, registrado no detector [24].



**Figura 1** – Diagrama esquemático da configuração de um aparelho de GF AAS com correção simultânea de fundo com lâmpada de arco de deutério. *Adaptado de Lajunen [24] e Hardware Guide [25].*

Em GF AAS, quando a amostra é injetada dentro do tubo de grafite, ela é submetida a um programa de temperatura que apresenta as etapas típicas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa da secagem, a amostra pode ser seca a uma temperatura suficientemente baixa para evitar o espalhamento da amostra que causa uma pobre precisão analítica. Temperaturas próximas de 90°C a 120°C são comumente utilizadas. A etapa de pirólise propicia a volatilização da matriz antes da etapa de atomização, diminuindo a possibilidade de interferências. Na atomização, a amostra é aquecida para formar átomos no estado fundamental

e sob a forma de vapor no caminho do feixe de radiação. A temperatura de atomização deve ser alta o suficiente para garantir a completa volatilização e atomização do analito dentro de poucos segundos. Após a atomização, o forno de grafite pode ser aquecido a temperaturas mais elevadas para eliminar o resíduo da amostra e preparar o mesmo forno para uma nova medida, sendo que esta etapa é conhecida como limpeza [26].

O uso da técnica de AAS com forno de grafite ganhou um grande impulso desde a introdução do conceito STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace”) proposto por Slavin and Manning em 1981, sendo um conceito que faz uso formal do equipamento para reduzir as interferências a um mínimo, o qual inclui as seguintes condições que devem ser empregadas simultaneamente [27]:

- uso da plataforma;
- medida de absorvância integrada;
- uso de tubos de grafite com recobrimento pirolítico;
- uso de forno de grafite com aquecimento transversal;
- aquecimento rápido;
- correção de fundo eficiente;
- uso de modificador químico.

#### **1.4.2 – Modificadores químicos**

A técnica de ET AAS está sujeita a interferências, tanto na fase condensada, quanto na fase de vapor. Para contornar este problema, Ediger em 1975 [28] propôs o uso de modificador químico. Ele sugeriu que a adição de Ni diminuiria a volatilidade do As e Se, e que a adição de fosfato de amônio na solução das amostras estabilizaria o Cd. Ediger também propôs a adição de nitrato de amônio em amostras de água do mar, para remover o cloreto de sódio a baixas temperaturas de pirólise. Atualmente, o emprego de modificadores químicos é uma prática comum em determinações por ET AAS. Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada): “Na ordem de influenciar os processos

que ocorrem no atomizador, reagentes chamados de modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, para remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização”. Em 1986, Schlemmer e Welz propuseram uma mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio como um modificador químico adequado para mais de 20 elementos, resultando em temperaturas de pirólise entre 900 e 1400°C e temperaturas de atomização em torno de 2000°C, para os elementos investigados [29]. Um ano depois, eles relataram os principais critérios para a seleção de um modificador ideal [30]:

- O analito de interesse deve ser estabilizado até uma temperatura de pirólise relativamente alta (aproximadamente 1000°C). Esta propriedade permite a volatilização ou total eliminação dos concomitantes;
- O modificador deve ser aplicável a um grande número de analitos, contribuindo para maior simplicidade e dinamismo das determinações;
- O modificador deve ter alto grau de pureza, e não conter o elemento a ser determinado em concentrações mensuráveis;
- O modificador não deve reduzir o tempo de vida do tubo de grafite;
- O modificador não deve produzir uma excessiva atenuação de fundo, próximo ao comprimento de onda do elemento de interesse.

Atualmente, são encontrados na literatura sugestões de diversos modificadores químicos (aproximadamente 50), sendo que o Pd [30,31] é o mais difundido como modificador químico, chegando a ser conhecido como um modificador “universal” [32,33].

### **1.4.3 – Modificadores químicos permanentes**

Uma nova realidade ao uso de modificadores químicos são os modificadores químicos permanentes, os quais se encontram presentes na superfície dos tubos de grafite como um revestimento artificial, ou seja, uma camada metálica que pode ser formada pela pulverização catódica ou pela introdução da solução modificadora dentro do tubo ou plataforma de L'vov, ou

ainda, pela impregnação do tubo ou plataforma com a solução modificadora, seguida de um tratamento térmico do tubo [34]. O número de modificadores permanentes que podem ser usados em potencial está confinado a aproximadamente 19 elementos: os metais nobres de alto ponto de fusão como os do grupo da platina (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) e os elementos que formam carbetos (Mo, Nb, Re, Ta, Ti, V, W, Zr, Hf, B, Si), podendo ser empregados individualmente ou combinados [35]. Th, Y e Zr também foram investigados como modificadores permanentes por Dos Anjos *et al.* [36] para a determinação de Sn em diversas amostras na forma de solução por ET AAS. Alguns elementos da série dos lantanóides não podem ser usados como modificadores permanentes, devido à hidrólise que pode ocorrer com a água ou com ácidos diluídos, com injeções posteriores das soluções de amostra, o que resulta em uma corrosão da superfície do tubo, desfolhando a cobertura pirolítica do grafite, com variação da sensibilidade, precisão ruim e outros efeitos adversos [35].

O grafite é conhecido por fazer ligações com átomos de vários elementos entre as superfícies das camadas de carbono que se formam na sua estrutura cristalina, sendo este processo conhecido como intercalação [20]. A atomização de alguns metais na superfície do grafite é potencialmente impedida por reações com o carbono. O revestimento da superfície do tubo de grafite por impregnação de soluções de metais que formam carbetos, química e termicamente estáveis ou a introdução de metais refratários no tubo (lâminas ou metais com alto ponto de fusão) promovem uma diminuição das reações e interações do analito diretamente com o grafite e que impedem a sua atomização [37].

A modificação da superfície de um atomizador de grafite apresenta muitas vantagens, quer pelo aumento da vida útil do tubo, ou pela sua estabilidade operacional. Estes pontos positivos maximizam a sensibilidade na determinação para diversos elementos. Além disso, uma melhora na precisão dos dados é obtida e também uma eliminação das impurezas voláteis presentes nos modificadores, resultando em menores sinais para o branco [34,38].

Fritzsche *et al.* [39], trataram a superfície do tubo de grafite com W, Zr, Ta e Mo para determinar Sn, evitando a interação do analito com a superfície do tubo.

Em 1992, Iwamoto *et al.* [40] propuseram a utilização de um programa de aquecimento para o tratamento de um forno de grafite com W, para posterior determinação de Sn. No processo de tratamento, eram adicionados 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de tungstato de sódio ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) no forno de grafite, e o programa de aquecimento era executado por cinco vezes. Os sinais obtidos com o forno de grafite tratado com W mantiveram-se estáveis por 100 ciclos de aquecimento sem perda da qualidade analítica.

Shuttler *et al.* [41] utilizaram pela primeira vez o termo “modificador permanente” e empregaram um forno de grafite tratado com Pd e Ir para a determinação de As, Se e Bi por geração de hidreto. O forno manteve-se estável por 260 ciclos de aquecimento. Ainda, segundo os autores, o número possível de ciclos de aquecimento em um mesmo forno de grafite depende da temperatura de fusão do metal modificador e do programa de temperatura empregado.

## **1.5 – Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto**

Elementos como As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se e Te possuem a propriedade em formar hidretos ao reagirem com o hidrogênio nascente. Os compostos binários de hidrogênio com alguns elementos são conhecidos como hidretos e são caracterizados por se apresentarem em estado gasoso à temperatura ambiente [42].

Há mais de cem anos são conhecidas reações para se gerar hidretos, como a clássica reação de Marsh e o teste de Gutzeit, ambos para a determinação de As [20], sendo o último utilizado até nos dias atuais para análise de águas em Bangladesh [43]. Em 1969, Holak introduziu o conceito da técnica de geração de hidreto (HG), no qual a amostra acidificada ao se misturar com um agente redutor, reage e forma hidretos voláteis de algumas espécies. Em seu primeiro trabalho, o hidrogênio era gerado por adição de Zn metálico à solução de amostra e a arsina então formada era coletada em uma armadilha resfriada com



nitrogênio líquido. Depois, a arsina era aquecida e conduzida por um fluxo de nitrogênio para dentro da chama de difusão com Ar e H<sub>2</sub> do espectrômetro [44]. De uma forma semelhante também se pode gerar vapor frio de Hg. A geração de hidretos e do vapor frio de Hg é denominada de geração química de vapor [45,46]. As principais vantagens de se empregar a geração química de vapor são:

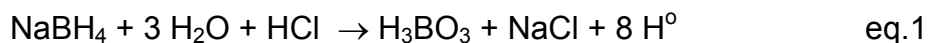
- O aumento da eficiência de transporte para o atomizador, podendo chegar a 100% e com um vapor homogêneo;
- O analito é separado da matriz, o que resulta na melhora da precisão;
- A seletividade aumenta devido à redução significativa dos interferentes;
- Os limites de detecção (LOD) são melhorados, satisfazendo os interesses para estudos de elementos traço e estudos ambientais;
- A automação dos sistemas pode facilmente ser alcançada;
- Dependendo do sistema utilizado, uma pré-concentração do analito pode ser alcançada;
- Possibilidade de estudo de especiação com acoplamento de diferentes técnicas.

Entretanto, algumas limitações da técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) podem ser citadas, como: (i) a suscetibilidade a interferências por concomitantes existentes na solução de leitura, que podem impedir a reação de geração química de vapor, ou a sua purga eficiente do vaso de reação; (ii) a cinética da geração de vapor pode ser afetada por vários fatores físicos associados à solução (densidade, viscosidade, volume, etc.) de tal modo, que em alguns casos, pode ser necessário um dispositivo de coleta do vapor antes da introdução das espécies no atomizador para compensar essas influências; (iii) o pH e as concentrações dos reagentes podem ser críticos para alguns elementos e (iv) os estados de oxidação ou a forma do analito podem afetar as medidas [20,46-47].

O hidreto pode ser gerado através do uso de diferentes agentes redutores, classificados de maneira geral como: redutores metálicos em meio ácido ou borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) em meio ácido. A redução por metal/ácido emprega geralmente Zn/HCl, sendo adequada para a formação da arsina (AsH<sub>3</sub>),

porém apresenta um elevado tempo de reação (cerca de 10 min), que diminui a frequência analítica e dificulta a automação do sistema. Além disso, as reações com metal/ácido tem muitas desvantagens, pois o Zn só serve para determinar As, Sb e Se; o metal granulado geralmente apresenta impurezas, elevando os sinais do branco e apenas uma parte do hidreto é determinada (8%) [20,43].

Atualmente, o método mais utilizado emprega uma solução redutora de  $\text{NaBH}_4$  que reage com a solução da amostra em meio de HCl, sendo a redução efetivada de acordo com as seguintes reações representadas pelas equações 1 e 2 [46]:



onde, E = As (m = 3 e n = 3) e E = Sn (m = 4 e n = 4).

A vantagem da utilização do  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor é que a reação é rápida, na ordem de ms, o que permite a automação do sistema. Geralmente, essa solução é preparada em meio alcalino de modo a estabilizá-la, o que a torna mais eficiente e pode ser obtida uma maior reprodutibilidade associada à reação em meio homogêneo e com cinética mais definida. A concentração do agente redutor deve ser otimizada para o elemento de interesse, assim como para o sistema de geração química de vapor utilizado. Várias concentrações de  $\text{NaBH}_4$  são recomendadas (0,5 - 10,0% m/v para sistemas em batelada ou de 0,1 - 1,0% m/v para sistemas em fluxo), estabilizadas em KOH ou NaOH entre 0,1 - 2,0% m/v [47].

A geração do hidreto pode ser realizada de três maneiras: através do sistema em batelada, em fluxo contínuo (CF) ou por sistemas de injeção em fluxo (FI). A Tabela 1 apresenta uma comparação destes três métodos.

**Tabela 1** – Comparação entre os sistemas de geração de hidreto [20].

Sistema em Batelada	Fluxo Contínuo	Injeção em fluxo
Sistema manual de introdução de amostra;	Bombas peristálticas transportam as soluções da amostra e de reagentes continuamente em tubos a um ponto de mistura;	Solução carreadora é bombeada continuamente e um pequeno volume de amostra é injetado no carreador (~100-1000 $\mu\text{L}$ );
Volume de amostra: 1-50 mL;		Sinal transiente, cuja área integrada é proporcional à massa de analito;
Agente redutor ou reagente é adicionado através de bomba peristáltica ou injetado manualmente;	Através de uma bobina de reação os reagentes são conduzidos a um separador gás-líquido;	O perfil do sinal depende da dispersão da amostra no carreador;
Espécie gasosa é transportada para a célula de atomização/absorção através de um gás de arraste (Ar);	As espécies gasosas são transportadas à célula de atomização por uma corrente de gás inerte.	Sensibilidade semelhante ao sistema em batelada, volume e consumo menores e velocidade analítica maior.

A etapa seguinte à geração do hidreto, é o transporte dos vapores gerados para o atomizador. Dedina e Tsalev [48] dividiram os processos de transporte em dois modos: a transferência direta e a coleta. No modo de transferência direta, as espécies voláteis são transportadas diretamente para o atomizador. No modo de coleta, as espécies voláteis são retidas em uma armadilha para posteriormente serem liberadas e transportadas até o atomizador.

Com relação à atomização do hidreto, para formar átomos da espécie de interesse, são usados vários tipos de atomizadores. O atomizador mais comum empregado com a geração de hidretos é o atomizador de quartzo (QTA), confeccionado na forma de um tubo com forma de T, posicionado no caminho óptico do espectrômetro de absorção atômica. Seu aquecimento geralmente é realizado por resistência elétrica ou em chama de ar-acetileno e, dessa maneira, as temperaturas do atomizador se restringem entre 700 a 1100 °C. Por outro lado, o quartzo tem uma temperatura de fusão de aproximadamente 1665 °C, o que significa que esses atomizadores não podem atingir tal temperatura [49]. No caso da técnica de geração de vapor frio (CV AAS), um tubo de quartzo ou de vidro sem aquecimento pode ser utilizado para a determinação de Hg nos mais variados tipos de amostras [50]. Recentemente, Ribeiro *et al.* [49,51,52] desenvolveram um

atomizador de quartzo com filamento de tungstênio (QTAW) para espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em sistema de fluxo. Com este atomizador, foi possível obter temperaturas superiores ao QTA convencional, com aquecimento interno de até 2600°C e realizaram determinações de As e Bi em amostras de águas, sedimentos e ligas metálicas, obtendo uma boa sensibilidade.

O QTA fornece um elevado tempo de residência dos átomos no caminho óptico e conseqüentemente uma alta sensibilidade é encontrada, com baixo ruído do fundo e excelentes LODs. Porém, algumas desvantagens são inerentes ao QTA: é susceptível à interferência durante a etapa de atomização; a faixa linear das curvas de calibração nem sempre é satisfatória e apresenta instabilidade ao longo do tempo de funcionamento com perda na sensibilidade; as reações de atomização ocorrem preferencialmente na superfície do quartzo e, dessa maneira, a sensibilidade é diretamente controlada pela qualidade da superfície interna do atomizador [49].

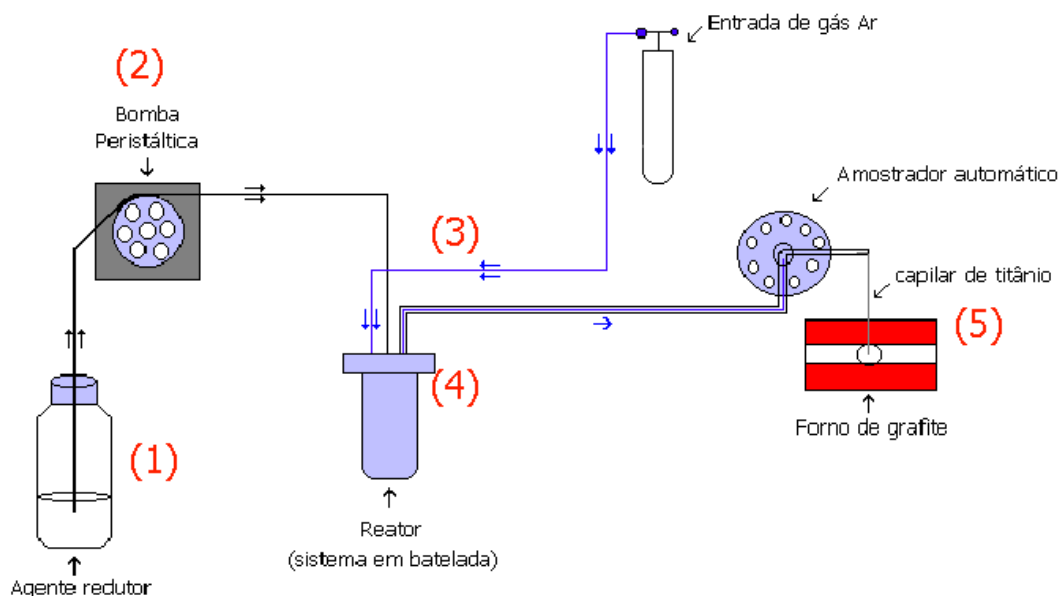
Em 1974, Knudson e Christian [53] investigaram a possibilidade de utilizar o forno de grafite para atomizar o hidreto gasoso. Eles coletaram o hidreto em uma armadilha e o conduziram diretamente para dentro de um tubo de grafite pré-aquecido na temperatura de atomização e obtiveram alta sensibilidade em comparação com a chama. Alguns grupos de trabalho tentaram conduzir o hidreto diretamente para o atomizador eletrotérmico sem uma prévia pré-concentração ou separação do hidrogênio. Inui et al. [54-56] determinaram As, Ge, Sb Se, pipetando uma alíquota de 10-25  $\mu\text{L}$  da solução a ser medida com uma micropipeta sobre as pastilhas de  $\text{NaBH}_4$  e conduziram os produtos gasosos com um gás carreador, diretamente para dentro do tubo de grafite pré-aquecido. A quantidade de hidrogênio neste caso foi baixa e praticamente não causou problemas. Por outro lado, uma baixa sensibilidade foi obtida devido ao pequeno volume de amostra utilizado.

### 1.5.1 – Geração de hidreto acoplada ao forno de grafite

Um problema inerente ao HG AAS quando se utiliza fornos de grafite como atomizadores é o fato de que os hidretos gasosos não podem ser introduzidos diretamente na superfície do atomizador aquecido, pois o excesso de hidrogênio também é transportado e reage com o carbono nas altas temperaturas que comumente são utilizadas neste atomizador, formando acetileno ( $C_2H_2$ ), fornecendo elevados sinais de fundo e reduzindo significativamente a vida útil do tubo de grafite [20]. No entanto, se o vapor químico gerado for retido na superfície do tubo de grafite tratado com um modificador permanente, os problemas de interação do analito com a superfície do tubo e a reação com o hidrogênio são eliminados.

A técnica de geração de hidretos combinada com a retenção do analito no tubo de grafite modificado permanentemente, seguido da sua determinação por AAS, vem sendo aplicada recentemente na determinação de vários elementos nos mais variados tipos de matrizes, podendo ser chamada de HG-GF AAS, considerada como uma técnica de coleta *in situ* [57-58].

A técnica de HG–GF AAS permite alcançar significativos ganhos de sensibilidade em relação aos sistemas convencionais para a geração de hidreto. O forno de grafite é usado para reter somente as espécies do analito na sua superfície e decompor os hidretos voláteis. Deste modo é possível obter uma separação mais efetiva do analito da matriz da amostra com uma etapa de pré-concentração do analito [59]. A Figura 2, apresenta um diagrama esquemático do funcionamento deste acoplamento.



**Figura 2** – Diagrama esquemático do funcionamento de um sistema de geração química de vapor acoplado ao forno de grafite.

Primeiramente, um sistema de geração de hidretos (batelada ou fluxo) é acoplado ao forno de grafite. Uma bomba peristáltica adiciona o agente redutor (e ácidos no caso dos sistemas em fluxo) dentro do frasco de reação, onde ocorre a geração do hidreto. Então, um fluxo de gás inerte arrasta os vapores para dentro do atomizador eletrotérmico onde são retidos no tubo de grafite pré-aquecido, por um determinado tempo. Após a retenção, a ponteira condutora dos vapores sai de dentro do tubo e o programa de temperatura do forno de grafite é inicializado. Este somente é ativado após a retenção do hidreto, o que evita a presença de hidrogênio durante as etapas de aquecimento e melhora a sensibilidade devido a pré-concentração do analito no tubo.

O programa de temperatura e tempo do forno de grafite usado para as determinações na técnica de HG–GF AAS é composto de 4 etapas, sendo que cada etapa é otimizada para cada analito a ser estudado [60]:

1 – Pré-aquecimento na qual ocorre a retenção dos vapores gerados. Quando é possível utilizar temperatura próxima a temperatura comumente empregada na pirólise por ET AAS, pode-se dizer que a retenção e a pirólise ocorrem simultaneamente nesta etapa, propiciando uma maior seletividade, pois

os concomitantes que alcançarem o tubo não são retidos. Assim, no programa de forno, a etapa de pirólise pode ser opcional;

2 – Auto-zero é a etapa realizada pelo próprio software do equipamento, o qual prepara o equipamento para leitura do sinal durante a atomização do analito;

3 – Atomização na qual ocorre a formação de átomos gasosos no estado fundamental da espécie de interesse retida no tubo;

4 – Limpeza que consiste no preparo do atomizador para um novo ciclo e realização da próxima determinação.

Segundo Matusiewicz e Sturgeon [59], as principais vantagens da técnica de HG–GF AAS são: (i) simplicidade de operação; (ii) alta sensibilidade devida a atomização eletrotérmica; (iii) alta sensibilidade devida a pré-concentração *in situ* de alíquotas da amostra; (iv) diminuição ou eliminação dos efeitos cinéticos e das interferências; (v) melhora nos limites de detecção como resultado da pré-concentração *in situ* do analito.

O conceito de retenção *in situ* dos hidretos voláteis no forno de grafite pré-aquecido com subsequente atomização, foi reportado primeiramente por Drasch *et al.* [61], que usou um tubo de quartzo, colocado axialmente ao forno de grafite para introduzir a arsina ( $\text{AsH}_3$ ) no tubo de grafite pré-aquecido a  $370^\circ\text{C}$ . Lee [62] foi o primeiro pesquisador a usar esta técnica para a determinação de Bi a níveis de sub-traço em amostras ambientais.

Em um trabalho proposto por Zátka *et al.* [63], foi recoberta uma plataforma de grafite com Ta, deixando-a imersa em uma solução 6% m/v do metal. Segundo o autor, foi essencial que a solução do metal a ser impregnado estivesse livre de ácidos minerais fortes. Esta imposição relacionou-se ao aumento da vida útil do forno de grafite e à diminuição de problemas com a repetibilidade nas determinações. O processo de impregnação foi efetuado a uma pressão reduzida para aumentar a velocidade de impregnação do metal. O autor mostrou que com uma temperatura de atomização de  $2700^\circ\text{C}$  foi possível realizar de 350 a 400 ciclos de aquecimento sem perda da qualidade analítica.

Volynsky e Sedykh [64] e Michaelis *et al.* [65] impregnaram tubos de grafite com La e Ta, respectivamente, obtendo uma vida útil maior quando

comparado com o tubo sem recobrimento. Em outro trabalho, Luguera *et al.* [66] impregnaram uma plataforma com Zr, Ta ou V para a determinação de B. Os tubos apresentaram bons resultados até 200 ciclos de aquecimento com uma temperatura de atomização de 2650°C e tempo de integração de 3 s.

Em 1989, Sturgeon *et al.* [58] avaliaram a possibilidade de reter os hidretos voláteis na superfície de tubos de grafite recobertos com modificadores permanentes pertencentes ao grupo da platina (Pd, Pt, Ru, Rh). Eles observaram que a reatividade catalítica dos metais do grupo da platina possibilita a retenção dos hidretos no tubo de grafite a baixas temperaturas.

O uso de modificador permanente no tubo de grafite para a coleta dos vapores de hidreto oferece vantagens como uma melhora significativa nos limites de detecção (LOD's), baixos sinais para o branco por causa da purificação *in situ* do modificador durante o aquecimento do tubo, além de eliminar a necessidade de misturá-lo com a solução da amostra, reduzindo deste modo, os problemas de incompatibilização. Além disso, o uso do modificador assegura que uma baixa temperatura e uma alta eficiência de retenção *in situ* do hidreto gerado sejam obtidas [35,38,59].

Atualmente são encontrados na literatura alguns trabalhos que realizam a determinação de elementos formadores de hidreto usando a técnica de HG–GF AAS com retenção do analito em tubos de grafite recobertos com modificadores permanentes. A Tabela 2 sumariza os trabalhos que fazem uso desta técnica.



**Tabela 2 – Aplicações da HG–GF AAS e outras técnicas em diferentes matrizes em solução.**

Matriz	Analito (s)	Características principais	Ref
Materiais geológicos, água e urina	As, Bi, Ge, Sb, Se e Te	Foram depositados 5 µg de Pd no tubo de grafite a cada ciclo de atomização. Temperaturas de coleta dos hidretos entre 200 e 600°C, durante 60 s.	67-70
Solução aquosa	In	Pd como modificador permanente. Temperatura de retenção de 600-800°C. Aumento da sensibilidade comparado aos estudos com QTA.	71
Solução aquosa	As e Se	Tubos de grafite recobertos com Zr. LOD: 17 para Se e 13 ng L <sup>-1</sup> para As.	72
Solução aquosa	Sb, As, Bi, Cd, Pb, Te, Tl, Sn e Se	Comparação de Pd e Ir como modificadores permanentes e suas misturas: Pd+W, Pd+Zr, Ir+Zr, Ir+ W. 800 ciclos de aquecimento com Ir.	73
Ligas metálicas	Se e Te	Sistema com injeção em fluxo. Comparação de diversos modificadores permanentes. Temperatura de retenção de Se e Te, (Ir): 550-800°C; LOD: 0,011 e 0,007 ng, respectivamente. 400 ciclos de atomização.	74
águas	As, Bi, Sb e Se	Tubos de grafite com Ir e Zr. Melhores resultados com Ir. Precisão para todos os analitos na ordem de 5 µg L <sup>-1</sup> .	75
águas	As, Sb e Se	Tubos de grafite tratados com U, Ta, Nb comparados com Ir e Zr. LOD para As, Sb e Se (Zr): 45, 17 e 90 pg.	76
Carvões, cinzas e lavas	As, Sb e Se	Tubo de grafite recoberto com Zr. Tempo de coleta do hidreto de 30 s. Temperaturas de retenção: 800, 600 e 500°C, respectivamente	77
Urina, sangue e cabelo	Se	Rh como modificador permanente. LOD para fluidos biológicos: 6 ng/mL	78
águas	As, Cd, Sb e Se	Tubo de grafite recoberto com Ir.	79
Solução aquosa	Se	Comparação de Pd e Zr como modificadores permanentes com superfícies não tratadas. Temperatura de retenção; 300-600°C com modificadores e maiores que 600°C sem modificador. Para Zr: 300 ciclos de atomização.	80
Águas	As	Tubos de grafite tratados com Zr. LOD: 56 ng L <sup>-1</sup>	81
Solução aquosa	Hg	O Hg é reduzido com SnCl <sub>2</sub> e após condução por gás de arraste N <sub>2</sub> , é capturado no tubo de grafite recoberto com Au. 250 ciclos de aquecimento.	82
Solução aquosa	Hg	Pd termicamente depositado no tubo de grafite. 500 ciclos de aquecimento.	83
Águas e ostras	Ag, As, Bi, Cd e Sb	Ir e Rh e mistura de ambos como modificadores permanentes. Determinação por ET AAS.	84
Águas	Cd, Pb e Se	W-Rh como recobrimento da plataforma de grafite. Determinação por ET AAS. 300-350 ciclos de aquecimento.	85
Sedimento marinho e tecido biológico	Cd e Pb	Emprego de Ir como modificador químico permanente. Os LOD para o Cd e Pb foram de 4,0 e 3,8 ng/g, respectivamente.	86
Sangue e urina	Bi	Emprego de 250 µg W+ 200 µg Rh. 350 ciclos de aquecimento. Determinação por ET AAS.	87

## 1.6 – Amostragem em suspensão

A introdução da amostra é, em qualquer técnica analítica, sempre uma etapa crítica e muitas vezes deve ser considerada como uma extensão do processo de preparo [88]. O rápido e constante desenvolvimento das atividades humanas necessita de um crescente número de análises químicas, sendo que as amostras podem ser divididas em três categorias: (1) soluções aquosas, tais como, água, bebida, sangue, soro, urina, entre outras; (2) outros líquidos não

aquosos tais como óleo combustível, solvente orgânico; (3) sólidos, como por exemplo solo, sedimento, carvão, tecido animal, metal e liga, plástico, etc. [89]

As análises de amostras contendo elementos voláteis, como o As e o Sn, muitas vezes são prejudicadas devido a perdas do analito durante o processo de preparo das mesmas. Tradicionalmente, a concentração de um analito em amostras ambientais sólidas é determinada após o tratamento das mesmas por técnicas de digestão, tais como, digestão ácida ou fusão alcalina. No entanto, estes procedimentos requerem tempo e estão associados com riscos de contaminação e/ou perdas do analito [90]. Uma maneira viável de se minimizar e/ou eliminar esses inconvenientes é através da técnica de amostragem sólida, na qual a determinação do analito é realizada diretamente na amostra.

Em uma revisão crítica, Bendicho e Loos-Vollebregt [91] reportam uma cuidadosa avaliação do emprego de amostras sólidas e amostras preparadas na forma de suspensão em ET AAS. As vantagens de se utilizar a análise direta de sólidos, em relação à digestão ácida ou fusão podem ser resumidas assim:

- Redução do tempo de pré-tratamento da amostra, aumentando a velocidade do procedimento analítico;
- Baixo risco de contaminação, uma exigência essencial quando níveis de traço de metais devem ser determinados;
- Reduzidas possibilidades de perda do analito durante o pré-tratamento da amostra;
- Redução do uso de produtos químicos potencialmente perigosos.

A análise direta de sólidos requer o uso de atomizadores desenvolvidos especificamente para esta técnica. Estes dispositivos incluem fornos na forma de tubos, plataformas, copos, sondas, etc. Esta técnica foi utilizada por diversos autores para a análise de carvão por ET AAS. Recentemente, Silva *et al.* [92] determinaram Hg em amostras ambientais usando a amostragem sólida e tubos de grafite recobertos com modificadores permanentes. No entanto, alguns problemas são encontrados com a análise direta de sólidos, como [91,93]:

- A introdução da amostra sólida no atomizador não é uma tarefa muito simples, e exige muito cuidado e treinamento por parte do operador, pois podem

ocorrer perdas da amostra durante a etapa de pesagem e transporte ao atomizador;

- Dificuldade de calibração;
- Uso de modificadores químicos é limitado, pela dificuldade de interação do modificador com as partículas da amostra sólida;
- Problemas com a diluição da amostra sólida, quando a concentração do analito de interesse é alta;
- Parte da amostra ou resíduos carbonáceos (no caso, principalmente, de amostras biológicas) podem permanecer no atomizador após o ciclo de aquecimento;
- Erros de amostragem relacionados a não homogeneidade de amostra e também dependência do tamanho da partícula;
- Representatividade da amostra;
- Fundo elevado;
- Precisão pobre.

Bendicho e Loos-Vollebregt [91] concluíram em sua revisão, que a amostragem na forma de suspensão poderia fornecer um desempenho analítico melhor que a amostragem direta de sólidos, por causa da possibilidade de se variar a concentração da suspensão e porque a introdução da amostra na forma de suspensão pode ser automatizada. Stephen *et al.* [94] salientaram que a preparação de uma suspensão, usando material sólido finamente dividido facilita a introdução da amostra no forno, combinando as vantagens da amostragem sólida e líquida. Além disso, esta técnica permite a inserção de pequenas quantidades de amostra ( $\mu\text{g}$  a  $\text{mg}$ ) utilizando os mesmos dispositivos disponíveis para amostras líquidas como os amostradores automáticos, pipetas e atomizadores. A maior vantagem é a possibilidade de calibração utilizando soluções aquosas.

A amostragem em suspensão foi empregada primeiramente em 1974, por Brady *et al.* [95] na determinação de Zn e Pb em folhas e sedimentos marinhos por ET AAS, simplificando extremamente o procedimento de preparação da amostra e evitando as desvantagens dos métodos de dissolução.

Entretanto, algumas variáveis devem ser observadas ao se trabalhar com amostras na forma de suspensão, tais como: (i) homogeneidade da amostra; (ii) necessidade de moagem e peneiramento; (iii) preparação da suspensão; (iv) agitação, homogeneização e estabilidade da suspensão; (v) extração do analito das partículas da amostra para a fase líquida da suspensão e (vi) influência do tamanho de partículas na sedimentação da suspensão e na eficiência de atomização [96].

A distribuição não homogênea do analito no material sólido e os erros associados à pesagem e operação de transferência na amostragem direta de sólidos são minimizados na amostragem em suspensão. Uma maneira conveniente de se contornar o problema da homogeneidade é preparar uma suspensão de amostra sólida finamente dividida em meio líquido. A moagem e o peneiramento do material devem ser realizados com extremo cuidado, devido ao fato de que nestas etapas podem ocorrer problemas de contaminação das amostra [97].

A suspensão deve ser estabilizada e/ou homogeneizada imediatamente antes do início das análises de modo a garantir a representatividade da amostra, sendo este provavelmente, o fator mais crítico na amostragem em suspensão. Agentes estabilizantes, tais como o Triton<sup>®</sup> X-100 [93,98], o glicerol [93,98-100] e outros são comumente usados. A necessidade de empregar os agentes estabilizantes decorre da taxa de sedimentação do material suspenso. Em soluções aquosas, o material sólido sofre uma rápida sedimentação, provavelmente devido a sua natureza hidrofóbica. A taxa de sedimentação depende da viscosidade do meio diluente, do raio das partículas da amostra e das densidades do meio diluente e do material sólido [91]. Majidi e Holcombe [102] salientaram que o intervalo de tempo entre a mistura completa da suspensão e a remoção de uma alíquota para análise pode ser aumentado no caso de se empregar um meio altamente viscoso, com densidade similar àquela das partículas. Para a homogeneização da amostra, diversos dispositivos vem sendo empregados, tais como os agitadores magnéticos [103,104], mistura por efeito Vortex [105], agitação ultra-sônica [103,106,107], borbulhamento de gás [108] ou

agitação manual [109-111]. A agitação ultra-sônica quando comparada com a agitação magnética e mistura pelo efeito Vortex, apresenta uma vantagem quando a suspensão é preparada em meio ácido, pois a ação do ultra-som pode aumentar a eficiência de extração do analito de interesse para a fase líquida, melhorando a precisão para as amostras menos homogêneas [91].

O tamanho de partícula do material sólido utilizado para preparar uma suspensão pode influenciar a estabilização, sedimentação e eficiência de atomização da suspensão, o que por sua vez influencia a precisão e a exatidão das medidas. É evidente que partículas menores facilitam a preparação da suspensão da amostra e melhoram a recuperação quantitativa do analito. Erros associados a partículas maiores (diâmetro  $\geq 100 \mu\text{m}$ ) surgem da dificuldade de manter uma distribuição homogênea das partículas maiores em suspensão e da diminuição da eficiência de pipetagem. Por isso, a moagem da amostra original é usualmente requerida para se minimizar os erros, sendo que o intervalo de tamanho de partícula ótimo depende da composição da amostra [91,96].

Nas suspensões, a solubilização do analito depende da matriz da amostra e do próprio analito, e também de outros parâmetros como de que forma o analito está ligado a matriz, o tamanho de partícula, a natureza e a concentração do diluente, a eficiência de homogeneização e o tempo de contato da amostra com o diluente.

Uma extração parcial do analito a partir das partículas sólidas freqüentemente melhora a precisão, sendo que a eficiência de extração pode ser aumentada pelo uso de meio ácido. O meio ácido mais comum empregado para o preparo das suspensões é o de  $\text{HNO}_3$  0,2 - 5,0% v/v para matrizes orgânicas e até 20% v/v para materiais geológicos. Entretanto, é comum encontrar na literatura várias misturas de ácidos ( $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$ ) para o preparo das suspensões [112]. No caso de matrizes ricas em matéria orgânica, a determinação de alguns elementos pode ser prejudicada. Logo, o preparo da suspensão requer uma digestão em presença de agentes oxidantes fortes, como a água régia. Nos sedimentos e carvões, é comum encontrar altas percentagens de sílica ou silicatos e neste caso, o uso do HF na suspensão é indicado para reduzir e/ou eliminar

estes silicatos [91,96]. A Tabela 3 apresenta de forma resumida, algumas aplicações da técnica de amostragem em suspensão.

**Tabela 3 – Aplicações da amostragem na forma de suspensão.**

<b>Matriz</b>	<b>Elemento (s)</b>	<b>Técnicas</b>	<b>Meio das suspensões</b>	<b>Ref.</b>
Cerveja	As	GF-AAS	HNO <sub>3</sub> + surfactante Gandax SX ou ácido ascórbico. Banho ultra-sônico.	113
Tecidos de plantas	As	GF-AAS/HG-AAS	5% v/v HNO <sub>3</sub> + Triton X-100. Agitação ultra-sônica.	114
Cigarro	As	HG-AAS	HNO <sub>3</sub> . Tratamento ultra-sônico.	115
Solos e sedimentos	As e Sb	GF-AAS	40% v/v HF + 1% m/v NaHCO <sub>3</sub> ; agitação magnética.	116
Sedimentos	As	HG-AAS	HNO <sub>3</sub> 0,75 M + 0,04% L-cisteína + 0,005% de Triton X-100. Banho ultra-sônico, agitação com efeito Vortex. ≤ 25 μm. Análise imediata.	117
Cabelo	Hg	GF-AAS	0,4% m/v de glicerol em água. Agitação magnética.	118
Sedimento e esgoto	Hg	CV-AAS	15 % m/m HNO <sub>3</sub> e 15% m/m HCl com 2 % v/v Triton X-100. Pré-tratamento ultra-sônico.	119
Carvões minerais	Pb, Cd e Cu	GF-AAS	5% v/v HNO <sub>3</sub> + 0,05% v/v Triton X-100 + 10% v/v de etanol. Agitação e homogeneização manual. ≤ 37 μm.	120
Levedura de cerveja	Se	HG-AAS	HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + HCl. Banho ultra-sônico.	121
Cabelo humano	As, Cd, Ni e Pb	GF-AAS	25% m/v de tetrametilamônio (TMHA). Análise imediata.	122
Carvão	As, Mn, Pb, Se	ETV-ICP-MS	5% v/v HNO <sub>3</sub> . Banho ultra-sônico. ≤ 45 μm. Análise imediata.	123
Solos	As	HG-AAS	10% v/v HCl + 0.005% Triton X-100. Agitação magnética durante a análise. ≤ 212 μm. 8 h.	124
Músculo de peixe	As	GF-AAS	3% v/v HNO <sub>3</sub> + Triton X-100. Sonda ultra-sônica. ≤ 100 μm. Análise imediata.	125
Sedimentos	As, Pb, Se e Sn	ETV-ICP-MS	5% v/v HNO <sub>3</sub> + 1% v/v HF. Banho ultra-sônico. ≤ 50 μm. 24 h.	126
Carvões e cinzas	Cd, Hg, Pb e Tl	ID-ETV-ICP-MS	HNO <sub>3</sub> para carvão e HNO <sub>3</sub> + HF para cinzas. Banho ultra-sônico. Análise da fase aquosa. ≤ 45 μm. 24 h.	127
Sedimentos, esgoto e cinzas	Hg e Tl	ETV-ICP-MS	5% v/v HNO <sub>3</sub> + 1% v/v HF. Banho ultra-sônico. ≤ 50 μm. 40 h.	128

A amostragem em suspensão também permite o uso de modificadores químicos. A interação entre o modificador químico e as partículas da amostra sólida é facilitada em relação à amostragem direta de sólidos e prejudicada em relação à amostragem de líquidos. A maior parte dos trabalhos sobre modificação química para amostragem em suspensão tem sido feita com a finalidade de estabilizar termicamente elementos altamente voláteis [91].

Em 1988, Haswell et al. [129] foram os primeiros pesquisadores a usar a amostragem em suspensão aliada a técnica de HG AAS. Eles realizaram a determinação de As em amostras sólidas. Desde então, diversos métodos usando a amostragem em suspensão têm sido desenvolvidos para geração química de vapor. Flores *et al.* [130] propuseram um método para a determinação de Hg em suspensões de carvão, usando a geração química de vapor frio acoplada a ET AAS de modo similar ao usado nessa dissertação. O vapor de mercúrio gerado no sistema em batelada foi conduzido por um gás de arraste para dentro do tubo de grafite onde foi capturado na superfície do tubo recoberto com ouro, a uma temperatura de 50°C, durante 60s. Em seguida, o programa de forno foi ativado para então liberar e atomizar os átomos de Hg, em 700°C.

O grande avanço desta metodologia é o fato de ser possível coletar e pré-concentrar os vapores gerados diretamente de alíquotas das suspensões na superfície do tubo de grafite recoberto com modificador permanente. A Tabela 4 sumariza os cinco trabalhos publicados que fazem uso da amostragem em suspensão de sedimentos, carvões, cinzas e outros materiais na técnica de HG-GF AAS.

**Tabela 4 – Aplicações da amostragem em suspensão usando a técnica de HG-GF AAS.**

Matriz	Elemento	Suspensão	Modificador permanente	Ref.
Carvão	Hg	HNO <sub>3</sub> 1M; 50 µm; 48 h. Tratamento ultra-sônico.	Tubo recoberto com Au ou Ir. T <sub>retenção</sub> : 50°C T <sub>atom</sub> : 700°C 70 ciclos de aquecimento	130
Sedimento marinho, solos e carvões	As, Bi, Se	HNO <sub>3</sub> , HCl e glicerol. 20 min de tratamento ultra-sônico.	Tubo recoberto com Ir. T <sub>retenção</sub> : 1000, 200 e 600°C, respectivamente. T <sub>atom</sub> : 2500, 2000, 2000°C.	131
Sedimento marinho, solos e carvões	Sn	(i) HNO <sub>3</sub> (solos e sedimentos) (ii) HCl (carvão) (iii) glicerol 0.02% v/v 20 min de tratamento ultra-sônico. Análise da fase aquosa.	Tubo recoberto com Ir. T <sub>retenção</sub> : 1000°C e T <sub>atom</sub> : 2000°C.	132
Cinzas de carvão	As, Bi, Ge, Hg, Se (IV)	≤ 50 µm Após preparo da suspensão no moinho de bola as partículas ficam com 10 µm	Tubo recoberto com Ir. T <sub>retenção</sub> : 1000°C (As, Ge e Se) 100°C (Bi) e 400°C (Hg) T <sub>atom</sub> : 2100-2500°C.	133
Sedimento, solo, carvão, cabelo, peixe	Hg	Glicerol (0,02% v/v) na suspensão e o HCl (6M) adicionado junto ao frasco reacional ≤ 50 µm Após preparo da suspensão no moinho de bola as partículas ficam com 10 µm.	Tubo recoberto com Ir T <sub>retenção</sub> : 75°C T <sub>atom</sub> : 2600°C.	134



## **2 – Objetivos e Justificativas**

Dentre os elementos considerados tóxicos e que podem ser monitorados eficientemente nos sedimentos e carvões, destacam-se o As e o Sn como já discutido anteriormente. Assim, verificou-se a importância do desenvolvimento de metodologias tanto para o preparo dessas amostras quanto para a posterior análise com técnica analítica de sensibilidade apropriada. Desta forma, os resultados obtidos podem fornecer valiosas informações com respeito ao grau de contaminação, como por exemplo, a atividade de mineradoras em certas regiões ou ainda orientar na seleção do carvão a ser utilizado como combustível em caldeiras, em busca de uma produção de energia mais limpa. Além disso, tal procedimento permite um monitoramento permanente e efetivo das atividades industriais e seus efeitos no meio ambiente.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia simples, eficiente e reprodutível para a determinação de As e Sn em amostras de interesse ambiental (sedimentos, carvões e cinzas), fazendo uso da amostragem em suspensão na determinação por HG-GF AAS. Tal metodologia permite a obtenção de alta sensibilidade, pois uma etapa de pré-concentração do analito é possível durante a retenção dos analitos no tubo tratado com modificador permanente.

Para cada analito estudado, serão otimizados os principais parâmetros de geração química de vapor como concentração de agente redutor, volume de injeção de amostra e tempo de reação. Os programa de temperatura do forno de grafite para as determinações de As e Sn também serão otimizados para cada tipo de modificador permanente utilizado. No caso específico do Sn, três modificadores permanentes (Th, W e Ir) serão avaliados para a retenção dos analitos na superfície do tubo de grafite, enquanto para o As somente será utilizado o Ir.

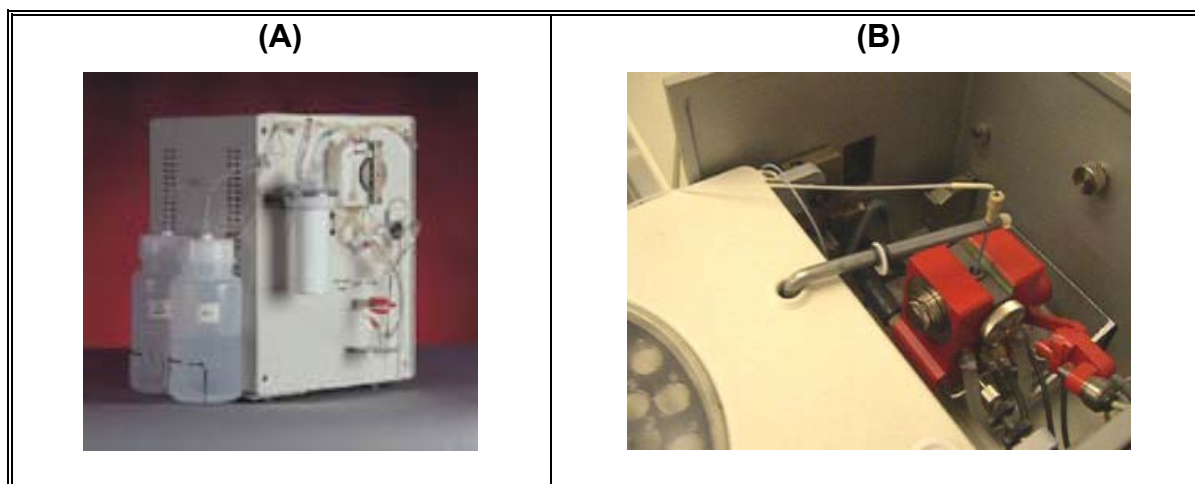
Nos estudos de preparo das amostras na forma de suspensão, parâmetros como concentração de ácidos, tempo de preparo das suspensões e tamanho de partícula serão estudados. Para ambos os analitos, duas metodologias de calibração serão testadas: a convencional com soluções padrão

aquosas e a técnica de adição, que utiliza para as amostras de natureza semelhante, uma curva de adição do analito, obtida com uma amostra certificada.

### 3 – Experimental

#### 3.1 – Instrumentação

Todas as determinações de As e de Sn foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo AAS 5EA (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério e um atomizador eletrotérmico com aquecimento transversal. Um sistema de geração química de vapor HydrEA HS5 (Analytik Jena) apresentado na Figura 3A, operando em modo descontínuo, foi acoplado ao atomizador eletrotérmico por meio do autosampler MPE5 para a introdução dos vapores dos hidretos de As ou de Sn gerados no tubo de grafite, através de um capilar de transferência de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) com 50 cm de comprimento e com um diâmetro interno de 0,2 mm conectado a um capilar de titânio com diâmetro interno de 1,5 mm, como mostrado na Figura 3B. Tubos de grafite sem plataforma (Analytik Jena, IC Graphite Tubes, Part n° 07-8101225) foram utilizados. Para as medidas de As, absorvância integrada em segundo (área de pico) foi adotada como forma de medida para os sinais analíticos observados e para as medidas de Sn, optou-se em se utilizar a altura do pico. Argônio, com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil), foi utilizado como gás carreador dos vapores formados e protetor do sistema de atomização. Lâmpadas de cátodo oco para As (IST-Horseheads, NY, USA, n° WL22836) operando a 10,0 mA em um comprimento de onda de 193,7 nm e fenda espectral de 1,2 nm e de Sn (Hitachi- Mitorika, Ibaraki, Japão, Part n° 2082029 ) operando a 9,0 mA no comprimento de onda de 286,3 nm e fenda espectral de 0,5 nm, foram empregadas como fonte de radiação.



**Figura 3** – (A) Fotografia do sistema de geração química de vapor HydrEA HS5. (B) Amostrador automático MPE5 utilizado para introdução dos vapores formados para dentro do atomizador eletrotérmico [60].

As amostras utilizadas para o preparo das suspensões foram pesadas usando uma balança microanalítica M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) e sonificadas em um banho ultra-sônico Model T7 (Thornton, SP, Brasil). Uma centrífuga Model 206 (Fanem, SP, Brasil) foi usada para investigar a quantidade de analito lixiviada para a fase aquosa das suspensões.

Os parâmetros operacionais do sistema de geração química de vapor como volume de injeção da solução padrão ou amostra, concentração de agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) em meio de  $\text{NaOH}$  1,0% v/v, tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás argônio (gás carreador dos vapores gerados) otimizados para cada analito estudado são apresentados pela Tabela 5. Em todas as medidas, o tempo de limpeza da linha (20 s) e a velocidade da bomba peristáltica ( $6 \text{ mL min}^{-1}$ ) recomendados pelo fabricante do equipamento [60], foram mantidos constantes.

**Tabela 5** – Parâmetros operacionais do sistema de geração química de vapor utilizados para as determinações de As e Sn.

Parâmetro	As <sup>a</sup>	Sn <sup>b,c</sup>
Volume de injeção (mL)	1	2
% NaBH <sub>4</sub> (m/v)	3	5
Tempo de ação da bomba peristáltica (s)	20	20
Tempo de reação (s)	15	25 <sup>b</sup> /20 <sup>c</sup>
Vazão do gás argônio (mL min <sup>-1</sup> )	100	300

(a) Ir, (b) Th e (c) W, como modificador permanente

### 3.2 – Reagentes, soluções e materiais de referência

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água de alta pureza com resistividade igual a 18,2 MΩ cm, produzida por um sistema de purificação de água Milli-Q da Millipore® (Bedford, MA, USA). Ácido nítrico (Carlo Erba, Milan, Itália, n° 408015) e ácido clorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha, n° K27703017) foram bidestilados abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo Hans Kürner Analysentechnik (Rosenheim, Alemanha). Ácido fluorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha, n° 504039) também foi purificado em um sistema de destilação de PTFE (Kürner Analysentechnik).

As soluções de borohidreto de sódio foram preparadas a partir da dissolução do sal NaBH<sub>4</sub> em pó (Merck, n° K25622271) nas concentrações em m/v de 3,0% para as determinações de As e de 5,0% para as de Sn. As soluções deste agente redutor foram estabilizadas pela adição de 1,0% m/v de NaOH (Merck, n° B665769) e armazenadas em frasco de polietileno sob refrigeração antes das medidas.

A solução padrão estoque de As (1010 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada a partir de seu óxido com alto grau de pureza, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e a solução padrão estoque de Sn (1214 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada a partir de sua forma elementar, Sn (PLK10-Sn), ambos da SPEX Reagents (Metuchen, NJ, USA). O armazenamento dos padrões

foi realizado em frasco de polietileno, sob refrigeração e as subseqüentes diluições foram realizadas diariamente de acordo com as necessidades para cada estudo.

Uma solução de ácido bórico (Fluka, Buchs, Suíça, n° 15660) saturada em meio de ácido clorídrico  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizada como diluente no preparo das soluções de calibração para a determinação de Sn nas suspensões de carvão.

As superfícies dos tubos de grafite foram tratadas com as seguintes soluções padrão de modificadores, com concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  cada:  $\text{IrCl}_3$  (Fluka, Buchs, Suíça, n° 58195), PLK20-Th (n°02891B) e PLK20-W (n°05891W) da SPEX Reagents.

Para a validação da metodologia desenvolvida foram empregados 13 materiais de referência certificados de sedimentos, carvões e cinzas, sendo:

- Sedimentos marinho MESS-2, PACS-2 e HISS-1 procedentes da National Research Council of Canada (Ottawa, Ontário, Canadá);
- Sedimento de rio SRM 2704 e de estuário SRM 1646a, ambos procedentes da National Institute of Standards & Technology (NIST) (Gaithersburg, MD, USA);
- Sedimento de rio RS-3 (certificado em um *round robin test* [135]);
- Carvão BCR 180 (gas coal) e BCR 181 (coking coal) proveniente da Community Bureau of Reference (Brussels, Bélgica);
- Carvão SARM 18 (Witbank), SARM 19 (O.F.S) e SARM 20 (Sasolburg) da SA Bureau of Standards (Pretoria, Republic of South Africa);
- Carvão bituminoso SRM 1632b e Cinzas SRM 1633b, provenientes do National Institute of Standards & Technology (NIST).

### **3.3 – Preparação das amostras**

#### **3.3.1 – Moagem das amostras**

Todos os materiais de referência e amostras reais foram moídos primeiramente em um gral de ágata e em seguida peneirados através de peneiras de poliéster com malhas de 36  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  e 77  $\mu\text{m}$ .

#### **3.3.2 – Preparo das suspensões**

##### **3.3.2.1 – Suspensão para determinação de As**

As suspensões de sedimentos, carvões e cinzas obtidas para a determinação de As foram preparadas pela mistura de aproximadamente 50 mg do material moído e peneirado com 5,0% v/v de água régia (3:1 HCl:HNO<sub>3</sub>) e 1% v/v de HF em um frasco volumétrico de 50 mL. Após a mistura, as suspensões foram colocadas em um banho ultra-sônico por 30 min, e então, deixadas em repouso em temperatura ambiente por 48 h, com ocasional agitação. Em seguida, as suspensões foram sonificadas novamente por mais 30 min e assim, o volume final das suspensões foi completado com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

##### **3.3.2.2 – Suspensão para determinação de Sn**

Na determinação de Sn, foi utilizado um procedimento para o preparo das suspensões de sedimento e outro para o preparo das suspensões de carvão. As suspensões de sedimento foram obtidas pela mistura de 15 a 350 mg de amostra moída e peneirada com 2,5 mL de HCl concentrado. Após a mistura, as suspensões foram colocadas em banho ultra-sônico por 30 min e então deixadas em repouso por 24 h. Em seguida, as suspensões foram novamente sonificadas

por 30 min e o volume final de 15 mL do frasco foi completado com água desionizada. Com este procedimento, a concentração final de HCl nas suspensões de sedimentos foi de 2,0 mol L<sup>-1</sup>.

As suspensões de carvão foram preparadas a partir da mistura de aproximadamente 50 mg do material moído e peneirado com 2,5 mL de HCl concentrado e 1,0% v/v de HF, em frascos de 15 mL. Em seguida, as suspensões foram colocadas em banho ultra-sônico por 30 min e deixadas em repouso em temperatura ambiente por 24 h. Após esse procedimento, as suspensões foram sonificadas por mais 30 min e o volume final foi completado com uma solução de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> saturada em meio de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

Antes de realizar as medidas, as suspensões foram agitadas manualmente e vigorosamente por 30 s de modo a assegurar uma melhor homogeneidade das mesmas. Os brancos das amostras foram preparados de maneira similar aos procedimentos descritos acima.

A fração lixiviada dos analitos estudados para a fase aquosa foi obtida através da centrifugação das suspensões a 3500 rpm durante 15 min.

### **3.3.3 – Preparo das amostras reais de sedimento**

A metodologia proposta foi aplicada na análise de amostras reais de sedimento, coletadas em quatro pontos da Ilha de Santa Catarina: Praia da Pinheira, Manguezal do Itacorubi, Praia de Sambaqui e Ribeirão da Ilha. As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de um amostrador de sedimento de superfície de fundo (modelo Ekman Tall da Wildco, Buffalo, NY, USA) que, quando em contato com o fundo, se fecha recolhendo uma camada de aproximadamente 10 cm de espessura. A draga em seguida é puxada para o barco, onde é aberta em bandeja de polietileno e descartada a parte superficial, por entrar em contato com a parte metálica do amostrador. O restante (aproximadamente 1 kg) é recolhido em sacos plásticos devidamente etiquetados. As amostras foram levadas ao laboratório e liofilizadas em liofilizador da Edwards



(modelo Pirani78/1, Inglaterra) e armazenada em refrigerador até serem efetuadas as análises.

Para o preparo das suspensões, as amostras de sedimento foram moídas em gral de ágata e peneiradas através de peneira de poliéster com malha de 67  $\mu\text{m}$ . As suspensões destas amostras foram preparadas de maneira similar aos procedimentos descritos anteriormente para a determinação de As e Sn nos sedimentos. As amostras foram gentilmente fornecidas por Seibert [136] e os resultados de concentração obtidos para As e Sn foram comparados com os obtidos por este autor, o qual usou a fusão alcalina para decomposição da amostra e realizou a determinação dos analitos através da espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

### **3.4 – Tratamento das superfícies dos tubos de grafite com modificadores permanentes**

Tubos de grafite piroliticamente recobertos foram tratados com diferentes modificadores permanentes (Ir, Th e W), sendo que os programas de temperatura do forno de grafite usados, foram baseados em trabalho anterior [84]. O tratamento de cada tubo de grafite foi realizado, pipetando-se 40  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de 500  $\text{mg L}^{-1}$  de modificador específico para cada analito estudado. A cada injeção, os respectivos programas de temperatura do forno de grafite, mostrados nas Tabelas 6 e 7, foram executados. A introdução da solução do modificador dentro do tubo de grafite e a execução do programa de temperatura propicia a redução do sal a metal e produz uma camada de superfície mais reativa, além de obter uma purificação *in situ* do metal que foi depositado. Para cada tubo, o procedimento descrito acima foi repetido 25 vezes, o que resultou em uma massa total de 500  $\mu\text{g}$  de modificador depositado nas paredes internas do tubo de grafite.

**Tabela 6** – Programa de temperatura para tratamento do tubo de grafite com Ir como modificador permanente para as determinações de As.

Etapas	Parâmetros			
	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Vazão de gás (mL min <sup>-1</sup> )
Secagem	110	10	50	100
Pirólise	160	30	50	250
Auto zero	160	0	6	0
Atomização	1000	100	10	0
Limpeza	2000	500	10	250

**Tabela 7** – Programa de temperatura para tratamento do tubo de grafite com Th ou W como modificadores permanentes para a determinação de Sn.

Etapas	Parâmetros			
	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Vazão de gás (mL min <sup>-1</sup> )
Secagem I	90	10	5	100
Secagem II	120	10	15	100
Pirólise	160	30	20	250
Auto zero	160	0	6	0
Atomização	1000	100	10	0
Limpeza	2000	1000	10	250

### 3.5 – Curvas de calibração

Neste trabalho, foram utilizados dois procedimentos de calibração para as determinações de As e Sn nas amostras em suspensões de sedimentos, carvões e cinzas: o convencional, que faz uso de padrões aquosos preparados nas mesmas condições de acidez da amostra e a calibração por adição, na qual os analitos de interesse são adicionados diretamente nas amostras e a curva obtida é

usada como curva de calibração para materiais similares. Estes dois procedimentos serão descritos a seguir.

### 3.5.1- Calibração com padrões aquosos

Para a determinação de As nas suspensões estudadas, soluções de calibração com concentrações variando na faixa de 0 -10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As foram preparadas a partir da diluição do padrão 1010  $\text{mg L}^{-1}$ , nas mesmas condições de acidez das suspensões (5,0% v/v de água régia + 1,0% v/v de HF) e usando HCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  como diluente. Já para o Sn, foram estudados dois procedimentos de calibração com padrões aquosos: no primeiro, as soluções de calibração obtidas a partir da diluição do padrão de 1214  $\text{mg L}^{-1}$  com concentrações variando na faixa de 0 – 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  usaram como diluente uma solução de HCl 0,12  $\text{mol L}^{-1}$  e no segundo, o diluente foi uma solução de HCl 2,0  $\text{mol L}^{-1}$ , sendo que este último forneceu melhores resultados de recuperação das concentrações das amostras, como será discutido posteriormente na seção 5.1.4.

No caso específico para a determinação de Sn nas amostras de carvão, a curva de calibração foi construída em meio de HCl 2,0  $\text{mol L}^{-1}$  e 1,0% v/v de HF, usando uma solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  saturada em HCl 0,05  $\text{mol L}^{-1}$  como diluente.

### 3.5.2- Calibração por adição

As curvas de calibração por adição foram construídas a partir de adições de quantidades conhecidas do analito (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o As e 1,0; 5,0; 10,0 e 15,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Sn) diretamente nas suspensões de uma amostra de sedimento ou carvão, geralmente com baixa concentração do analito em estudo. Para a determinação de As, o material de referência de SRM 1646a (As =  $6,43 \pm 0,21 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foi selecionado para a calibração das amostras de sedimento e o material de referência SRM 1632b (As =  $3,72 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ ) para as amostras de carvão. Já para o Sn, utilizou-se a calibração por adição somente para as

amostras de carvão, sendo que a curva foi construída utilizando o material de referência SARM-18 ( $\text{Sn} = 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ), conforme o exemplo apresentado pela Tabela 8 .

**Tabela 8** – Exemplo para construção de uma curva de calibração por adição para o Sn, utilizando a amostra SARM-18 com o volume final da suspensão de 15 mL.

Etapa	Massa da amostra (mg)	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração adicionada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Branco	0	0	0	0
Ponto 1	102,2	6,81	0	6,81
Ponto 2	104,6	6,97	1	7,97
Ponto 3	102,2	6,81	5	11,81
Ponto 4	103,1	6,87	10	16,87
Ponto 5	104,5	6,97	15	21,97

### 3.6 – Procedimento analítico

O procedimento analítico utilizado na realização das medidas das suspensões de sedimento, carvões e cinzas foi executado do seguinte modo: uma alíquota (mL) de solução de calibração ou amostra em suspensão foi colocada dentro do frasco de reação do sistema de geração química de vapor, onde a solução do agente redutor,  $\text{NaBH}_4$ , foi bombeada continuamente por uma bomba peristáltica (Figura 2). Os vapores de analito gerados foram carregados pelo gás de arraste através do tubo de PTFE para dentro do atomizador eletrotérmico, onde foram coletados no tubo de grafite tratado com modificador permanente, a uma temperatura e tempo otimizados para cada analito. Depois da etapa de coleta, os programas de temperatura do forno de grafite para cada analito foram executados até as etapas finais. Estes programas de temperatura são mostrados nas Tabelas 9 e 10.

**Tabela 9** – Programa de temperatura do forno de grafite para coleta e determinação de As usando Ir como modificador permanente.

Etapas	Parâmetros			
	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Vazão de gás (mL min <sup>-1</sup> )
Pré-aquecimento <sup>a</sup>	150	15	60	100
Pirólise	1300	100	15	250
Auto zero	1300	0	6	0
Atomização <sup>b</sup>	2100	1000	10	0
Limpeza	2200	100	6	250

*a) coleta dos vapores de analito gerados; b) registro do sinal analítico em área de pico*

**Tabela 10** – Programa de temperatura do forno de grafite para coleta e determinação de Sn usando (a) Th ou (b) W como modificador permanente.

Etapas	Parâmetros			
	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Vazão de gás (mL min <sup>-1</sup> )
Pré-aquecimento <sup>*</sup>	450 <sup>a</sup> /300 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> /150 <sup>b</sup>	60	100
Auto zero	450 <sup>a</sup> /300 <sup>b</sup>	0	6 <sup>a</sup> /8 <sup>b</sup>	100
Atomização <sup>**</sup>	2000	1000	5	0
Limpeza	2200 <sup>a</sup> /2300 <sup>b</sup>	500	10 <sup>a</sup> /5 <sup>b</sup>	250

*\*coleta dos vapores de analito gerados; \*\* registro do sinal analítico em altura de pico*

### 3.7 – Limpeza do material de laboratório

Os materiais utilizados (vidrarias, frascos de polietileno, ponteiros, espátulas, frascos de reação, etc.) foram previamente lavados com água de torneira e deixados em contato com uma solução de detergente Extran<sup>®</sup> diluído a 1,0 % v/v por pelo menos, 24 h, removendo assim os resíduos orgânicos destes materiais. Posteriormente, os mesmos materiais foram enxaguados com água destilada e então deixados em contato por no mínimo 48 h em uma solução de HNO<sub>3</sub> 10,0% v/v e em seguida, foram enxaguados com água desionizada (5x) e

levados à capela de fluxo laminar para secagem. As peneiras utilizadas na moagem das amostras foram lavadas da mesma maneira e deixadas em contato com uma solução de  $\text{HNO}_3$  3,0% v/v por 24 h.

## **4 – Resultados e Discussão**

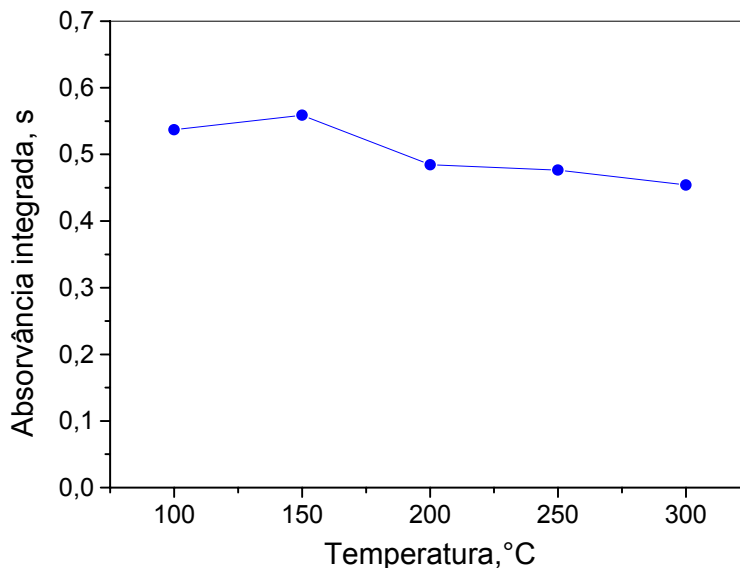
### **4.1 – Determinação de As em amostras de sedimentos, carvões e cinzas**

#### **4.1.1 – Modificação permanente no tubo de grafite para a coleta da arsina e otimização do programa de temperatura do forno**

Como já citado anteriormente, uma melhora significativa na sensibilidade é obtida, quando os hidretos gerados são coletados e pré-concentrados em tubos de grafite recobertos com modificadores permanentes. Este procedimento pode levar a uma redução significativa das interferências, visto que a modificação permanente no tubo gera um ambiente mais seletivo, além de propiciar uma purificação *in situ* do modificador, resultando em baixos sinais de branco [59]. Uma prévia revisão na literatura [20] levou a escolha do uso de Ir como modificador permanente para as determinações de As por HG-GF AAS. Desta forma, foram realizados estudos de otimização de temperatura de pré-aquecimento do tubo de grafite, de pirólise e de atomização com este modificador. Um tubo de grafite sem recobrimento também foi avaliado neste trabalho.

Os estudos de otimização da temperatura de pré-aquecimento do forno, pirólise e atomização foram realizados a partir da leitura da absorvância de uma solução de 5  $\mu\text{g As L}^{-1}$  em meio de HCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$  e na presença de Ir como modificador permanente.

A otimização da temperatura de pré-aquecimento do forno de grafite define a melhor temperatura para a coleta do hidreto na superfície do tubo. Nesta etapa, a vazão de gás do forno é mínima, o que facilita que os vapores do hidreto sejam adsorvidos pelo tubo, sem perdas significativas. A Figura 4 mostra a curva de pré-aquecimento do forno para a determinação de As.

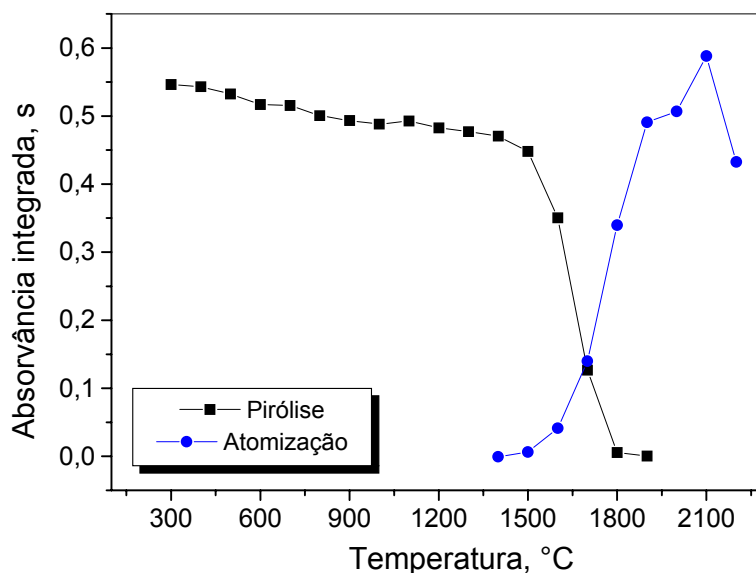


**Figura 4** – Curva de pré-aquecimento do forno de grafite para a determinação de As, usando Ir como modificador permanente.

Como se observa, a temperatura de 150°C propicia uma maior retenção dos vapores de arsina dentro no tubo, sendo esta a escolhida para as demais determinações.

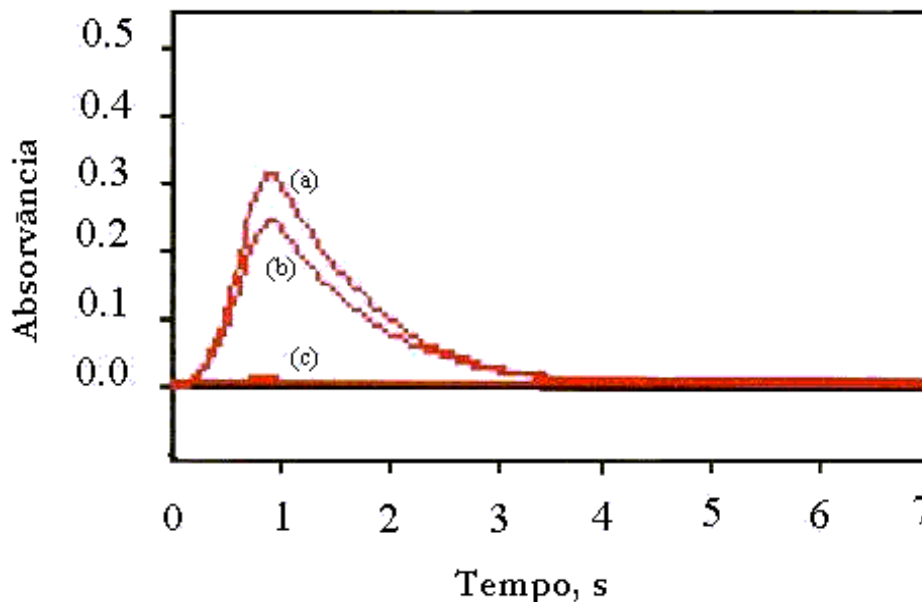
Além da temperatura de pré-aquecimento, foram otimizadas as temperaturas de pirólise e de atomização. As curvas obtidas são mostradas na Figura 5. A absorvância integrada foi razoavelmente estável para temperaturas de pirólise até 1500°C, sendo que a temperatura escolhida (temperatura máxima sem perda de analito) foi de 1300°C. No entanto, como o sistema proposto para a geração química de vapor permite a separação da matriz antes da etapa de atomização, o uso da etapa de pirólise se torna opcional dependendo do tipo de matriz que está sendo analisada e da temperatura de retenção que foi utilizada. A temperatura de 2100°C foi escolhida como compromisso para a atomização do As. Como o Ir possui ponto de fusão de 2447°C, a temperatura máxima de atomização em que se deve trabalhar é de 2200°C, visto que acima desta, a camada de modificador químico depositado no tubo pode ser exaurida por causa da volatilização do Ir.





**Figura 5** – Curvas de pirólise e de atomização para o As, usando Ir como modificador permanente.

Depois de otimizadas as temperaturas de pré-aquecimento, pirólise e atomização, o programa de temperatura do forno de grafite apresentado pela Tabela 5 foi utilizado então para as determinações de As. A eficiência de retenção no tubo do hidreto gerado foi avaliada pela leitura das suspensões de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181. A Figura 6 mostra os perfis de absorção obtidos para estas duas suspensões, usando o tubo de grafite recoberto ou não com Ir como modificador permanente.



**Figura 6** – Perfis de absorção obtidos para as suspensões de (a) sedimento MESS-2 e de (b) carvão BCR 181 na presença de Ir como modificador permanente e (c) na ausência do modificador no tubo de grafite usando a suspensão de sedimento MESS-2.

Como se observa pela análise da Figura 6, essencialmente não foi obtido sinal para As na suspensão de sedimento quando se utilizou o tubo de grafite sem o recobrimento com o modificador permanente (c). No entanto, utilizando o tubo de grafite tratado com Ir, sinais analíticos apreciáveis foram obtidos para as suspensões de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181. Como esperado, os sinais transientes gerados a partir das duas amostras possuem formas similares, já que os átomos são formados no tubo a partir da retenção da arsina que é previamente separada da matriz e coletado na superfície do tubo tratado.

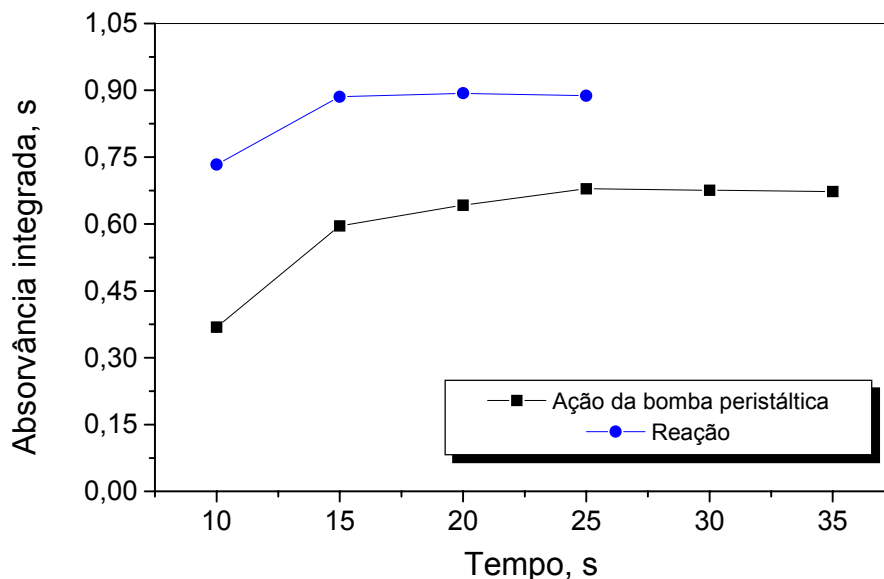
O tubo de grafite recoberto com Ir como modificador permanente foi utilizado por aproximadamente 160 ciclos sem perda do sinal analítico, com um único recobrimento. Não foi avaliado o 2º recobrimento ou tempo de vida do tubo de grafite nas determinações de As.

## **4.1.2 – Otimização do sistema de geração química de vapor**

### **4.1.2.1 – Efeito do tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás**

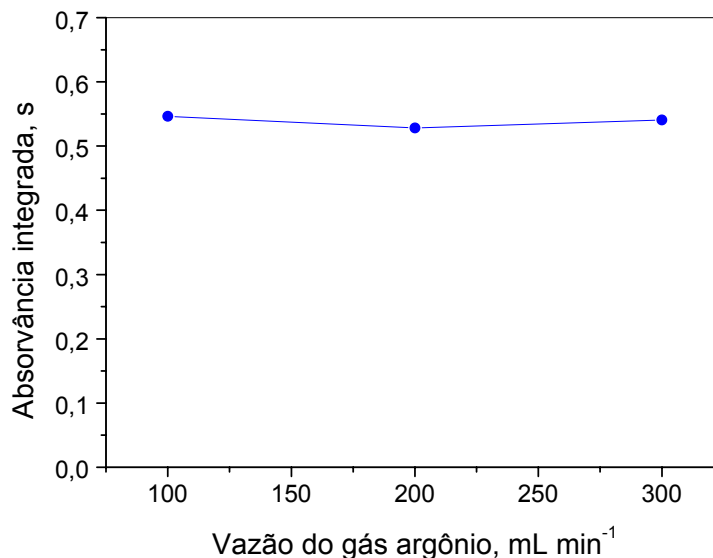
Para as determinações de As no sistema proposto, primeiramente fez-se a otimização dos parâmetros do sistema de geração química de vapor como tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás argônio ideais para a geração da arsina. Estes estudos foram realizados utilizando uma solução aquosa de  $5,0 \mu\text{g As L}^{-1}$ , em meio de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que o volume de injeção foi de 1 mL.

O tempo de ação da bomba peristáltica neste sistema define o tempo de injeção do borohidreto de sódio no frasco de reação. O tempo de reação necessário para garantir que todo o As presente na solução de calibração ou amostra seja convertido para a sua forma de hidreto também foi otimizado. Desta forma, o tempo de ação da bomba peristáltica de 30 s e o tempo de reação de 15 s foram escolhidos para os estudos, conforme se pode observar pela Figura 7. A vazão de agente redutor neste sistema é de aproximadamente 2 mL/min. Vale ressaltar ainda que neste sistema, o agente redutor é injetado dentro do frasco de reação por um tempo definido e a reação de geração do vapor químico ocorre simultaneamente.



**Figura 7** – Otimização do tempo de ação da bomba peristáltica e do tempo de reação do sistema de geração química de vapor para a determinação de As, usando Ir como modificador permanente.

No sistema de geração química de vapor utilizado, o argônio foi usado como gás carreador dos vapores de hidreto gerados no frasco de reação para dentro do atomizador eletrotérmico. A vazão do gás carreador é um parâmetro importante que pode influenciar significativamente os sinais analíticos. Isso ocorre devido a alguns fatores que afetam diretamente a retenção do hidreto, uma vez que em vazões de gás menores, nem todo o hidreto gerado é transportado para o atomizador eletrotérmico, o que dificulta a retenção. Vazões de 100, 200 e 300 mL min<sup>-1</sup> foram investigadas para os estudos de determinação de As, como mostra a Figura 8, onde se observa que o sinal permanece inalterado até a vazão de 300 mL min<sup>-1</sup>. No entanto, vazões muito altas de gás podem afetar a sensibilidade das medidas no que diz respeito ao tempo de residência do hidreto no tubo de grafite. Assim, 100 mL min<sup>-1</sup> foi a vazão de gás escolhida, sendo esta recomendada também pelo fabricante do equipamento.



**Figura 8** – Efeito da vazão de argônio como gás carreador na determinação de As, usando Ir como modificador permanente.

#### 4.1.2.2 – Efeito do volume de injeção

Os volumes inseridos de solução e amostra nos sistema de geração química de vapor são de extrema importância, pois podem afetar significativamente a sensibilidade e o limite de detecção do método. A quantidade de analito livre na amostra capaz de reagir e de formar o hidreto também é dependente do volume de injeção. Com este propósito, foram realizados estudos de modo a encontrar o melhor volume de injeção a ser utilizado, produzindo uma sensibilidade maior nas determinações. Três curvas de calibração com concentrações de As entre 1,0 - 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram construídas variando o volume de injeção entre 1 e 3 mL. A Tabela 11 mostra os parâmetros de mérito obtidos para estas três curvas de calibração. Ressalta-se aqui que as curvas de calibração construídas tiveram comportamento linear até 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

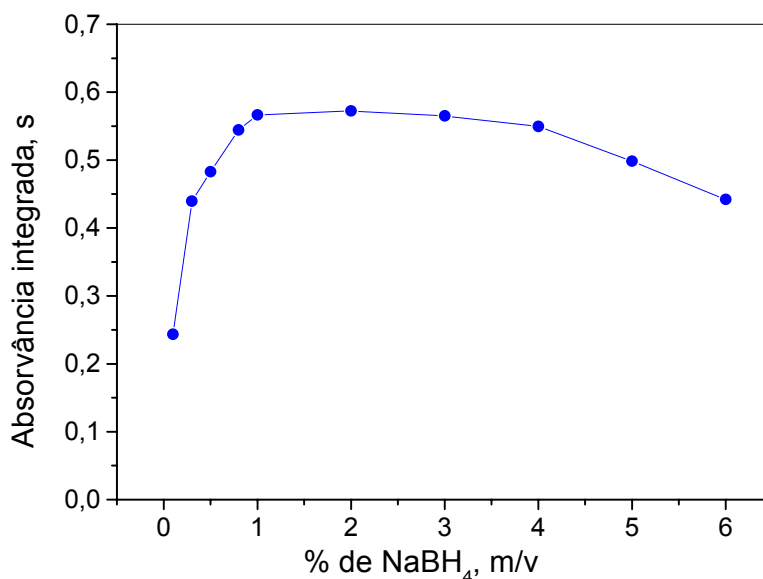
**Tabela 11** – Parâmetros de mérito obtidos para as curvas de calibração de As, variando o volume de injeção.

Volume de injeção (mL)	Inclinação s ( $L \mu g^{-1}$ )	Coefficiente de correlação linear, R
1	0,08473	0,9993
2	0,06757	0,9949
3	0,07149	0,9931

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, pode-se observar que os valores de inclinação para ambas as curvas ficaram próximos, com uma pequena variação para o volume de injeção de 2 mL. A linearidade das curvas diminuiu consideravelmente com o aumento do volume, de acordo com os valores de coeficiente de correlação linear. De maneira geral, pode-se concluir que a sensibilidade não variou muito. Logo, optou-se em utilizar 1 mL de amostra como volume de injeção nas medidas.

#### 4.1.2.3 – Efeito da concentração de $NaBH_4$

A eficiência da formação de radicais de hidrogênio livres para reagir com o analito e formar o hidreto correspondente é dependente da concentração de  $NaBH_4$  no sistema. O efeito da concentração de borohidreto de sódio para a determinação de As foi estudado em uma escala de 0,1% a 6,0% m/v (estabilizado em solução com NaOH 1,0% m/v) e os resultados obtidos são apresentados pela Figura 9. Uma solução aquosa de  $5,0 \mu g As L^{-1}$ , em meio de HCl  $1,0 mol L^{-1}$  foi utilizada para este estudo, sendo que o volume de injeção foi de 1 mL.



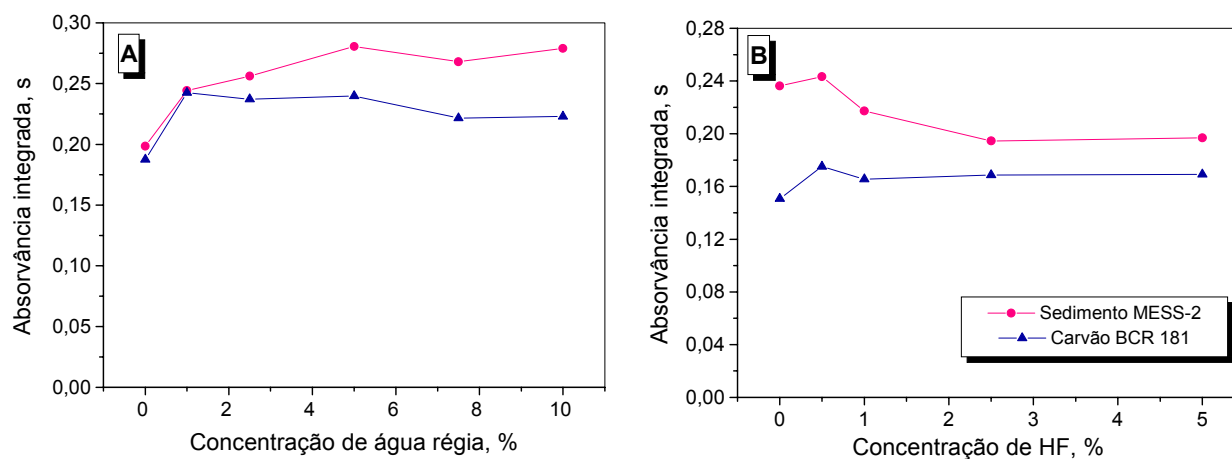
**Figura 9** – Efeito da concentração de NaBH<sub>4</sub> em 1,0% m/v de NaOH empregado para as determinações de As nas suspensões de sedimentos, carvões e cinzas.

Como é possível verificar pela análise da Figura 9, para concentrações menores de borohidreto de sódio, a eficiência da geração da arsina é prejudicada, em consequência da baixa geração de radicais de hidrogênio. O sinal da absorvância integrada para o As aumenta gradativamente com o aumento da concentração do NaBH<sub>4</sub> até 1% m/v. Entre 1,0% e 3,0% m/v de borohidreto de sódio, verifica-se uma estabilidade do sinal analítico, isto é, neste intervalo de concentração, a formação de radicais de hidrogênio provavelmente é suficiente para reagir com o As contido na amostra e formar o hidreto em quantidade apreciável, visto que todas as soluções encontravam-se em meio ácido de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A partir deste, foi observado uma diminuição do sinal em virtude do excesso de produção de radicais. Desta forma, a concentração de 3% m/v de borohidreto de sódio estabilizada com 1,0% m/v de NaOH foi adotada tanto para as medidas das soluções de calibração como para as amostras em suspensão.

### 4.1.3 – Otimização do preparo das suspensões

#### 4.1.3.1 – Efeito da concentração dos ácidos

A concentração de ácidos nas suspensões pode influenciar a precisão e a extração do analito para a fase aquosa [91,96]. No preparo das suspensões para determinação de As, uma mistura da água régia e do HF foi usada, com o objetivo de promover uma extração do analito mais efetiva para a fase aquosa. A mistura destes ácidos como meio de preparo das suspensões foi escolhida levando em consideração dois fatores: o caráter oxidante da água régia para a destruição da matéria orgânica e a capacidade do HF em remover os silicatos que geralmente são encontrados em quantidades apreciáveis nas amostras de sedimentos e de carvões [Tabela 8]. Assim, fez-se os estudos para determinar as concentrações de água régia e de HF ideais para o preparo das suspensões de sedimento e de carvão, como mostra a Figura 10.



**Figura 10** – (A) Efeito da concentração de água régia nas determinações de As em suspensões de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181. (B) Efeito da concentração de HF.



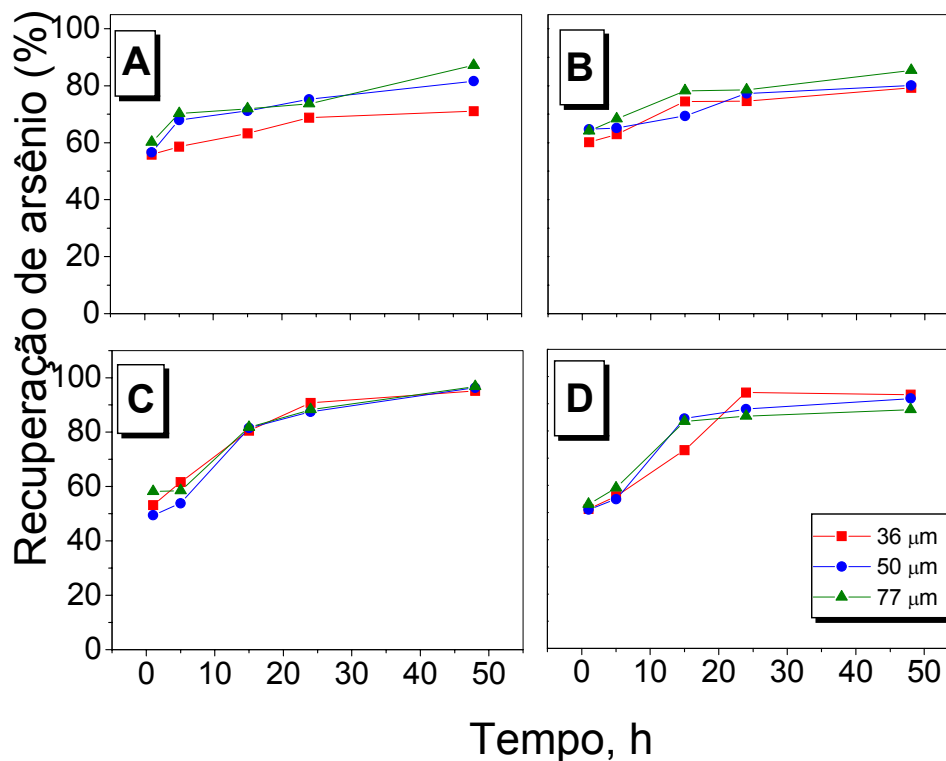
Mantendo-se a concentração de HF em 1,0% v/v, o efeito do aumento da concentração de água régia no sinal de absorvância integrada é apresentado pela Figura 10A para as suspensões de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181. Como se observa, a absorvância integrada aumenta até 5,0% v/v de água régia, particularmente para o sedimento, com uma tendência em estabilizar o sinal em altas concentrações.

Usando a concentração de água régia escolhida (5,0% v/v), avaliou-se o efeito do aumento da concentração de HF, como mostra a Figura 10B. Enquanto o sinal de absorvância integrada para o sedimento é fracamente estável, para as suspensões de carvão o sinal decresce com o aumento da concentração de HF até 2,5% v/v e tende a se estabilizar em concentrações mais altas. Desta forma, a concentração de HF 1,0% v/v foi selecionada para os outros experimentos. É importante salientar que a percentagem de extração do analito para a fase aquosa da suspensão, nas condições otimizadas até aqui, tanto para sedimento como para carvão, ficaram em torno de 75 a 90%.

#### **4.1.3.2 – Efeito do tamanho das partículas e tempo de repouso da suspensão**

As suspensões são tipicamente preparadas, utilizando-se material pulverizado e finamente moído, pois o tamanho da partícula é um fator importante que pode influenciar a estabilidade e a homogeneidade das suspensões, e conseqüentemente, a precisão e a exatidão das análises [91,96]. Neste trabalho, três diferentes tamanhos de partículas ( $\leq 36 \mu\text{m}$ ,  $\leq 50 \mu\text{m}$  e  $\leq 77 \mu\text{m}$ ) de amostras de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 180 foram avaliadas para diferentes tempos de repouso das suspensões. Após a centrifugação, as fases aquosas das suspensões também foram analisadas. Para cada condição, a recuperação em comparação ao valor certificado de concentração foi calculada e plotada versus o tempo de repouso, como é apresentado pela Figura 11.

De maneira geral, as recuperações aumentaram com o aumento do tempo de repouso, mais pronunciadamente nos tempos menores e particularmente no caso da amostra de carvão, com a tendência em estabilizar a partir de 24 h. Dessa maneira, como compromisso o tempo de repouso de 48 h foi selecionado para a análise de todas as suspensões. Como pode ser observado pela Figura 11, não existem diferenças significativas nas curvas de recuperação para os diferentes tamanhos de partículas tanto nas suspensões como nos seus respectivos extratos aquosos. De fato, para as suspensões de sedimento, as recuperações para tamanhos de partículas menores ( $\leq 36 \mu\text{m}$ ) foram um tanto inferiores do que para tamanhos de partículas maiores (Fig. 11A), o que não era esperado. Uma outra inesperada diferença para a fase aquosa do carvão (Fig. 11D) foi que um longo tempo para tamanho de partículas menores foi requerido para levar a um platô na curva de recuperação em comparação aos outros tamanhos de partícula. Uma explicação para este comportamento pode ser o fato de que no caso de pequenas partículas, mais interferentes são extraídos para a fase aquosa, depreciando o sinal do analito, entretanto, isso não foi comprovado. Por razões práticas, como a facilidade de moagem, o tamanho de partícula  $\leq 50 \mu\text{m}$  foi adotado.



**Figura 11** – Efeito do tamanho de partícula e do tempo de repouso das suspensões nas recuperações de As, comparadas com o valor certificado. (A) Suspensão de sedimento MESS-2; (B) fase aquosa da suspensão de sedimento MESS-2; (C) Suspensão de carvão BCR 180; (D) fase aquosa da suspensão de carvão BCR 181.

Usando as condições selecionadas de acidez, tempo de repouso e tamanho de partícula para o preparo das suspensões, foi realizado um estudo para avaliar as percentagens de recuperação do analito extraído para a fase aquosa dos diferentes materiais analisados. Esses resultados são apresentados na Tabela 12. Como se observa, as recuperações ficaram acima de 80% para todas as amostras, exceto para o sedimento HISS-1, o qual possui uma elevada quantidade de sílica (93%), demonstrando que a maior parte do analito foi lixiviado das partículas sólidas para a fase aquosa das suspensões.

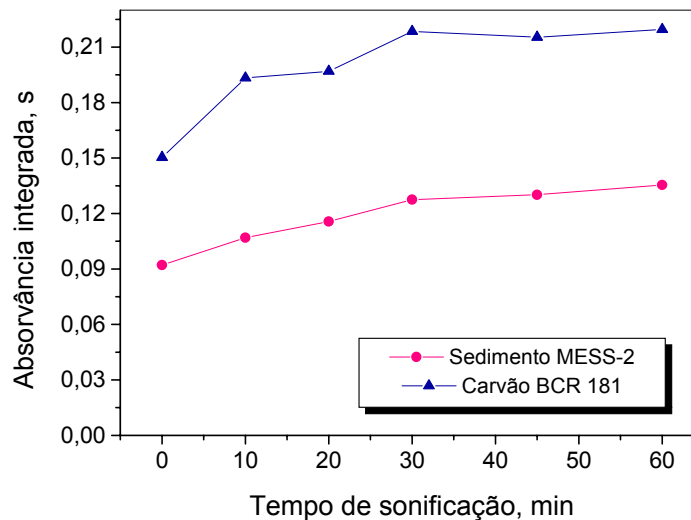
**Tabela 12** – Quantidade de SiO<sub>2</sub> ou Si e percentagem de recuperação de As lixiviado para a fase aquosa das suspensões dos materiais de referência de sedimento e de carvão.

	SiO <sub>2</sub> (%)	Recuperação (%)
<b>Sedimentos</b>		
SRM 1646a	29,08 ± 0,13 <sup>a</sup>	96
SRM 2704	40,0 ± 0,16 <sup>a</sup>	91
PACS-2	59 <sup>b</sup>	85
MESS-2	59,4 ± 2,3	96
HISS-1	93 <sup>b</sup>	59
<b>Carvões</b>		
BCR 181	-	91
BCR 180	-	94
SARM-20	17,66 ± 0,39	89
SARM-19	15,0 ± 0,12	100
1632b	1,4 <sup>a</sup>	93
1633b	23,02 ± 0,08 <sup>a</sup>	82

a) Quantidade de Si; b) valor informado, não certificado.

#### 4.1.3.3 – Efeito do tempo de sonificação

Como descrito anteriormente no item 3.3.2, as suspensões foram submetidas a um tratamento ultra-sônico após a mistura do sólido pulverizado com os ácidos, com o propósito de se obter uma extração mais efetiva do analito das partículas sólidas. O efeito do tempo de sonificação para os materiais de referência de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181 é mostrado pela Figura 12, onde se observa que o sinal de absorvância integrada aumenta com o aumento do tempo de sonificação para ambas as suspensões até 30 min. Para tempos de sonificação maiores, o sinal tende a se estabilizar. Desta forma, o tempo de tratamento de 30 minutos no banho ultra-sônico foi escolhido para ser usado no preparo das suspensões.



**Figura 12** – Efeito do tempo de tratamento ultra-sônico no sinal de absorvância integrada para o As nas suspensões de sedimento MESS-2 e de carvão BCR 181. Temperatura do banho ultra-sônico ( $\sim 30^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.1.4 – Parâmetros de Mérito e Aplicações Analíticas

Após a otimização dos parâmetros discutidos anteriormente e estabelecidas as condições de compromisso para as medidas, a acuracidade do método foi avaliada pela análise de 11 materiais de referência com valores certificados para o As, sendo 5 sedimentos, 5 carvões e 1 cinzas de carvão, usando uma curva de calibração convencional, obtida com padrões aquosos preparados em meio ácido semelhante ao das suspensões e também a técnica de calibração por adição para sedimentos e carvões, como será discutido a seguir. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para a determinação de As usando as duas curvas de calibração.

**Tabela 13** – Resultados analíticos obtidos para o As nos materiais de referência de sedimentos, carvões e cinzas usando a amostragem em suspensão com determinação por HG-GF AAS e Ir como modificador permanente no tubo de grafite. Tamanho de partícula  $\leq 50 \mu\text{m}$ . (n=3). Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Material de referência	Valor certificado	Calibração Aquosa		Calibração por adição	
		Encontrado	RSD (%)	Encontrado	RSD (%)
<b>Sedimentos</b>					
SRM 1646a	6,43 $\pm$ 0,21	4,03 $\pm$ 0,02	0,5	6,47 $\pm$ 0,02	0,3
SRM 2704	23,4 $\pm$ 0,8	17,4 $\pm$ 0,21	1,2	23,8 $\pm$ 0,84	3,5
PACS-2	26,2 $\pm$ 1,5	15,1 $\pm$ 0,05	0,3	24,2 $\pm$ 0,06	0,2
MESS-2	20,7 $\pm$ 0,8	19,2 $\pm$ 0,09	0,5	20,4 $\pm$ 0,04	0,2
HISS-1	0,801 $\pm$ 0,099	0,457 $\pm$ 0,003	0,7	0,58 $\pm$ 0,009	1,6
<b>Carvões</b>					
BCR 181	27,7 $\pm$ 1,2	26,5 $\pm$ 1,0	3,8	27,5 $\pm$ 0,31	1,1
BCR 180	4,23 $\pm$ 0,19	2,86 $\pm$ 0,09	3,1	4,08 $\pm$ 0,11	2,7
SARM-20 <sup>a</sup>	4,7 (4,6 - 6,0)	2,03 $\pm$ 0,02	0,98	5,42 $\pm$ 0,07	1,3
SARM-19 <sup>a</sup>	7,0 (6,0 - 8,0)	2,94 $\pm$ 0,01	0,34	7,78 $\pm$ 0,03	0,4
1632b	3,72 $\pm$ 0,09	1,85 $\pm$ 0,12	6,5	3,39 $\pm$ 0,06	1,8
<b>Cinzas</b>					
1633b	136,2 $\pm$ 2,6	98,0 $\pm$ 0,02	0,02	112,3 $\pm$ 0,09	0,08

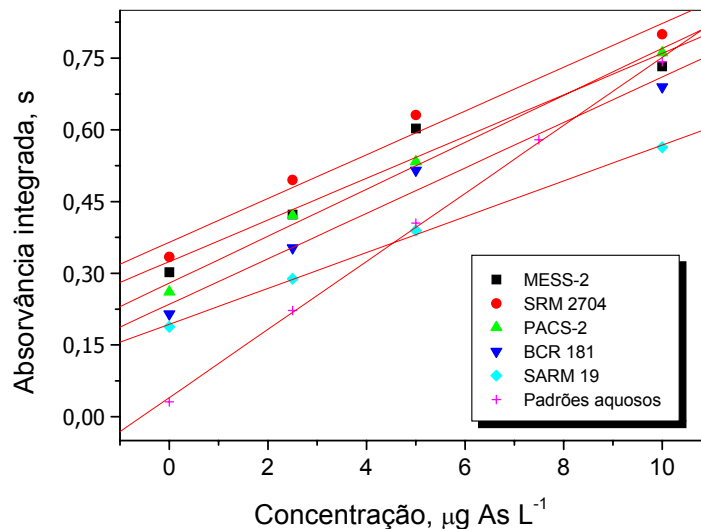
a) valor informado (limite de confiança de 95%)

De acordo com a tabela 9, a maioria dos resultados de concentração encontrados para As quando se utilizou a calibração convencional com padrões aquosos preparados nas mesmas condições de acidez das suspensões (5,0% v/v de água régia e 1,0% v/v de HF) foi significativamente menor que os valores certificados. Este fato demonstra que a produção da arsina é mais efetiva na solução aquosa do que na suspensão, provavelmente devido à retenção residual do As nas partículas sólidas. Para todas as outras amostras de sedimentos e

carvões, usando a calibração aquosa, as recuperações do analito foram menores do que a porcentagem de analito extraída para a fase aquosa, demonstrando que efeitos adicionais podem estar influenciando na recuperação do analito nestes materiais. É provável que estes efeitos sejam devidos à extração de outros concomitantes, como alguns metais de transição como Fe, Ni, Cu, que podem afetar a geração de hidreto da solução [137-138]. As recuperações obtidas com a técnica de calibração com padrões aquosos ficaram entre 57 e 93% para as amostras de sedimentos e entre 42 e 96% para as amostras de carvões, isto é, variaram de amostra para amostra.

Deste modo, optou-se em utilizar a técnica de calibração por adição. Nesta técnica, adições de quantidades conhecidas do analito são realizadas em uma amostra do material que está sendo analisado, contendo uma baixa concentração do analito de interesse.

O ideal seria construir uma curva de calibração por adição para cada material analisado de modo a obter o máximo de proximidade da matriz estudada. No entanto, o gasto de material de referência e de reagentes é alto e então se torna mais adequado construir uma curva de calibração para a análise de todos os materiais de sedimento e uma para os carvões. Na Figura 13 são apresentadas as curvas de calibração por adição de diversos materiais e também a curva de calibração com padrões aquosos.



**Figura 13** – Curvas de calibração por adição e de calibração com padrões aquosos obtidas para o As.

É interessante observar que as inclinações das curvas de calibração por adição são bastante diferentes quando comparadas com a da curva de calibração com padrões aquosos, comprovando o efeito provocado pela matriz de cada amostra.

Usando a técnica de calibração por adição, exceto para o sedimento HISS-1, de acordo com a Tabela 9, verifica-se que os resultados obtidos estão concordantes com os valores certificados. O teste *t* de Student (teste para erro sistemático), com um intervalo de confiança de 95%, não mostrou diferença significativa entre os valores certificados e os encontrados usando a técnica de calibração por adição. Os valores de RSD ficaram abaixo de 3,5%, indicando uma boa precisão do método desenvolvido para as análises das suspensões de sedimentos, carvões e cinzas.

Os limites de detecção foram calculados como sendo a razão de três vezes o desvio padrão ( $3\sigma$ ) de dez leituras consecutivas do branco da amostra e a inclinação da respectiva curva de calibração, sendo  $LOD = (3\sigma / a)$ . Para o cálculo do limite de detecção na amostra, foi considerada a massa de aproximadamente 50 mg usada para o preparo das suspensões, com um volume final de 50 mL. Os



parâmetros de mérito obtidos para as três curvas de calibração construídas foram obtidos no mesmo dia de medida e são apresentados pela Tabela 14.

**Tabela 14** – Parâmetros de mérito obtidos para a curva de calibração com padrões aquosos e para as curvas de calibração por adição usando os materiais de referência de sedimento SRM 1646a e de carvão SRM 1632b.

<b>Curvas</b>	<b>Intercepto (s)</b>	<b>Inclinação s (L <math>\mu\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
Padrões aquosos	0,08281	0,11840	0,9998	0,14
Adição (Sedimento 1646a)	0,0045	0,04745	0,9995	0,71
Adição (Carvão 1632b)	0,02248	0,06827	0,9971	0,54

É evidente que nos dados da Tabela 14, os valores de inclinação das curvas de adição são dependentes da matriz utilizada e muito menores que o valor da inclinação da curva de calibração com padrões aquosos, o que indica que esta curva pode não produzir resultados exatos. Entretanto, os valores de LOD são semelhantes para as amostras de sedimento e de carvão em pelo menos uma ordem de magnitude mais baixa do que as concentrações certificadas, exceto para o sedimento HISS-1 e para o carvão 1632b.

Provavelmente, os limites de detecção podem ser melhorados pelo uso de suspensões mais concentradas, maiores volumes de injeção de amostra e/ou múltiplas injeções de alíquotas da amostra para geração do vapor de arsina e coleta no tubo de grafite, que no entanto, não foram investigadas neste trabalho. Em todo o caso, deve-se levar em consideração que os valores de LOD para as curvas de calibração por adição são baseados nos desvios médios (sd) medidos para as amostras destes materiais sem adição e não para o branco da curva somente com os ácidos, o que inevitavelmente empobrece os limites de detecção. De qualquer modo, os valores de LOD encontrados são suficientes para o propósito deste trabalho.

O método desenvolvido para a determinação de As também foi aplicado para a análise de três amostras de sedimentos coletadas em três diferentes

localidades ao redor da Ilha de Santa Catarina, na região da Grande Florianópolis: Praia da Pinheira (Palhoça), Manguezal do Itacorubi e Praia de Sambaqui (Baía Norte). As concentrações medidas com a técnica proposta estão de acordo com os resultados obtidos anteriormente pela técnica de ICP-MS, usando as amostras preparadas após uma fusão alcalina, como mostra a Tabela 15. As amostras coletadas na costa litorânea (Praia da Pinheira) apresentaram concentrações de As mais baixas em comparação àquelas coletadas dentro da Baía Norte (Manguezal do Itacorubi e Sambaqui).

**Tabela 15** – Resultados obtidos para o As, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em amostras reais de sedimento coletados em localidades da Região da Grande Florianópolis, SC. (n=3)

Ponto de Coleta	Valor obtido por ICP-MS	Valor encontrado	RSD (%)
Itacorubi	$12,2 \pm 0,3$	$9,67 \pm 0,02$	0,20
Praia da Pinheira	$4,00 \pm 0,04$	$3,14 \pm 0,09$	2,9
Sambaqui	$8,0 \pm 0,5$	$6,54 \pm 0,13$	2,0

A composição química dos sedimentos marinhos usados neste trabalho é bastante variada, como se observa pela Tabela 16. Dessa maneira, melhores resultados poderiam ser obtidos se uma concentração maior de HF fosse utilizada. Possíveis perdas do analito podem também ter ocorrido no processo de preparação da amostra, o que pode justificar as diferenças no valor de concentração encontrado pelo método proposto neste trabalho.

**Tabela 16** – Composição das amostras determinadas pela técnica de fluorescência de raio X, resultados em % m/m.

<b>*Compostos</b>	<b>PNH</b>	<b>RBR</b>	<b>SBQ</b>	<b>PL</b>
SiO <sub>2</sub>	92,57	64,22	49,68	51,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	11,64	15,83	16,73
FeSO <sub>3</sub>	0,67	4,68	6,13	6,53
CaO	1,36	0,67	1,71	0,71
Na <sub>2</sub> O	0,52	3,22	5,15	4,51
K <sub>2</sub> O	0,48	2,25	2,48	2,35
MnO	0,03	0,07	0,19	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,41	1,15	0,76	0,98
MgO	< 0,20	1,79	2,58	2,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,21	0,26	0,25
perda ao fogo	2,37	10,11	15,25	13,94

PNH = Enseada da Pinheira; RBR = Ribeirão da Ilha; SBQ = Sambaqui e PL = Ponta do Lessa

## 5.1 – Determinação de Sn em amostras de sedimentos e carvões

### 5.1.1 – Modificação permanente no tubo de grafite para a coleta do hidreto de Sn

A atomização do Sn em superfícies de grafite é potencialmente impedida por interações com a superfície. Estudos do comportamento da atomização do Sn no forno de grafite revelaram uma baixa sensibilidade para este elemento. Isso foi atribuído ao fato de que o Sn interage com a superfície do grafite, diminuindo assim o sinal analítico [59]. Justifica-se assim, o desenvolvimento de um método para a determinação de Sn por HG-GF AAS, no qual o hidreto de Sn é retido no tubo tratado com um modificador permanente e atomizado pelo aumento da temperatura.

Tendo em vista as propriedades dos modificadores permanentes já citadas, foi investigado o desempenho de três modificadores, Ir, W e Th, aplicados para o tratamento da superfície do tubo de grafite na determinação de Sn por HG-GF AAS. O Ir e W são modificadores amplamente utilizados no recobrimento das superfícies dos tubos de grafite, no entanto, somente um relato foi encontrado, no qual Dos anjos et al. [36] usaram o Th como modificador permanente para a determinação de Sn por GF AAS em solução aquosa.

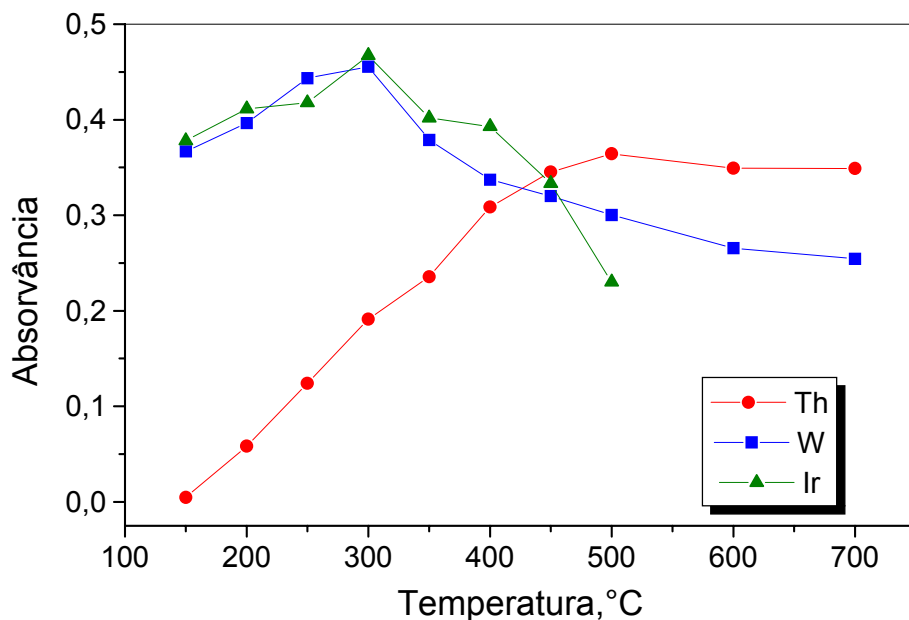
O Th é um elemento químico pertencente a série dos actínídeos no Grupo IIIB da tabela periódica, e possui a propriedade de formar carbeto com alto ponto de fusão ( $\text{ThC}_2=2625^\circ\text{C}$ ). Por este motivo, optou-se em testar o tório como um novo modificador permanente para a determinação de Sn por HG-GF AAS.

Na seqüência do trabalho, serão discutidas as otimizações de temperaturas de pré-aquecimento do tubo de grafite para a retenção dos vapores gerados e temperaturas de atomização, para os três modificadores escolhidos. Um tubo de grafite sem recobrimento também foi avaliado neste trabalho.

#### **5.1.1.1 – Otimização das temperaturas de pré-aquecimento e atomização**

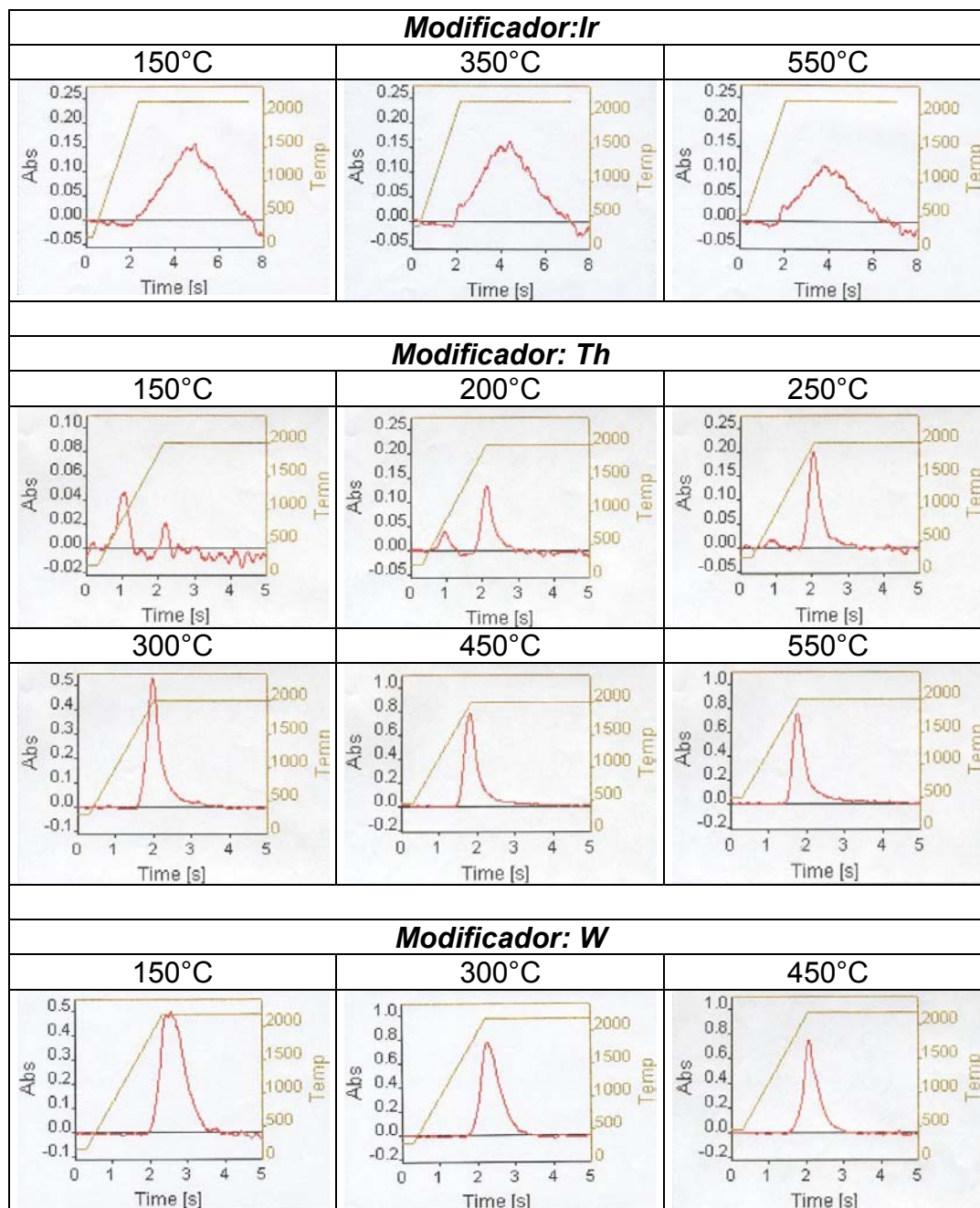
Os estudos de otimização da temperatura de pré-aquecimento do forno e atomização foram realizados a partir da leitura da absorvância de uma solução de  $10,0 \mu\text{g Sn L}^{-1}$  em meio de  $\text{HCl } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , para os três modificadores permanentes escolhidos.

A otimização da temperatura de pré-aquecimento do forno, define a melhor temperatura para a coleta dos vapores e é um parâmetro importante que pode afetar o curso das medidas se não for bem otimizado. Este estudo foi realizado com temperaturas fixas de atomização de Sn em  $2000^\circ\text{C}$ . Na Figura 14 estão apresentadas as curvas de pré-aquecimento obtidas para os diferentes modificadores permanentes na determinação de Sn.



**Figura 14** – Curvas de pré-aquecimento do forno de grafite para a determinação de Sn, usando Ir, Th e W como modificadores permanentes.

Como se observa pelas curvas apresentadas, tanto para Ir e W, a temperatura de pré-aquecimento de 300°C foi escolhida como sendo a mais adequada, enquanto que para o Th foi de 450°C. A temperatura de retenção do analito é característica para cada modificador. O uso de temperaturas de pré-aquecimento mais elevadas no forno de grafite, se torna bastante atrativo, uma vez que durante a etapa de retenção, pode se dizer que uma pirólise ocorre simultaneamente, aumentando a seletividade da técnica, pois os concomitantes que chegam ao atomizador e que seriam eliminados na etapa de pirólise, não são retidos no tubo de grafite (exceto os formadores de hidreto), assim a etapa de pirólise, pode ser opcional. Já no caso descrito anteriormente para o As, provavelmente se a temperatura de pré-aquecimento do tubo fosse maior, a etapa de pirólise poderia ser negligenciada, no entanto, esta possibilidade não foi investigada. A Figura 15 mostra os perfis dos sinais obtidos para o Sn nos diferentes modificadores permanentes estudados em função do aumento da temperatura do pré-aquecimento .

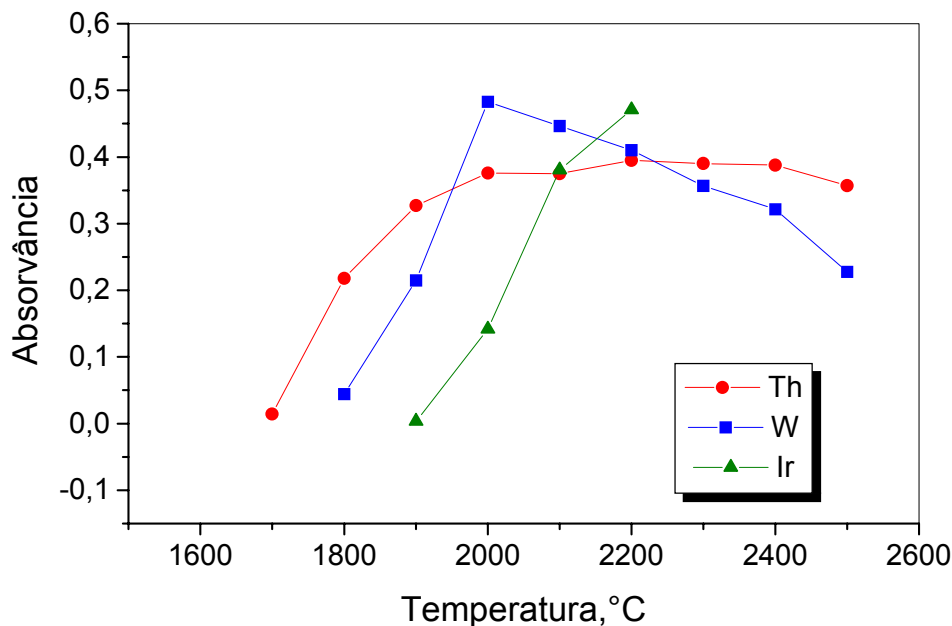


**Figura 15** – Perfis dos sinais de Sn em função das diferentes temperaturas de pré-aquecimento, usando Ir, Th e W como modificadores permanentes.

Os sinais analíticos de Sn observados, usando Ir como modificador permanente no tubo de grafite são bastante alargados, como mostra a Figura 15. Provavelmente uma interação intermetálica muito forte do analito com este modificador esteja ocorrendo, necessitando de maiores temperaturas de atomização, que será discutido posteriormente. Já para o W, os perfis dos sinais analíticos são diferentes, com picos mais finos e bem definidos. Um fato interessante foi observado usando o Th como modificador permanente. O aparecimento de dois picos foi observado nas baixas temperaturas de retenção. A partir da temperatura de 300°C, picos únicos bem definidos e bastante simétricos foram observados.

Provavelmente, nas baixas temperaturas de retenção para o Sn, a espécie de hidreto é preferencialmente retida no tubo, uma vez que é conhecido na literatura, que a atomização dos hidretos necessita de temperaturas na ordem de 900°C para os QTAs [20], por isso a rápida atomização na ordem de 1 s para o aparecimento do primeiro pico, uma vez que a atomização foi fixada em 2000°C. A medida que a temperatura de retenção é aumentada, o hidreto pode estar sendo decomposto e a espécie metálica de Sn passa a ser retido através de uma ligação intermetálica com o modificador Th, justificando o aparecimento do segundo pico em um tempo maior, de aproximadamente 2 s, uma vez que esta interação é mais efetiva, necessitando de maiores temperaturas de atomização num maior intervalo de tempo.

Mantendo-se a temperatura de pré-aquecimento em 300°C para Ir e W e 450°C para o Th, as temperaturas de atomização também foram otimizadas. A Figura 16 apresenta as curvas de atomização obtidas para o Sn utilizando os três modificadores estudados.

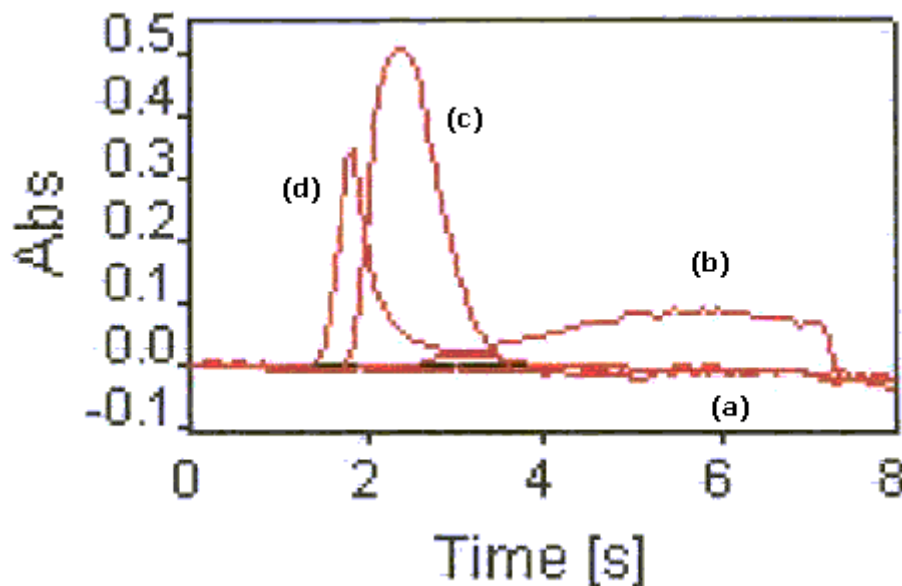


**Figura 16** – Curvas de atomização para o Sn usando Ir, Th e W como modificadores permanentes

Como se pode observar por esta figura, o sinal de absorvância aumenta com o aumento da temperatura de atomização até 2200°C, quando se utiliza Ir, não atingindo um patamar, o que reforça a elevada interação entre as espécies, necessitando de temperaturas muito altas para romper a ligação intermetálica entre o Sn e o Ir, com a finalidade de estreitar o pico do sinal transiente. No entanto, como o ponto de fusão do Ir é de 2447°C, é recomendável trabalhar com temperaturas de no máximo 2300°C, pois acima desta pode ser que o modificador permanente presente na superfície do tubo de grafite seja perdido por volatilização e diminua a vida útil do recobrimento. Tanto para o W como para o Th, foi possível obter ótimas temperaturas de atomização já a 2000°C, o que pode fornecer uma vida útil do tubo de grafite maior do que se utilizasse o Ir como modificador permanente.

A Figura 17 apresenta os perfis obtidos para os sinais de Sn, com uma solução de 10,0  $\mu\text{g Sn L}^{-1}$  em meio de HCl 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , usando tubo de grafite com ou sem recobrimento de modificadores permanentes.

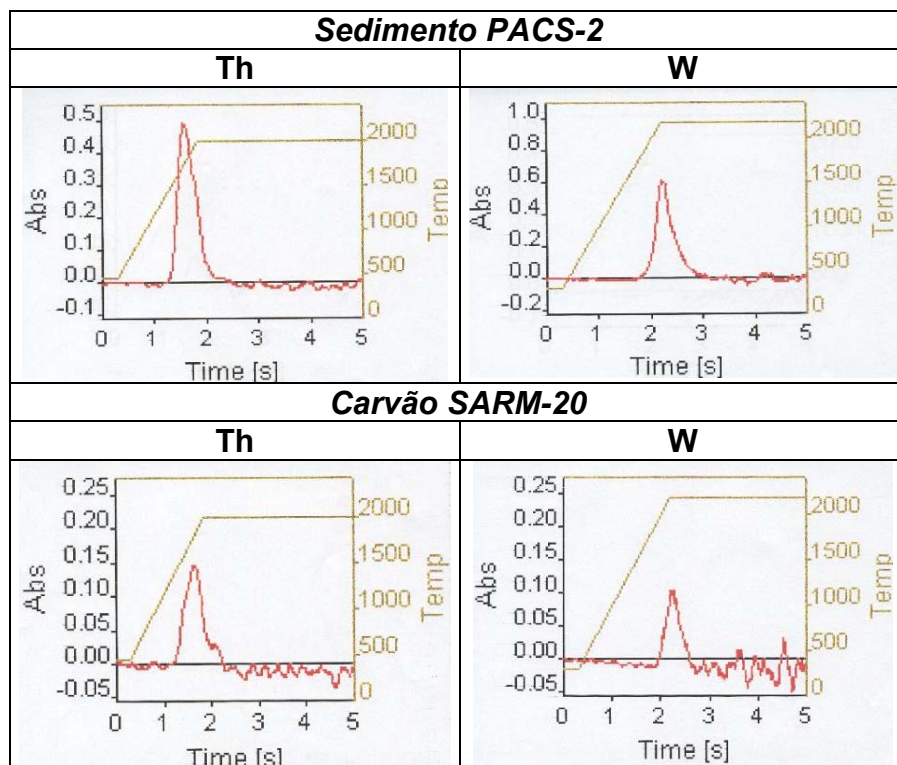




**Figura 17** – Sinais analíticos para o Sn. (a) tubo de grafite sem recobrimento, (b) Ir, (c) W e (d) Th como modificador permanente.

Assim, diante das temperaturas otimizadas, os programas de temperatura e tempo do forno de grafite mostrados na Tabela 6 foram utilizados nas determinações de Sn em amostras de sedimentos e carvões. Ao analisar o comportamento dos três modificadores permanentes utilizados, na Figura 17, optou-se em dar continuidade aos estudos utilizando somente o W e o Th. Da mesma maneira realizada para o As, foram conduzidos alguns testes para verificar se ocorria a retenção do hidreto na superfície de um tubo de grafite sem recobrimento. Como se observa na curva (a) da figura, não foi observado sinal analítico para o Sn nesta condição, o que reforça a importância do emprego do modificador permanente apropriado para o analito que se deseja determinar, reduzindo a possibilidade de interação dos hidretos diretamente com o tubo de grafite.

A eficiência de retenção no tubo do hidreto gerado foi avaliada pela leitura das suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20. A Figura 18 mostra os perfis de absorção obtidos para estas suspensões, usando tubos de grafite recobertos com Th e W.



**Figura 18** – Perfis de absorção para o Sn nas suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th ou W como modificador permanente.

Como se observa, picos simétricos, estreitos e definidos foram obtidos para todas as suspensões, com um tempo de integração na ordem de apenas 3 s.

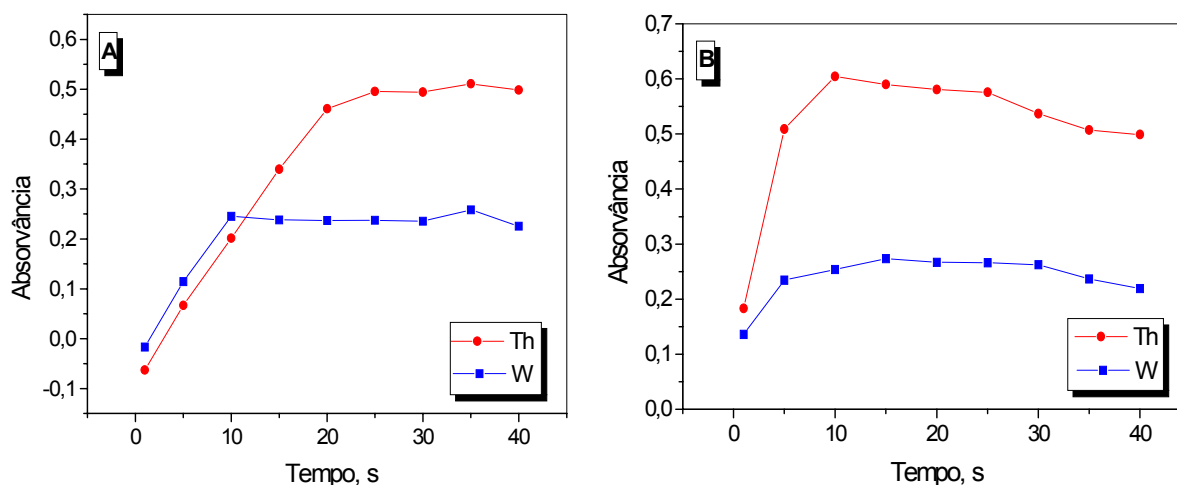
Aproximadamente 210 ciclos de atomização foram realizados, utilizando o tubo de grafite recoberto com Th sem nenhuma perda do sinal analítico. O mesmo tubo foi novamente recoberto e mais 196 ciclos foram realizados. Já para o W, 240 ciclos de atomização foram realizados com apenas um recobrimento do tubo. O segundo recobrimento propiciou a execução de mais 185 ciclos, sem perda do sinal analítico. Vale ressaltar, que este procedimento analítico torna a metodologia mais barata, pois o recobrimento do tubo além de viabilizar as determinações, também tem o caráter de proteção do tubo, ou seja, o recobrimento pode até ser perdido, mas o tubo pode ser regenerado.

## 5.1.2 – Otimização do sistema de geração química de vapor

### 5.1.2.1 – Efeito do tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás

Nas determinações de Sn com o sistema proposto, realizou-se a otimização dos parâmetros do sistema de geração química de vapor como tempo de ação da bomba peristáltica, tempo de reação e vazão do gás argônio, comparando-se os resultados obtidos para os dois modificadores permanentes em estudo: Th e W. Os estudos foram realizados utilizando uma solução aquosa de  $10,0 \mu\text{g Sn L}^{-1}$ , em meio de HCl 1,0% v/v, com um volume de injeção de 2 mL. Por causa da coleta do vapor no tubo, as interferências cinéticas são evitadas, e dessa maneira, a altura de pico, mas sensível pode ser usada no lugar da área como medida do sinal analítico, sendo esta mais uma das vantagens da HG-GFAAS.

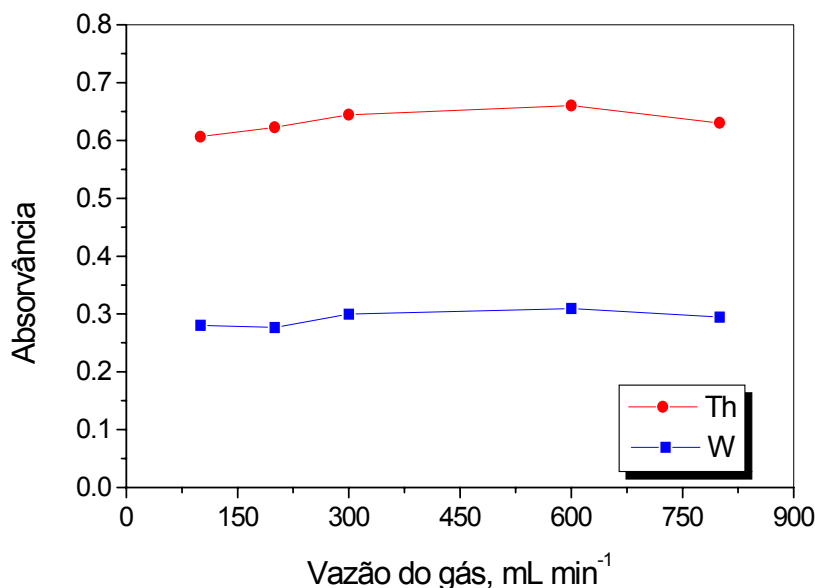
A Figura 19 apresenta os resultados das otimizações dos parâmetros do sistema de geração química de vapor para estes dois modificadores permanentes.



**Figura 19** – (A) Efeito do tempo de ação da bomba peristáltica e do (B) tempo de reação do sistema de geração química de vapor para a determinação de Sn.

De acordo com esta figura, para os estudos realizados usando o Th como modificador permanente, observa-se que partir de 20 s de tempo de ação da bomba peristáltica, o sinal tende a se estabilizar. Da mesma maneira, a partir de 25 s de reação o sinal permanece constante, sendo que para tempos maiores, todo o borohidreto já foi consumido e o analito foi convertido para sua forma de hidreto, não havendo mais quantidade suficiente para reagir com o agente redutor, levando a uma diminuição no sinal analítico. Usando o W como modificador permanente no tubo de grafite, o tempo de 20 s foi o escolhido tanto para a ação da bomba peristáltica, assim como para o tempo de reação na geração do hidreto de Sn.

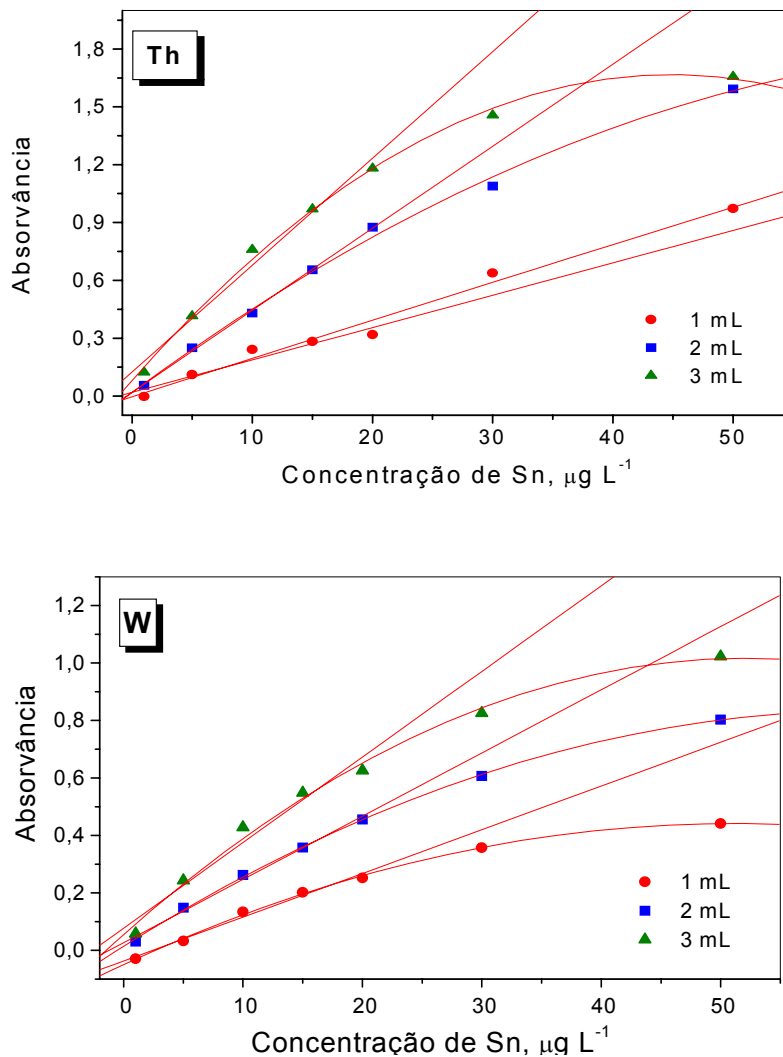
A vazão do gás carreador dos vapores de hidreto formados no sistema de geração química de vapor foi otimizada para cada modificador estudado, como mostra a Figura 20. Como se observa, a melhor vazão para as medidas com Th ou W como modificadores permanentes foi de 300 mL min<sup>-1</sup>, sendo esta escolhida como compromisso nas demais determinações.



**Figura 20** – Efeito da vazão de argônio como gás carreador na determinação de Sn, usando Th ou W como modificadores permanentes.

### 5.1.2.2 – Efeito do volume de injeção e faixa linear de calibração

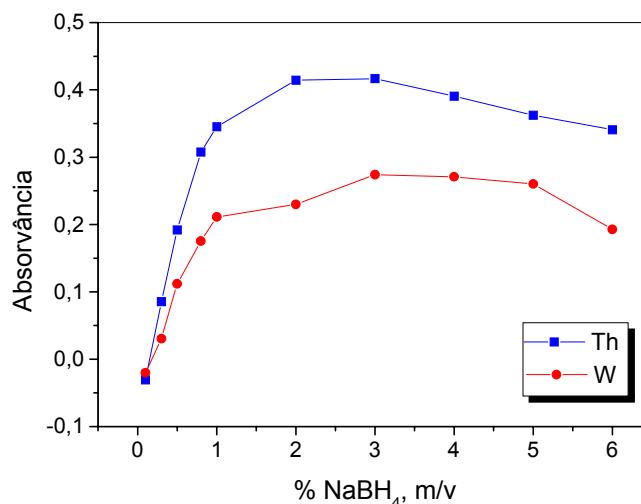
A melhor faixa de calibração para o sistema utilizado bem como o volume de injeção de solução de calibração ou de amostra foram investigados para cada modificador permanente, de modo a se obter uma maior sensibilidade do método proposto. Curvas de calibração com concentrações de Sn variando entre 1,0 - 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram construídas, onde volumes de injeção entre 1 mL e 3 mL foram usados. Como se observa pelas curvas de calibração apresentadas pela Figura 21, a faixa linear de calibração do Sn para ambos modificadores utilizados foi de 0 - 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Da mesma maneira citada anteriormente para o As, foi observado que na medida em que o volume de injeção aumentava, a inclinação da curva melhorava significativamente. No entanto, para concentrações acima de 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a linearidade da curva diminui com volumes acima de 2 mL. Assim, o volume de injeção de solução de calibração e amostra igual a 2 mL, para ambos modificadores, foi escolhido como sendo adequado para a determinação de Sn pelo método proposto.



**Figura 21** – Efeito do volume de injeção de solução de calibração na faixa linear de calibração para a determinação de Sn. Tório: 1 mL ( $Y = 0,01966 X$ ;  $R = 0,9919$ ), 2 mL ( $Y = 0,04255 X$ ;  $R = 0,9993$ ) e 3 mL ( $Y = 0,05543 X$ ;  $R = 0,9910$ ), Tungstênio: 1 mL ( $Y = 0,01522 X$ ;  $R = 0,9925$ ), 2 mL ( $Y = 0,02201 X$ ;  $R = 0,9963$ ) e 3 mL ( $Y = 0,03498 X$ ;  $R = 0,9908$ ).

### 5.1.2.3 – Efeito da concentração de $\text{NaBH}_4$ na solução de calibração e na suspensão

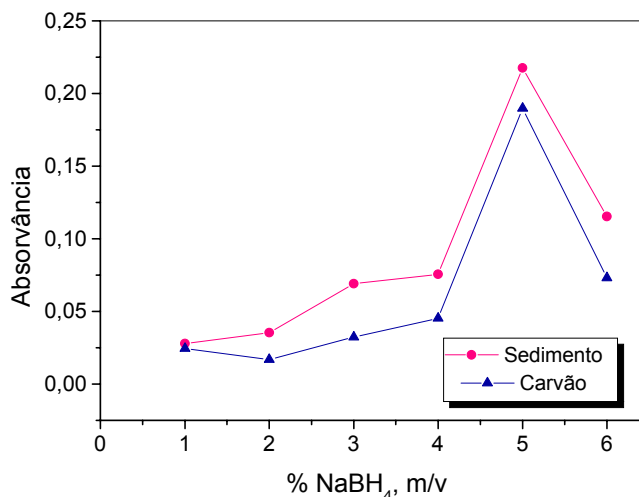
O efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  na determinação de Sn foi avaliado nas soluções de calibração e nas suspensões de sedimento e carvão. Primeiramente, para realizar as otimizações dos parâmetros do sistema de geração química de vapor, fez-se o estudo da concentração do agente redutor com soluções de calibração. A Figura 22 apresenta este estudo, para o qual uma solução aquosa de  $10,0 \mu\text{g Sn L}^{-1}$  em meio de  $\text{HCl } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizada, com um volume de injeção de 2 mL. Como se observa, a concentração de 3,0% m/v de  $\text{NaBH}_4$  em meio de 1,0% de  $\text{NaOH}$  m/v, mostrou-se como sendo a mais adequada para os estudos de otimização, considerando que a partir desta, o sinal começa a diminuir, para ambos modificadores.



**Figura 22** – Efeito da concentração de  $\text{NaBH}_4$  em 1,0% m/v de  $\text{NaOH}$  empregado nas otimizações do sistema de geração química de vapor para as determinações de Sn em solução aquosa de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em meio de  $\text{HCl } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para o estudo diretamente nas suspensões, preparou-se uma suspensão de sedimento PACS-2 (em meio de  $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e uma de carvão SARM-20 ( $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{HF } 2,0\% \text{ v/v}$ ), sendo que as condições de acidez usadas foram

otimizadas para cada material, como será descrito posteriormente. O modificador permanente utilizado neste estudo foi o W e o volume de injeção de amostra foi de 2 mL. Os resultados para este estudo estão apresentados na Figura 23.



**Figura 23** – Efeito da concentração de NaBH<sub>4</sub> em 1,0% m/v de NaOH nas suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20.

De acordo com a Figura 23, o comportamento da variação da concentração do agente redutor para as suspensões não é semelhante ao da solução aquosa. No entanto, as suspensões encontram-se em um ambiente mais ácido do que as soluções de calibração do estudo anterior (Figura 22), logo, uma maior concentração de agente redutor pode ser requerida.

Como se observa, a concentração de 5% m/v de NaBH<sub>4</sub> fornece o máximo sinal de absorvância para as suspensões de sedimento e carvão, sendo que, nas concentrações mais baixas há uma falta de reagente e a reação não é completa, uma vez que nem todo analito é convertido para a forma de vapor e outras espécies presentes também podem consumir o reagente redutor. Já para altas concentrações do reagente redutor, há uma diminuição do sinal, uma vez que o método de amostragem em suspensão proposto não fornece uma completa mineralização da amostra e todos os concomitantes também estão presentes



durante a etapa reacional e, certamente, propicia a redução de outras espécies metálicas que podem reter o Sn na fase líquida.

Dessa maneira é desejável obter uma rápida conversão do Sn para forma de vapor antes da redução dessas espécies. Neste caso, a concentração de 5% m/v de NaBH<sub>4</sub> foi escolhida para os estudos subseqüentes.

### **5.1.3 – Otimização para o preparo das suspensões**

#### **5.1.3.1 – Efeito da concentração dos ácidos**

Os estudos de otimização para o preparo das suspensões foram realizados pela comparação dos sinais analíticos obtidos para os materiais de referência de sedimento PACS-2 (Sn =  $19,8 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e de carvão SARM-20 ( $4,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Inicialmente, algumas misturas de ácidos foram avaliadas no preparo das suspensões de sedimento e de carvão para a determinação de Sn, como mostra a Tabela 17. Para este estudo, as suspensões foram preparadas, misturando-se aproximadamente 50 mg da amostra com quantidades variadas de ácidos, calculadas para um volume final de 15 mL, submetendo-se ao tratamento ultrassônico e permanecendo em repouso por 24 h. Após esse procedimento, as suspensões foram avolumadas com água desionizada e então realizadas as medidas.

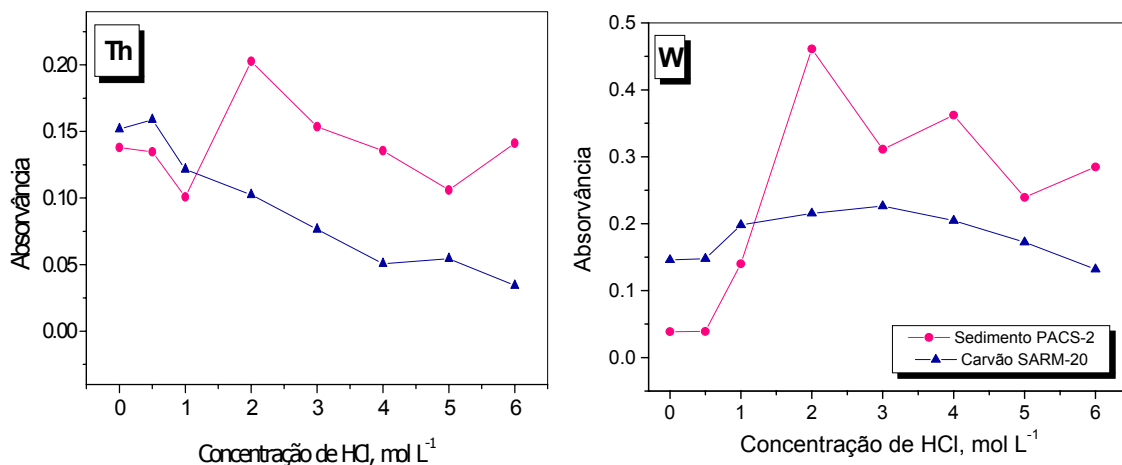
**Tabela 17** – Misturas de ácidos avaliadas para o preparo das suspensões de sedimento e de carvão.

<b>Misturas de ácidos</b>
HCl 6,0 mol L <sup>-1</sup> + 1% v/v de HF
HCl 2,0 mol L <sup>-1</sup> + 1% v/v de HF
HNO <sub>3</sub> 4,5 mol L <sup>-1</sup> + 1% v/v de HF
5% v/v de HCl: HNO <sub>3</sub> + 1% v/v de HF

Em todos os casos, foi possível obter sinal analítico para o Sn, demonstrando assim que este elemento se encontra na forma química estável Sn<sup>+4</sup>, a qual exibe uma alta sensibilidade [20] fornecendo sinais analíticos apreciáveis nas amostras de sedimento e de carvão. As suspensões preparadas com concentrações de ácidos acima de 4,5 mol L<sup>-1</sup> produziram um excesso de vapor ao reagir com o NaBH<sub>4</sub> que dificultou as medidas e também danificou a ponteira de transferência de titânio, pois o HF foi transportado na linha pelo vapor. A mistura de água régia mais HF forneceu sinal analítico estável, no entanto, optou-se em preparar as suspensões usando a mistura de ácidos somente com 2 mol L<sup>-1</sup> HCl e 1 % v/v HF, pois além da simplicidade, obteve-se excelentes sinais com esta mistura ácida, sem problemas no transporte de vapor no sistema.

Como já citado anteriormente, a concentração de ácidos nas suspensões pode influenciar a precisão e a extração do analito para a fase aquosa. Desta forma, fez-se o estudo para verificar as concentrações de HCl e de HF ideais para o preparo das suspensões de sedimento e de carvão, usando Th ou W como modificador permanente.

Mantendo-se a concentração de HF em 1,0% v/v, o efeito do aumento da concentração de HCl no sinal de absorvância das suspensões de sedimento e de carvão é apresentado na Figura 24.



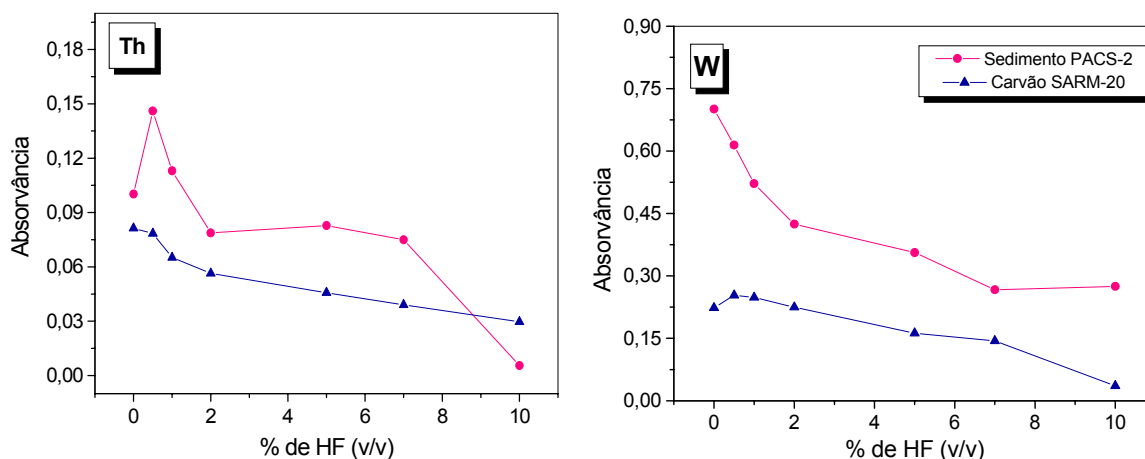
**Figura 24** – Efeito da concentração de HCl nas determinações de Sn em suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th ou W como modificadores permanentes.

Usando Th ou W como modificador permanente, se observa pelos sinais de absorvância na Figura, que a melhor condição foi em torno de 2 mol L<sup>-1</sup> e somente para o carvão usando a modificação com o Th, a melhor condição foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Assim a concentração de compromisso foi de 2 mol L<sup>-1</sup> de HCl.

Logo, para avaliar o efeito da concentração de HF nas suspensões, manteve-se a concentração de HCl em 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Como se pode observar pela Figura 25, para ambos modificadores e amostras, o sinal de absorvância diminui a medida em que se aumenta a quantidade de HF nas suspensões. Um fato interessante observado foi que os sinais de absorvância em algumas suspensões de sedimento e de carvão preparadas somente com o HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> foram maiores que aquelas em que se adicionou o HF, o que leva a concluir que este ácido, apesar de solubilizar parcialmente os silicatos nas partículas da suspensão, interfere na atomização do analito. Certamente os vapores de HF também chegam ao tubo de grafite e pode influenciar de alguma forma o mecanismo de atomização e diminuir a sensibilidade.

Desse modo, a partir dos resultados obtidos no estudo de concentração dos ácidos, optou-se em utilizar o HCl a 2,0 mol L<sup>-1</sup> como meio de preparo das

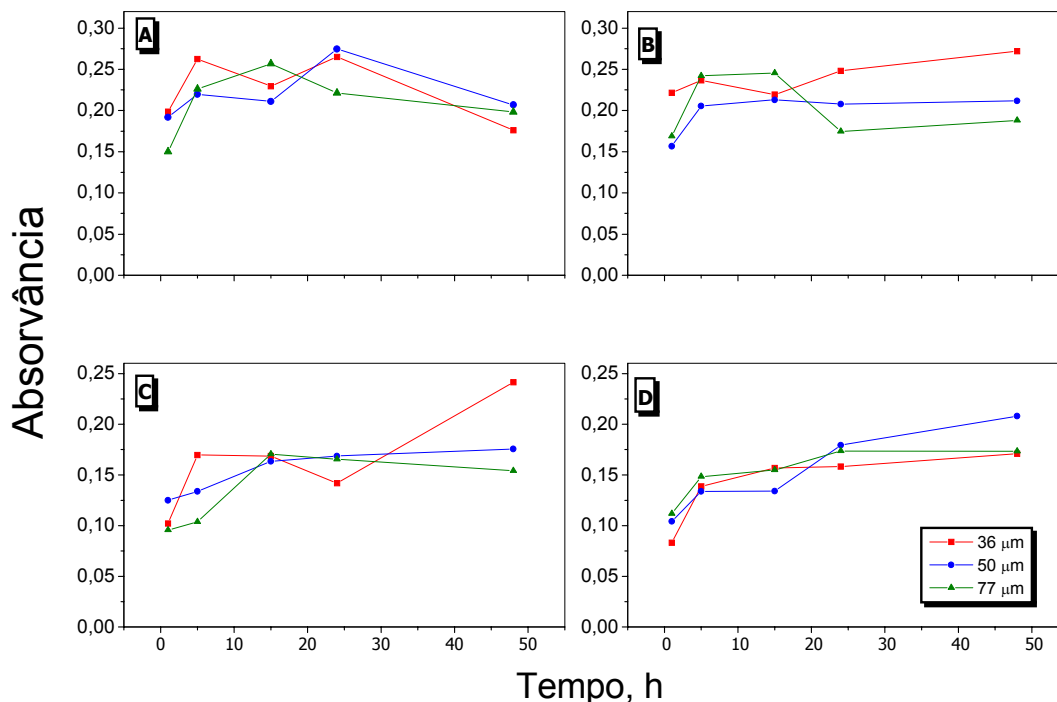
suspensões de sedimento e para as de carvão, adicionou-se mais 1,0% v/v de HF, garantindo desta forma uma maior extração do analito das partículas sólidas para a fase aquosa. Para as otimizações realizadas até aqui, a percentagem de extração do analito nas condições escolhidas, tanto para as suspensões de sedimento como para as de carvão, foram em torno de 85% e 50%, respectivamente.



**Figura 25** – Efeito da concentração de HF nas determinações de Sn nas suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th ou W como modificadores permanentes.

### 5.1.3.2 – Efeito do tamanho das partículas e tempo de repouso das suspensões

Três tamanhos de partículas ( $\leq 36$ ,  $\leq 50$  e  $\leq 77$   $\mu\text{m}$ ) de amostra de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20 foram avaliados para a escolha do melhor tamanho de partícula em diferentes tempos de repouso das suspensões. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 26. A fase aquosa das suspensões obtida a partir da centrifugação da suspensão inicial também foi medida.



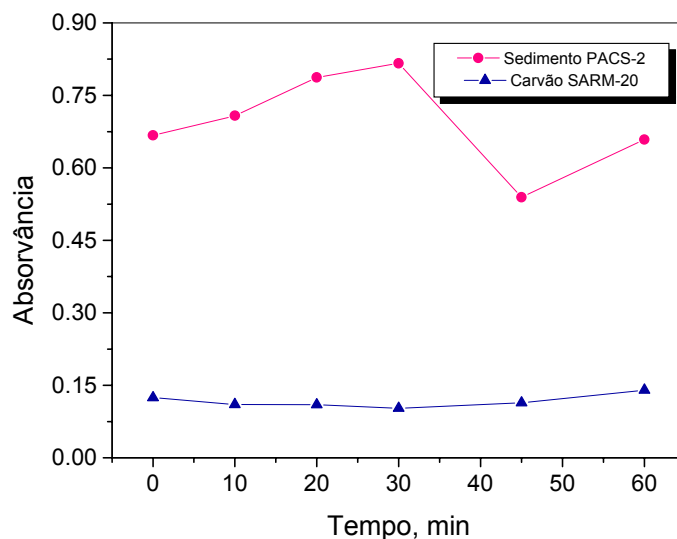
**Figura 26** – Efeito do tamanho de partícula e do tempo de repouso das suspensões para as determinações de Sn. (A) Suspensão de sedimento PACS-2; (B) fase aquosa da suspensão de sedimento; (C) Suspensão de carvão SARM-20; (D) fase aquosa da suspensão de carvão.

De acordo com as Figuras 26A e 26C para tamanhos de partícula  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ , observa-se que o sinal tende a se estabilizar a partir de 24 h de repouso das suspensões. Entretanto, para os outros tamanhos de partícula estudados, uma instabilidade no sinal foi observada na medida em que o tempo de repouso aumentou. O sinal de absorvância obtido para as suspensões de sedimento e de carvão com tamanho de partícula  $\leq 36$   $\mu\text{m}$  foi instável, sendo que na fase líquida, uma melhor estabilidade foi alcançada (Figuras 26B e 26D). Da mesma maneira citada para o As, este comportamento pode ser explicado pelo fato de que no caso de pequenas partículas, mais interferentes podem estar sendo extraídos para a fase aquosa, causando a oscilação do sinal. Para tamanhos de partícula  $\leq 77$   $\mu\text{m}$ , um comportamento semelhante foi observado. Por razões práticas como a

facilidade de moagem, o tamanho de partícula  $\leq 50 \mu\text{m}$  e o tempo de repouso de 24 h foram adotados para o preparo das suspensões.

### 5.1.3.3 – Efeito do tempo de sonificação

O efeito do tempo de sonificação para os materiais de referência de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20 é mostrado pela Figura 27. Este estudo foi realizado usando Th como modificador permanente. Como se observa, o sinal de absorvância para a suspensão de sedimento diminui a partir de 30 min de sonificação, possivelmente outros concomitantes podem estar sendo extraídos e interferem na determinação do Sn. Já para a suspensão de carvão, o sinal permanece estável a medida em que se aumenta o tempo de tratamento ultra-sônico. Desta forma, o tempo de 30 min no banho ultra-sônico foi escolhido como sendo o mais adequado a ser usado no preparo das suspensões de sedimentos e de carvões.



**Figura 27** – Efeito do tempo de tratamento ultra-sônico no sinal de absorvância para o Sn nas suspensões de sedimento PACS-2 e de carvão SARM-20, usando Th como modificador permanente. Temperatura do banho ultra-sônico  $\sim 25^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1.4 – Parâmetros de mérito e aplicações analíticas

A exatidão e precisão do método proposto para a determinação de Sn foi avaliada pela análise de 8 materiais de referência certificados, sendo 5 sedimentos e 3 carvões. Dois procedimentos de calibração com padrões aquosos foram aplicados. No primeiro, a curva de calibração foi preparada em meio de HCl 0,12 mol L<sup>-1</sup> (condição ácida das soluções utilizadas para as otimizações do sistema de geração química de vapor) e no segundo, em meio de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> (condição de acidez das suspensões). O objetivo de construir estas duas curvas de calibração em meios ácidos diferentes foi de mostrar a dependência da sensibilidade em função da acidez presente na amostra. A Tabela 18 mostra os parâmetros de mérito obtidos para estas duas curvas de calibração, utilizando Th ou W como modificador permanente no tubo de grafite.

**Tabela 18** – Parâmetros de mérito obtidos nas curvas de calibração com o meio de HCl 0,12 ou 2,0 mol L<sup>-1</sup>.

Meio ácido	Sinal analítico	Th			W		
		Inclinação (L µg <sup>-1</sup> )	R	LOD (µg g <sup>-1</sup> )	Inclinação (L µg <sup>-1</sup> )	R	LOD (µg g <sup>-1</sup> )
HCl 0,12 M	Área	0,03277	0,9989	0,05	0,02725	0,9969	0,30
	Altura	0,06265	0,9991	0,03	0,06197	0,9992	0,12
HCl 2,0 M	Área	0,01078	0,9991	0,06	0,01296	0,9944	0,63
	Altura	0,02236	0,9996	0,03	0,02660	0,9994	0,30

Os valores dos LODs apresentados pela Tabela 18 foram calculados a partir da razão de três vezes o desvio padrão ( $3\sigma$ ) de dez leituras consecutivas do branco e dividido pela inclinação da curva de calibração ( $a$ ), onde  $LOD = (3\sigma / a)$ . Como se observam, os valores de LOD calculados para as amostras, usando área como medida do sinal, foram relativamente menores quando comparados aos valores calculados usando a altura do pico. Logo, optou-se em usar somente a

altura de pico como medida do sinal analítico para o Sn em função das baixas concentrações de Sn encontradas nas amostras de carvões que se pretendiam analisar. Além disso, uma melhor sensibilidade e melhores LODs foram encontrados para o Sn quando as análises foram realizadas na presença de Th no tubo de grafite, apresentando melhor estabilidade dos sinais, o que reforça a eficiência deste elemento formador de carbeto como um novo modificador permanente para determinação de Sn por HG-GF AAS. Para ambas as curvas foi possível obter coeficientes de correlação maiores que 0,9944 na faixa linear de calibração estudada (1,0 – 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Desta forma, foram realizadas as análises dos 8 materiais de referência certificadas, preparadas na forma de suspensão propostas, utilizando as duas curvas de calibração para ambos modificadores permanentes no tubo de grafite e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 19.



**Tabela 19** – Resultados obtidos de concentração de Sn nas suspensões dos materiais de referência de sedimento e de carvão, usando curvas de calibração em meio de HCl 0,12 e 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Valores em µg g<sup>-1</sup>. (A) Modificador Th e (B) Modificador W.

**(A) Modificador Th**

Amostras	Certificado	HCl 0,12 M		HCl 2,0 M	
		Encontrado	% RSD	Encontrado	% RSD
<b>Sedimentos</b>					
PACS-2	19,8 ± 2,5	7,09 ± 1,02	14,4	19,9 ± 0,9	4,5
RS-3	13,00 ± 0,70	4,12 ± 0,26	6,3	13,19 ± 0,74	5,6
SRM 2704	9,5 <sup>a</sup>	2,38 ± 0,25	10,5	9,89 ± 0,96	9,7
SRM 1646a	1 <sup>a</sup>	0,31 ± 0,01	3,2	1,39 ± 0,02	1,4
HISS-1	0,11 <sup>a</sup>	0,06 ± 0,02	33,3	0,20 ± 0,03	15,0
<b>Carvões</b>					
SARM-18	1 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,01	9,1	0,58 ± 0,003	0,5
SARM-19	3 <sup>a</sup>	0,42 ± 0,02	4,8	1,69 ± 0,05	2,9
SARM-20	4 <sup>a</sup>	0,52 ± 0,07	13,5	1,85 ± 0,26	14,0

**(B) Modificador: W**

Amostras	Certificado	HCl 0,12 M		HCl 2,0 M	
		Encontrado	% RSD	Encontrado	% RSD
<b>Sedimentos</b>					
PACS-2	19,8 ± 2,5	8,74 ± 0,26	2,9	21,06 ± 0,61	2,9
RS-3	13,00 ± 0,70	6,03 ± 0,49	8,1	14,73 ± 1,14	7,7
SRM 2704	9,5 <sup>a</sup>	4,13 ± 0,34	8,2	9,5 ± 0,6	6,3
SRM 1646a	1 <sup>a</sup>	0,44 ± 0,03	6,8	1,11 ± 0,05	4,5
HISS-1	0,11 <sup>a</sup>	0,04 ± 0,01	25,0	0,12 ± 0,01	8,3
<b>Carvões</b>					
SARM-18	1 <sup>a</sup>	0,04 ± 0,01	25,0	0,16 ± 0,01	6,2
SARM-19	3 <sup>a</sup>	0,29 ± 0,03	10,3	0,81 ± 0,12	14,8
SARM-20	4 <sup>a</sup>	0,36 ± 0,01	2,8	1,05 ± 0,03	2,9

a) valor informado (95% de limite de confiança)

Como se observa, a maioria dos resultados de concentrações encontrados para Sn, utilizando-se a curva de calibração com padrões aquosos preparados em meio de HCl 0,12 mol L<sup>-1</sup>, foram significativamente menores que os valores certificados, em ambos modificadores, o que ressalta a importância de reproduzir o meio ácido empregado para o preparo das suspensões na curva de calibração. Os valores de RSD variaram entre 3,2 e 16,6% para as medidas com Th e 2,5 a 25,0% para as com W. Já quando se utilizou a curva de calibração em meio semelhante ao das suspensões, ou seja, em HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>, resultados concordantes com os valores certificados foram obtidos para todas as amostras de sedimentos, em ambos modificadores.

Os valores de concentração de Sn encontrados nas suspensões dos carvões ficaram abaixo dos valores informados. Os valores de RSD encontrados variaram de 0,5 a 15,0% para as medidas com Th e de 0,1 a 8,3% para W, demonstrando uma melhor precisão dos resultados quando se utilizou este modificador permanente. Deste modo, os valores informados para o Sn nas amostras de carvões não puderam ser recuperados pelo método proposto empregando este modo de calibração. Logo, optou-se em utilizar a técnica de calibração por adição nestas amostras, verificando assim, se há presença do efeito da matriz que possa afetar as determinações de Sn.

A calibração por adição foi realizada pela adição de quantidades conhecidas do analito em cinco alíquotas de uma suspensão de carvão SARM-18 preparada com aproximadamente 100 mg de amostra em meio de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 % v/v de HF e usando uma solução saturada de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> em HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> como diluente. O uso do ácido bórico foi recomendado por Welz [20] e tem a finalidade de melhorar a estabilização do Sn em solução.

A fim de realizar uma comparação melhor do efeito da matriz nos resultados, as determinações foram novamente realizadas com a curva de calibração com padrões aquosos em meio ácido semelhante ao utilizado na curva de adição e preparo das suspensões de carvões. Ressalta-se aqui, que essas determinações foram realizadas no mesmo dia e com as mesmas suspensões, empregando os mesmos tubos tratados com os seus respectivos modificadores,

nas respectivas condições do sistema de geração química de vapor. Os parâmetros de mérito obtidos para este estudo são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20** – Parâmetros de mérito obtidos para a curva de calibração aquosa e de adição para a determinação de Sn nas amostras de carvão.

Calibração	Th			W		
	Inclinação (L $\mu\text{g}^{-1}$ )	R	LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Inclinação (L $\mu\text{g}^{-1}$ )	R	LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<b>Aquosa</b>	0,02274	0,9997	0,02	0,02872	0,9942	0,02
<b>Por adição</b>	0,00676	0,9989	0,09	0,02082	0,9956	0,03

De maneira geral, os LODs obtidos usando a curva de calibração por adição são maiores quando comparados aos da curva com padrões aquosos, confirmando a presença do efeito de matriz, pois as inclinações apresentaram diferenças significativas. Dessa forma, a calibração com padrões aquosos não produzem resultados exatos para o Sn, sendo necessário então realizar a calibração na presença da matriz da amostra que se pretende analisar, de modo a melhorar a exatidão dos resultados nas amostras de carvões. Os resultados obtidos de concentração de Sn nas suspensões de carvão usando os dois modos de calibração são apresentados pela Tabela 21.

**Tabela 21** – Resultados obtidos para concentração de Sn nas suspensões de carvão usando a calibração por adição e a calibração com padrões aquosos. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

<b>Modificador: Th</b>		<b>Calibração aquosa</b>		<b>Calibração por adição</b>	
<b>Material de referência</b>	<b>Valor informado</b>	<b>Encontrado</b>	<b>RSD, %</b>	<b>Encontrado</b>	<b>RSD, %</b>
SARM-18	1	$0,13 \pm 0,03$	23	$0,93 \pm 0,04$	4,3
SARM-19	3	$0,60 \pm 0,04$	6,7	$2,38 \pm 0,15$	6,3
SARM-20	4	$0,99 \pm 0,29$	29,3	$3,75 \pm 0,23$	6,1

<b>Modificador: W</b>					
<b>Material de referência</b>	<b>Valor informado</b>	<b>Encontrado</b>	<b>RSD, %</b>	<b>Encontrado</b>	<b>RSD, %</b>
SARM-18	1	$0,60 \pm 0,02$	3,3	$0,81 \pm 0,02$	2,4
SARM-19	3	$2,2 \pm 0,12$	5,4	$2,83 \pm 0,06$	2,1
SARM-20	4	$2,54 \pm 0,05$	1,9	$3,91 \pm 0,03$	0,7

Como esperado, os resultados obtidos para as concentrações de Sn usando a curva de calibração com padrões aquosos são sempre abaixo do valor informado. Já com a curva de calibração por adição, bons resultados foram obtidos para ambos os modificadores, o que demonstra a ótima exatidão da metodologia proposta e os valores de RSD menores que 6,5% indicando a excelente precisão do método quando uma calibração adequada é realizada para determinação de Sn em amostras de carvões.

Os valores de concentração de Sn nas amostras analisadas de carvão são valores informados e não certificados. Assim, para assegurar a validade da metodologia proposta, também foi realizado o teste de adição e recuperação nessas amostras. O teste de adição e recuperação consiste em adicionar à amostra uma determinada quantidade do analito. A concentração final deve ser igual a soma das concentrações medida do analito na amostra e a concentração adicionada. Desta maneira, foram realizadas 3 adições de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn nas amostras de carvão SARM-19 e SARM-20 e os valores de recuperação calculados são apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22** – Resultados obtidos do teste de adição e recuperação nas suspensões de carvões pela metodologia proposta. Curva de adição de analito preparada com a amostra SARM-18.

Adição de Sn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	SARM-19		SARM-20	
	Recuperação (%)		Recuperação (%)	
	Th	W	Th	W
2	106	111	103	97
5	93	89	108	98
10	122	104	111	112

Os valores de concentração de Sn adicionados foram recuperados nas amostras investigadas, mostrando que a metodologia desenvolvida pode ser aplicada eficientemente na determinação de Sn nas amostras de carvões.

Logo, o método desenvolvido foi aplicado na análise de três amostras de sedimentos coletadas em três diferentes localidades da costa da Ilha de Santa Catarina: Ribeirão da Ilha, Manguezal do Itacorubi e Praia de Sambaqui (Baía Norte). Os resultados obtidos foram comparados com as concentrações encontradas por Seibert [136], que usou a fusão alcalina no preparo das amostras e realizou as determinações por ICP-MS. De acordo com a Tabela 23, todos os valores encontrados foram concordantes com os determinados por ICP-MS, demonstrando que a metodologia desenvolvida pode ser aplicada com sucesso nas amostras reais. Neste estudo, um tubo de grafite recoberto com Th como modificador permanente foi utilizado.

**Tabela 23** – Resultados obtidos para o Sn, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em amostras reais de sedimento coletados em localidades da Região da Grande Florianópolis, SC. (n=3)

Ponto de Coleta	Valor obtido por ICP-MS	Valor Encontrado	% RSD
<b>Itacorubi</b>	4,80 $\pm$ 0,41	4,06 $\pm$ 0,41	10,1
<b>Sambaqui</b>	3,74 $\pm$ 0,14	3,39 $\pm$ 0,15	4,4
<b>Ribeirão</b>	3,73 $\pm$ 0,31	3,79 $\pm$ 0,26	6,9

## 6 – Conclusões

O uso da amostragem em suspensão combinada com a técnica de HG–GF AAS mostrou-se adequada para a determinação de As e Sn em amostras de interesse ambiental, tais como as de sedimentos, carvões e cinzas.

A preparação da amostra é rápida e simples em comparação aos métodos de dissolução total que, em geral, necessitam de longos períodos de tempo de aquecimento, uso de maiores quantidades de reagentes perigosos e/ou corrosivos e muita manipulação da amostra, que fica sujeita a perdas do analito por volatilização e a riscos de contaminação.

O uso de Ir como modificador permanente no tubo de grafite possibilitou a pré-concentração da arsina gerada diretamente a partir das suspensões e a quantificação do As foi realizada *in situ*. A mistura de água régia e HF foi adequada como meio da suspensão para a determinação de As, já que os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados, usando-se a técnica de calibração por adição.

A geração química de vapor de Sn diretamente a partir das suspensões de sedimento, carvões também foi eficaz. Os modificadores químicos permanentes, Th e W, escolhidos para a determinação de Sn foram eficientes no processo de retenção dos analitos gasosos obtidos a partir da geração química de vapor. O Th mostrou ser um novo modificador permanente para a determinação de Sn por HG-GF AAS. A técnica de calibração convencional com padrões aquosos permitiu a obtenção de concentrações de Sn concordantes com os valores certificados, somente para as suspensões de sedimentos preparadas em meio de HCl 2 mol L<sup>-1</sup>. A mistura de HCl e HF foi necessária para as suspensões de amostras de carvão, mas a calibração por adição foi necessária para se obter boa concordância com os valores certificados.

Os desvios padrão relativos foram sempre menores que 15% na maioria das medidas, o que demonstra uma precisão adequada do método desenvolvido para análise de amostra sólida, na forma de suspensão.

Possivelmente, outros elementos formadores de hidreto também podem ser determinados através da metodologia desenvolvida neste trabalho e amostras sólidas de outra natureza também podem ser analisadas. Pré-concentração no tubo de grafite pela coleta dos hidretos gerados em múltiplas alíquotas da mesma suspensão, certamente, poderão melhorar ainda mais os limites de detecção. Outra técnica de medida, acoplada a um forno de grafite, tal como ETV-ICP-MS também pode ser utilizada, tornando, neste caso, a determinação multielementar e, seguramente, mais sensível.

## 7 – Referências Bibliográficas

- 1 U. Forstner e G. J. W. William, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer – Verlag, Berlin, 1983.
- 2 A. Horowitz, *A Primer on sediment – trace element chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Lewis Publishers, 1991.
- 3 Secretaria do Estado de Ciência e Tecnologia das Minas e Energia, *Diagnóstico do Carvão mineral Catarinense*, 1990.
- 4 V. Valković, *Trace elements in coal*, vol 2, CRC Press, Boca Raton, 1983.
- 5 S. M. Maia, *Determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica*, Tese de Doutorado em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- 6 M. C. Lima, M. B. O. Giacomelli, V. Stüpp e F. D. Roberge, *Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier*, Química Nova 24 (2001) 734-742.
- 7 C. M. Barra, R. E. Santelli, J. J. Abrão e M. de la Guardia, *Especiação de arsênio- Uma revisão*, Química Nova 23 (2000) 58-70.
- 8 <http://www.greenpeace.org.br/> acessada em junho, 2003.
- 9 A. Curtius e H. D. Fiedler, *Análise de metais e qualidade analítica*, cap 10, Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização, Fepam 2002.
- 10 G. J. P. Thornton e R. P. D. Walsh, *Heavy metals in the waters of the Nant-y-Fendrod: change in pollution levels and dynamics associated with the redevelopment of the Lower Swansea Valley, South Wales, UK*, Sci. Total Environ. 278 (2001) 45-55.
- 11 S. Cornu, C. Neal, J. Ambrosi, P. Whitehead, M. Neal, J. Sigolo e P. Vachier, *The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (São Paulo, Brazil)*, Sci. Total Environ. 271 (2001) 27-48.



- 12 J. C. Moreira, *Threats by heavy metals: human and environmental contamination in Brazil*, Sci. Total Environ. 188 (1996) S61-S71.
- 13 E. G. Rochow e E. W. Abel, *The chemistry of germanium, tin and lead, Pergamon texts in organic chemistry*, Vol 14, Pergamon Press New York, 43-52, 1973.
- 14 G. Weber, *The importance of tin in the environment and its determination of trace levels*, Fresenius J. Anal. Chem. 321 (1985) 217-224.
- 15 O. Hutzinger, *Handbook of environment chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Vol 1A, New York, 1982.
- 16 G. Macchi e M. Pettine, *Voltammetric characterization and chemical behavior of inorganic tin in natural waters*, Environ. Sci. Technol. 14 (1980) 815-818.
- 17 L. E. Hallas, J. C. Means e J. J. Cooney, *Methylation of tin by estuarine microorganisms*, Science 215 (1982) 1505-1507.
- 18 P. Hocquellet, *Direct determination of tin at ultratrace levels in edible oils and fats by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization*, Atom. Spectrosc. 6 (1985) 69-73.
- 19 <http://www.who.int>, acessada em junho de 2003.
- 20 B. Welz and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, VCH, Weinheim, 3<sup>rd</sup> edition, 1999.
- 21 A. Walsh, *The application of atomic absorption spectra to chemical analysis*, Spectrochim. Acta Part B 7 (1955) 108-117.
- 22 B. Welz, *Atomic absorption spectrometry – pregnant again after 45 years*, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 2081-2094.
- 23 A. J. Curtius, *Espectrometria de absorção atômica – Parte I- Princípios da técnica de forno de grafite*, Revista de Química Industrial 681 (1992) 20-25.
- 24 L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*, University of Oubu, Finland, 1992.
- 25 Perkin Elmer Hardware Guide. Part number B0993-5242, Ueberlingen, 1991.

- 26 R. D. Beaty e J. D. Kerber, *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrometry*, Perkin Elmer Corporation, 1993.
- 27 W. Slavin, D. C. Manning e G. R. Carrick, *The stabilized temperature platform furnace*, *Atom. Spectrosc.* 2 (1981) 137-145.
- 28 R. D. Ediger, *Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification*, *Atom. Absorp. Newslett.* 14 (1975) 127-130.
- 29 G. Schlemmer e B. Welz, *Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B* 41 (1986) 1157-1165.
- 30 B. Welz, G. Schlemmer e J. R. Mudakavi, *Palladium nitrate-magnesium-nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. 1. Determination of arsenic, antimony, selenium and thallium in airborne particulate matter*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2 (1987) 45-50.
- 31 D. L. Tsalev e V. I. Slaveykova, *Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry. Organization and classification of data by multivariate methods*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 147-153.
- 32 X. Q. Shan e W. Bei, *Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic-absorption spectrometry*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 10 (1995) 791-798.
- 33 B. Welz, G. Schlemmer e J. R. Mudakavi, *Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry- Part 5. Performance for the determination of 21 elements*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 1257-1271.
- 34 A. B. Volynsky, *Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach*, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 509-535.
- 35 D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo e R. Georgieva, *Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - Advances, anticipations and reality*, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 473-490.

- 36 A. P. dos Anjos, *Estudo de modificadores químicos e superfícies modificadas para a determinação de Sn por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- 37 H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rhor, G. Schlemmer, S. Weinbruch e B. Welz, *Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry-mechanisms of action (A tutorial review)*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1835-1853.
- 38 D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova e P. B. Mandjukov, *Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Rev. 13 (1990) 225-274.
- 39 H. Fritzsche, W. Wegscheider, G. Knapp e H. M. Ortner, *A sensitive atomic-absorption spectrometry method for the determination of tin with atomization from impregnated graphite surfaces*, Talanta 26 (1979) 219-226.
- 40 E. Iwamoto, H. Shimazu, K. Yokota e T. Kumamaru, *Determination of tin by electrothermal atomic absorption spectrometry with a tungsten-coated tube*, J. Anal. Atom. Spectrom. 7 (1992) 421-424.
- 41 I. L. Shuttler, M. Feuerstein e G. Schlemmer, *Long-term stability of a mixed Pd-Ir trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer* J. Anal. Atom. Spectrom. 7 (1992) 1299-1301.
- 42 D. T. Hurd, *Chemistry of the Hydrides*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1952.
- 43 D. G. Kinniburgh e W. Kosmus, *Arsenic Contamination in Groundwater: Some Analytical Considerations*, Talanta 58 (2002) 165-180.
- 44 W. Holak, *Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry*, Anal. Chem. 41 (1969) 1912-1913.
- 45 P. Smichowski e S. Farías, *Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry*, Microchem. Journal 67 (2000) 147-155.

- 46 I. Takase, H. B. Pereira, A. Luna, P. Grinberg e R. C de Campos, *A geração química de vapor em espectrometria atômica*, Química Nova 25 (2002) 1132-1144.
- 47 X. P. Yan e Z. M. Ni, *Vapor generation atomic-absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta 291 (1994) 89-105.
- 48 J. Dedina e D. L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- 49 A. S. Ribeiro, *Desenvolvimento de um atomizador de quartzo com filamento de tungstênio para espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em sistema de fluxo*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2003.
- 50 A. S. Ribeiro, M. A. Vieira e A. J. Curtius, *Determination of Hg in environmental samples by CV AAS using slurry sampling*, Submetido.
- 51 A. S. Ribeiro, M. A. Z. Arruda e S. Cadore, *A quartz tube atomizer with tungsten coil: a new system for vapor atomization in atomic absorption spectrometry*, J. Anal. Atom. Spectrom. 17 (2002) 1516-1522.
- 52 A. S. Ribeiro, M. A. Z. Arruda e S. Cadore, *Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil and flow injection-hydride-generation atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 2113-2120.
- 53 E. J. Knudson e G. D. Christian, *Flameless atomic-absorption determination of volatile hydrides using cold trap collection*, Analytical Letters, 6 (1973) 1039-1054.
- 54 T. Inui, S. Terada, H. Tamura e N. Ichinose, *Determination of selenium by hydride generation with reducing tube followed by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. 311 (1982) 492-495.
- 55 T. Inui, S. Terada, H. Tamura e N. Ichinose, *Determination of germanium by hydride generation with reducing tube followed by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using CH<sub>4</sub>/Ar as sweeper gas*, Fresenius J. Anal. Chem. 315 (1983) 598-601.

- 56 T. Inui, S. Terada, H. Tamura e N. Ichinose, *Determination of antimony in solder alloy by hydride generation followed by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. 318 (1984) 502-504.
- 57 R. E. Sturgeon, S. N. Willie, G. I. Sproule, P. T. Robinson e S. S. Berman, *Sorption and atomization of metallic hydrides in a graphite-furnace* J. Anal. Atom. Spectrom. 2 (1987) 719-722.
- 58 R. E. Sturgeon, S. N. Willie, G. I. Sproule, P. T. Robinson e S. S. Berman, *Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption*, Spectrochim. Acta Part B 44 (1989) 667-682.
- 59 H. Matusiewicz e R. E. Sturgeon, *Atomic spectrometry detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace – Review*, Spectrochim. Acta Part B 51 (1996) 377-397.
- 60 Manual Mercury/Hydride System HS5EA, Analytik Jena, 1999.
- 61 G. Drasch, L. V. Meyer e G. Kauert, *Application of the furnace atomic-absorption method for the detection of arsenic in biological samples by means of the hydride technique*, Fresenius J. Anal. Chem. 304 (1980) 141-142.
- 62 D. S. Lee, *Determination of bismuth in environmental-samples by flames atomic-absorption spectrometry with hydride generation*, Anal. Chem. 54 (1982) 1682-1686
- 63 V. J. Zatka, *Tantalum treated graphite atomizer tubes for atomic-absorption spectrometry*, Anal. Chem. 50 (1978) 538-541.
- 64 A. B. Volynsky e E. M. Sedykh, *Principal processes in graphite atomizers modified by high-melting carbides*, J. Anal. Atom. Spectrom. 4 (1989) 71-75.
- 65 M. R. A. Michaelis, W. Wegscheider e H. M. Ortner, *Tantalum carbide coated platforms for atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization - Performance-characteristics for tin, selenium and Rhodium*, J. Anal. Atom. Spectrom. 3 (1988) 503-509.

- 66 M. Luguera, Y. Madrid e C. Cámara, *Combination of chemical modifiers and graphite tube pretreatment to determine boron by electrothermal atomic-absorption spectrometry*, J. Anal. Atom. Spectrom. 6 (1991) 669-672.
- 67 Z. L. Zhang, X. Ni e X. Shan, *Insitu concentration of metallic hydrides in a graphite-furnace coated with palladium*, Spectrochim. Acta Part B 44 (1989) 339-346.
- 68 Z. L. Zhang, X. Ni e X. Shan, *In situ concentration of metallic hydride in a graphite-furnace coated with palladium determination of bismuth, germanium and tellurium*, Spectrochim. Acta Part B 44 (1989) 751-758.
- 69 Z. L. Zhang, X. Ni e X. Shan, *Absorption of selenium hydride and volatile organic selenium in a graphite-furnace coated with palladium*, Can. J. Appl. Spectros 36 (1991) 47- 52.
- 70 Z. L. Zhang, X. Ni e X. Shan, *insitu concentration of metallic hydride in a graphite-furnace coated with palladium determination of bismuth, germanium and tellurium*, Spectrochim. Acta Part B 44 (1989) 751-758.
- 71 Y. P. Liao e A. M. Li, *Indium hydride generation atomic-absorption spectrometry with in-situ preconcentration in a graphite-furnace coated with palladium*, J. Anal. Atom. Spectrom. 8 (1993) 633-636.
- 72 S. Garbós, M. Walcers, E. Bulska e A. Hulanicki, *Simultaneous determination of Se and As by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte concentration in a graphite furnace coated with zirconium*, Spectrochim. Acta Part B 50 (1995) 1669-1677.
- 73 D. L. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, M. Di marco e R. Zamboni, *Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1. Optimization studies*, J. Anal. Atom. Spectrom. 10 (1995) 1003-1009.
- 74 Y.-p. Liao e H. O. Haug, *Investigation of stable coatings for in situ trapping of Se and Te in flow-injection hydride generation and graphite furnace atomic absorption spectrometry for automated determination*, Microchemical Journal 56 (1997) 247-258.

- 75 J. Murphy, G. Schlemmer, I. L. Shuttler, P. Jones e S. J. Hill, *Simultaneous multi-element determination of hydride-forming elements by "in-atomiser trapping" electrothermal atomic absorption spectrometry on an iridium-coated graphite tube*, J. Anal. Atom. Spectrom. 14 (1999) 1593-1600.
- 76 J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Perez, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández- Fernández e D. Prada-Rodríguez, *Comparative study of different permanently-treated graphites tubes for the determination of As, Sb and Se in natural waters by hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta 431 (2001) 157-165.
- 77 J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Perez, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández- Fernández e D. Prada-Rodríguez, *Determination of As, Sb and Se in acid extracts from coal, fly ash and slag samples by hydride generation ET AAS*, At. Spectrosc. 22 (2001) 396-391.
- 78 D. L. Tsalev, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, I. I. Petrovi e R. Georgieva, *Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of selenium in biological fluids with rhodium modifier compared with hydride generation atomic spectrometry techniques*, Microchemical Journal 70 (2001) 103-113.
- 79 J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Perez, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández- Fernández e D. Prada-Rodríguez, *Multivariate optimization of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Talanta 53 (2001) 871-883.
- 80 F. Laborda, J. Medrano, J. I. Cortes, J. M. Mir e J. R. Castillo, *Comparison of palladium and zirconium treated graphite tubes for in atomizer trapping of hydrogen selenide in hydride generation electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 343-353.
- 81 P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro e A. Bermejo-Barrera, *Selective medium reactions for the arsenic (III), arsenic (IV), dimethylarsonic acid determination in waters by hydride generation on-line atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on Zr-coated tubes*, Anal. Chim. Acta 374 (1998) 231-240.

- 82 S. H. Lee, K. Jung e D. S. Lee, *Determination of mercury in environmental-samples by cold vapor generation and atomic-absorption spectrometry with a gold-coated graphite-furnace*, *Talanta* 36 (1989) 999-1003.
- 83 E. Bulska, W. Kandler e A. Hulanicki, *Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1263-1270.
- 84 J. B. B. da Silva, M. B. Giacomelli, I. G. de Souza e A. J. Curtius, *Iridium and rhodium as permanent chemical modifiers for the determination of Ag, As, Bi, Cd, and Sb by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Microchemical Journal* 60 (1998) 249-257.
- 85 E. C. Lima, F. J. Krug e K. W. Jackson, *Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent modifier for cadmium, lead, and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 1791-1804.
- 86 P. Grinberg, R. C. Campos e R. E. Sturgeon, *Iridium as a permanent modifier for determination of cadmium and lead in sediment and biological samples by furnace atomization plasma emission spectrometry*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 693-698.
- 87 F. Barbosa, E. C. Lima; R. A. Zanao e F. J. Krug, *The use of a W-Rh permanent modifier for direct determination of bismuth in urine and whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16 (2001) 842-846.
- 88 R. F. Browner e A. W. Boorn, *Sample introduction techniques for atomic spectroscopy*, *Anal. Chem.* 56 (1984) A875.
- 89 M. Hoenig e A-M de Kersabiec, *Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status*, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1297-1307.
- 90 O. Ringmann, K. Boch, W. Marquardt, M. Schuster, G. Schlemmer e P.Kainrath, *Microwave-assisted digestion of organoarsenic compounds for the determination of total arsenic in aqueous, biological, and sediment*



- samples using flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta 452 (2002) 207-215.
- 91 C. Bendicho, M. T. C. de Loss-Vollebregt, *Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review*, J. Anal. Atom. Spectrom. 6 (1991) 353-374.
- 92 A. F. da Silva, B. Welz, A. J. Curtius, *Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standards*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 2031-2045.
- 93 N. J. Miller-Ihli, *Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 3 (1988) 73-81.
- 94 S. C. Sthepen, D. Littlejohn e J. M. Ottaway, *Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic-absorption spectrometry*, Analyst 110 (1985) 1147-1151.
- 95 D. V. Brady, J. L. Montalvo, G. Glowacki e A. Pisciotta, *Direct Determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic absorption spectrometry*, Analytica Chimica Acta 70 (1974) 448-452.
- 96 M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui e D. Prada, *Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS). A literature review from 1990 to 2000*, Talanta 56 (2002) 1-51
- 97 C. E. C. Magalhães e M. A. Z. Arruda, *Amostragem em suspensões: emprego da técnica na análise de direta de amostras*, Química Nova 21 (1998) 459-466.
- 98 L. Ebdon, M. Foulkes e K. O'Hanlon, *Optimized simultaneous multielement analysis of environmental slurry samples by inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry using a segmented array charge-coupled-device detector*, Anal. Chim. Acta 311 (1995) 123-134.

- 99 P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro e J. Moreda-Piñeiro, *Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer programs*, J. Anal. Atom. Spectrom. 12 (1997) 301-306.
- 100 M. Hoenig e P. Vanhoeyweghen, *Alternative to solid sampling for trace metal determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry: Direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium*, Anal. Chem 58 (1986) 2614-2617.
- 101 L. C. Robles e A. J. Aller, *Determination of cadmium in biological and environmental samples by slurry electrothermal atomic absorption spectrometry*, Talanta 42 (1995) 1731-1744.
- 102 V. Majidi e J. A. Holcombe, *Error analysis for sampling of slurries-sedimentation errors*, Spectrochim. Acta Part B 45 (1990) 753-761.
- 103 N. J. Miller-Ihli, *Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 93 (1994) 1129-1134.
- 104 M. Hernández-Córdoba e I. López-García, *A fast method for the determination of lead in papikra by electrothermal atomic-absorption spectrometry with slurry sample introduction*, Talanta 38 (1991) 1247-1251.
- 105 N. J. Miller-Ihli, *Graphite furnace atomic absorption spectrometry for the analysis of biological materials*, Spectrochim. Acta Part B 44 (1989) 1221-1227.
- 106 S. J. Hawell e D. Barclay, *On-line microwave digestion of slurry samples with direct flame atomic absorption spectrometric elemental detection*, Analyst 117 (1992) 117-120.
- 107 D. Bradshaw e W. Slavin, *Rapid slurry analysis of solid coal and fly ash samples*, Spectrochim. Acta Part B 44 (1989) 1245-1256.
- 108 C. Bendicho e M. T. C. de Loss-Vollebregt, *The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GF AAS using slurry introduction*, Spectrochim. Acta Part B 45 (1990) 679-693.

- 109 L. Ebdon, A. S. Fisher, H. G. M. Parry e A. A. Brown, *Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomization. Part 10. Use of an air-ashing stage in electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 5 (1990) 321-324.
- 110 J. C. Andrade, F. C. Strong e N. J. Martin, *Rapid determination of zinc and iron in foods by flow-injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometric and slurry nebulization*, Talanta 37 (1990) 825-830.
- 111 J. A. Holcombe e V. Majidi, *Errors analysis for sampling of slurries-volumetric errors*, J. Anal. At. Spectrom. 4 (1989) 423-425.
- 112 M. Bujdoš, J. Kubová e V. Streško, *Problems of selenium fractionation in soils rich in organic matter*, Anal. Chim. Acta 408 (2000) 103-109.
- 113 M. L. Cervera, A. Navarro, R. Montoro, M. Delaguardia e A. Salvador, *Platform in furnace Zeeman-effect atomic-absorption spectrometric determination of arsenic in beer by atomization of slurries of sample ash*, J. Anal. Atom. Spectrom. 6 (1991) 477-481.
- 114 U. Kukier, M. E. Sumner e W. P. Miller, *Determination of arsenic in plant-tissue using a slurry sampling graphite-furnace*, Communications in soil science and plant analysis, Communications in soil science and plant analysis 25 (1994) 1149-1159.
- 115 J. Mierzwa, S. B. Adeloju e H. S. Dhindsa, *Slurry sampling for hydride generation atomic absorption spectrometric determination of arsenic in cigarette tobaccos*, Analyst 122 (1997) 539-542.
- 116 I. López-García, M. Sánchez-Merlos e M. Hernández-Córdoba, *Arsenic and antimony determination in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling*, Spectrochim. Acta Part B 52 (1997) 437-443.
- 117 J. Mierzwa e R. Dobrowolski, *Slurry sampling hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of extractable/soluble As in sediment samples*, Spectrochim. Acta Part B 53, (1998) 117-122.
- 118 P. Bermejo-Barrera, E. M. Verdura-Constenla, A. Moreda-Piñeiro e A. Bermejo-Barrera, *Rapid acid leaching and slurry sampling procedures for*

- the determination of methyl-mercury and total mercury in human hair by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta 398 (1999) 263-272.
- 119 S. R. Segade e J. F. Tyson, *Evaluation of two flow injection systems for mercury speciation analysis in fish tissue samples by slurry sampling cold vapor atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 268-273.
- 120 M. M. Silva, M. G. R. Vale e E. B. Caramão, *Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal*, Talanta 50 (1999) 1035-1043.
- 121 M. L. Mena, M. M. Gómez, M. A. Palacios e C. Cámara, *Fast on-line selenium determination in enriched yeast slurry by microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectroscopy*, Laboratory automation and information management 34 (1999) 159-165.
- 122 A. S. Ribeiro, A. J. Curtius e D. Pozebon, *Determination of As, Cd, Ni and Pb in human hair by electrothermal atomic absorption spectrometry after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide*, Microchem. Journal 64 (2000) 105-110.
- 123 S. M. Maia, J. B. B. da Silva, A. J. Curtius e B. Welz, *Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1081-1086.
- 124 H. Gürleyük, J. F. Tyson e P. C. Uden, *Determination of extractable arsenic in soils using slurry sampling-on-line microwave extraction-hydride generation-atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 55 (2000) 935-942.
- 125 C. Santos, F. Alava-Moreno, I. Lavilla e C. Bendicho, *Total As in seafood as determined by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry-longitudinal Zeeman background correction: An evaluation of automated ultrasonic slurry sampling, ultrasound-assisted extraction and*

- microwave-assisted digestion methods*, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 987-994.
- 126 L. F. Dias, T. D. Saint’Pierre, S. M. Maia, M. A. M. Silva, V. L. A. Frescura, B. Welz e A. J. Curtius; *Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier*, Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 2003-2015.
- 127 S. M. Maia, D. Pozebon e A. J. Curtius, *Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution*, J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 330-337.
- 128 A. F. da Silva, L. F. Dias, T. D. Saint’Pierre, A. J. Curtius e B. Welz, *Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous standards*, J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 344-349.
- 129 S. J. Haswell, J. Mendham, M. J. Bluttler e D. C. Smith, *Determination of arsenic in solid samples by cold acid solubilization – Hydride generation atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 3 (1988) 731-734.
- 130 E. M. Flores, B. Welz e A. J. Curtius, *Determination of mercury in mineral coal using cold vapor generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomization*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 1605-1614.
- 131 J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández e D. Prada-Rodríguez, *Determination of As, Bi and Se in acidified slurries of marine sediment, soil and coal samples by hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 17 (2002) 721-726.
- 132 J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández e D. Prada-Rodríguez, *Tin determination in marine sediment, soil, coal fly ash and coal slurried samples by hydride generation-*

- electrothermal atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta 461 (2002) 261-271.
- 133 J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández e D. Prada-Rodríguez, *Direct As, Bi, Ge, Hg and Se (IV) cold vapor/hydride generation from coal fly ash slurry samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 883-895.
- 134 J. Moreda-Piñeiro, P. Lopez-Mahia P, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernandez-Fernandez e D. Prada-Rodriguez, *Direct mercury determination in aqueous slurries of environmental and biological samples by cold vapour generation-electrothermal atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta 460 (2002) 111-122.
- 135 P. Heininger, J. Pelzer, R. Henrion, G. Henrion, *Results of a complex round robin test with four river sediments*, Fresenius' J. Anal. Chem. 360 (1998) 344-347.
- 136 E. L. Seibert, *Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhões e ostras da região costeira da Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado*, Tese de Doutorado em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- 137 A. D'ulivo, L. Lampugnani, R. Zamboni, *Interference of copper, silver and gold in the determination of selenium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry – An approach to the studies of transition-metal interferences*, J. Anal. Atom. Spectrom. 6 (1991) 565-571.
- 138 B. Welz, M. Melcher, *Mechanisms of transition-metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. 1. Influence of cobalt, copper, iron and nickel on selenium determination*, Analyst 109 (1981) 569-572.

**8 – Apêndice**

8.1- Artigo publicado: Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 2057-2067. Disponível somente no formato impresso.