

6

Métodos Analíticos para a Determinação de Estanho

Diversos métodos seletivos e sensíveis são empregados na determinação do estanho, que pode ser dividida em dois grupos: a determinação do seu conteúdo total, e a determinação de estanho orgânico, nas suas diversas espécies, como parte da análise de especiação. Métodos cromatográficos são utilizados quando existe a necessidade de separar os diversos compostos de estanho presente na matriz original. Nesse âmbito, a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida são as técnicas mais utilizadas³¹.

Métodos quantitativos para a determinação desses compostos por cromatografia gasosa passam por 4 etapas fundamentais: 1 – extração/concentração, 2 – derivatização, 3 – separação, 4 – detecção⁹. Essas etapas fundamentais também envolvem passos como ajuste de pH, agitação, mudança de solvente, separação de fase, transferência de frascos, diluição, evaporação da fase orgânica, etc³². Nesta técnica, tal como nas técnicas cromatográficas em geral, a amostra passa por uma etapa de extração do analito da matriz com um solvente orgânico apropriado. Após, as amostras são derivatizadas para formas voláteis e termicamente estáveis. E, finalmente, o extrato é submetido ao processo de *clean up* e subsequente análise por GC³³. A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas tem sido bastante utilizada na determinação das formas orgânicas de estanho. Entre as aplicações podemos destacar, a determinação de MBT^{34,35,36}, DBT^{34,35,36} e TBT^{34,35,36}, MPhT^{35,36}, TeBT³⁵, TPhT^{35,36}, DPhT³⁶, TcHexT³⁶ em água do mar; MBT^{36,37,38}, DBT^{36,37,38}, TBT^{36,37,38,39,40}, MPhT²⁹, TPhT³⁶, DPhT³⁶, TcHexT³⁶, TeBT⁴⁰ (tetrabutilestanho), TOT⁴⁰ (trioctilestanho), TeOT⁴⁰ (tetraoctilestanho) em sedimento, MBT, DBT, TBT em sedimento marinho⁴¹, TBT^{42,43,44} e TPhT^{42,43,44}, MBT⁴⁴, DBT⁴⁴, MPhT⁴⁴, MOT⁴⁴, DPhT⁴⁴, DOT⁴⁴, TOT⁴⁴ em mexilhão.

Outros tipos de detetores acoplados à cromatografia gasosa também tem sido utilizados com bastante sucesso na análise de especiação. Entre eles destaca-

se o detetor de emissão atômica utilizado na análise de MBT⁴⁵ e TBT^{46,47}, TPT⁴⁷ em sedimentos, TBT e TPT em frutos do mar⁴⁸, MMT^{49,50} e DMT⁴⁹, TBT⁵⁰, DBT⁵⁰ e estanho inorgânico⁵⁰ em água potável e, tetrametilestanho (TeMT), DMT, MBT, DBT, MPhT e TBT em água e sedimento marinho⁵¹. O detetor fotométrico de chama (FPD) é aplicado na determinação de TBT e DBT em sedimentos⁵², MBT, DBT e TBT em fígados de animais marinhos⁵³, TBT e TPhT em músculo de peixes⁵⁴, MBT, DBT, TBT e MPhT em mexilhão⁵⁵, MBT, DBT, MOT(mono-octilestanho), di-octilestanho(DOT) em compostos plásticos de PVC⁵⁶, TBT, TPhT em plantas⁵⁷, MBT, DBT e TBT em fígado de cetáceos⁵⁸, MBT, DBT e TBT em Daphnia⁵⁹, MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT em conchas (rock shell)⁶⁰ e até mesmo MMT, DMT e TMT em carne de porco⁶¹.

O cromatógrafo gasoso acoplado ao detetor de chama pulsante (PFPD) foi empregado na determinação de MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT, TeMT TpeT (tripentilestanho) em águas de mar⁶², TBT, TPhT em solos⁶³, TBT, TPhT, TcHexT (triciclohexylestanho), TOT em matrizes vegetais⁶⁴, MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT, MOT, DOT, TOT em mexilhão e sedimentos⁶⁵, TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT em sedimentos e caracóis⁶⁶.

Além desses acoplamentos, o ICP-MS também é utilizado para a determinação de compostos como, MBT, DBT, TBT em água marinha⁶⁷, MBT, DBT e TBT em conchas de ostras⁶⁸, TeMT(tetrametilestanho), MBT, monobutiltrimetilestanho(BuSnMe₃), DBT em águas costeiras e estuarinas⁶⁹.

Apesar da cromatografia gasosa ser uma técnica bastante sensível, com limites de detecção muito baixos, o pré tratamento da amostra constitui a etapa fundamental e limitante para alcançar esses níveis. A extração dos organoestanosos da matriz original é realizada utilizando solventes como ácido acético^{34,48}, metanol^{39,43,52} ou a mistura dos dois^{41,51}, metanol/etanol³⁷, diclorometano³⁸, hexano^{40,46,49}, hexano/etilacetato⁴⁷, tolueno⁴⁵, pentano⁴⁰ e ainda a extração em fase sólida^{35,36}.

De um modo geral, solventes não polares são indicados para extração de espécies de baixa polaridade, como TBT. Espécies de elevada polaridade, como MBT e DBT, ou ainda, MMT e DMT necessitam de complexação ou acidificação da amostra; assim, não há consenso sobre a polaridade do solvente necessário para a extração. Solventes de média polaridade são aconselháveis para a maioria das

espécies, mas também podem aumentar o número de substâncias que são co-extraídas e podem prejudicar as reações de derivatização³³.

O uso de complexantes como a tropolona e dietilditiocarbamato (DDTC) são um consenso quando se necessita melhorar a recuperação/extração de espécies mais voláteis, como as forma metiladas⁵¹, além de necessidade do uso de ácidos mais fortes como fluorídrico, bromídrico, clorídrico e sulfúrico a fim de se aumentar a força iônica do meio¹⁰.

Devido à baixa volatilidade dos organoestanosos, após a extração é necessário submeter a amostra à etapa de derivatização. A geração de hidretos foi uma das primeiras técnicas utilizadas para a volatilização destes compostos e são mais indicadas quando grandes volumes de amostra são necessários e quando o teor de material em suspensão é baixo¹⁰. A derivatização com um agente alquilante é a forma mais utilizada de derivatização, e é realizada com a adição do reagente de Grignard, fornecendo rápida derivatização para muitos compostos organometálicos. Dependendo das características da molécula de interesse, diferentes grupos alquílicos (metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, e fenil-) são empregados. Reagentes de Grignard com cadeias alquílicas longas produzem compostos de baixa volatilidade, o que permite a pré-concentração sem qualquer precaução e são as mais utilizadas. A derivatização com reagentes de Grignard de cadeias curtas (metil-, etil-, propil-) são evitadas pois, além de provocar perdas durante as etapas de pré-concentração, misturas de espécies metílicas e butílicas podem ocorrer no ambiente^{9,31}.

Entretanto, a derivatização com reagente de Grignard só é possível em meios secos ou meios não aquosos; assim, a extração só pode ser realizada em fases orgânicas apolares anteriores à derivatização⁴⁶. Como alternativa a esta desvantagem, a derivatização com NaBEt₄ pode ser realizada em meios aquosos, onde seria impossível utilizar o reagente de Grignard, sendo necessário apenas o controle rígido do pH para cada composto⁷⁰.

As técnicas de cromatografia gasosa são muito utilizadas na análise de especiação por seu pronto acoplamento, evitando perdas que poderiam ocorrer devido a interfaces mais complexas entre a separação (GC), e a detecção (MS, FPD, PFPD, ICP-MS). Porém, o principal problema da cromatografia gasosa está relacionado ao pré-tratamento da amostra, uma vez que a derivatização é uma etapa obrigatória.

A cromatografia líquida, ou mais especificamente a cromatografia líquida de alta eficiência, oferece a possibilidade de reduzir o tempo e minimizar o número de etapas envolvidas, o que proporciona menor possibilidade de contaminação ou perda do analito, além de evitar rearranjos, ou seja, interconversão entre as espécies⁵. Neste tipo de separação, a amostra não precisa de um pré-tratamento tão elaborado, tornando o procedimento mais simples e rápido.⁷¹ A troca iônica é o modo mais utilizado de separação. O ponto crítico deste modo é relativo à forte interação dos compostos monossubstituídos com a fase estacionária, o que implica na utilização de fases móveis complexantes ou eluição utilizando o gradiente de pH⁷¹. A detecção do analito após a separação por HPLC pode ser realizada pelo acoplamento com detetores específicos e não específicos, como absorção atômica com geração de hidretos^{72,73} ou chama⁷², por fluorescência atômica⁷⁴, espectrometria de emissão atômica (ICP-OES)⁷⁵ e por espectrometria de massa (ICP-MS)^{75,76}.

Métodos de especiação também são desenvolvidos utilizando-se procedimentos de extração, sendo possível separar a fração orgânica de estanho presente na amostra e a subsequente determinação do conteúdo total de Sn nesta fração por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica^{77,78}.

Outra forma de detecção do estanho por absorção atômica é realizada pela geração de hidretos, com leitura por célula de quartzo⁷⁹, ou por forno de grafite^{80,81,82,83}. Em ambas as técnicas, a amostra é reduzida pela adição de borohidreto de sódio, com subsequente formação do hidreto do metal e então, posteriormente, carregado para leitura em células de quartzo, da maneira tradicional, ou então direcionadas para o forno de grafite.

O acoplamento da geração de hidretos com a cromatografia gasosa (HG-GC-QFAAS) tem se mostrado promissor nessa área, sendo utilizada para a especiação do estanho. MBT, DBT e TBT foram determinados em água⁸⁴ e matrizes biológicas marinhas (ostras, mexilhões e salmão)⁸⁵. Limites de detecção baixo $<1\text{ng.L}^{-1}$ para água e 2ng.g^{-1} para mexilhão, salmão e ostra, e preservação da vida útil da coluna cromatográfica estão entre as principais vantagens deste tipo de técnica.

A eletroforese capilar, com posterior detecção fotométrica indireta, é citada na literatura. Por não formar complexos estáveis que possam ser determinados por fotometria direta, a adição de um agente auxiliar, provocando a

absorção dos compostos de estanho associados ao co-íon formado e proporcionando a especiação dos compostos orgânicos de estanho é proposta⁸⁶.

A despeito das inúmeras técnicas descritas, e das diferentes formas de detecção, dados relativos à determinação de estanho em leite humano são escassos.

Elementos essenciais e tóxicos têm sido determinados em leite humano por espectrometria de absorção atômica por chama^{87,88}, ou por atomização eletrotérmica^{88,89,90,91,92} e diferem especificamente quanto as faixas de trabalho que cada uma atinge. A atomização eletrotérmica é mais indicada quando os analitos de interesse ocorrem em baixa concentração, ou quando pequenos volumes de amostras estão disponíveis. Referências relativas à determinação de metais traço em leite humano por ICP-MS²⁶ e ICP-OES⁹³ também são encontradas. Contudo, entre os trabalhos citados, poucos quantificam o estanho presente na amostra²⁸.

Outro fator importante, relativo à análise do leite, é que apenas alguns trabalhos utilizam a determinação direta do analito na amostra. Na maioria das vezes, a amostra é submetida ao pré-tratamento com ácidos ou solventes e então procedida a leitura.

A determinação direta do analito na amostra de leite é de fundamental importância, pois reduz a chance de contaminação fortuita e perda do analito. Geralmente, a determinação de metais em amostras complexas, como o leite, necessita da destruição completa da matriz. Neste aspecto, a espectrometria de absorção eletrotérmica leva vantagem sobre todas as outras técnicas, uma vez que, além de bastante sensível, pode dispensar o pré-tratamento da amostra, pelo uso de modificador e etapa de pirólise cuidadosamente escolhidos, reduzindo o tempo de preparação, a chance de contaminação da amostra, assim como a possibilidade de perda do analito⁹². O método deve, porém, considerar a possibilidade da existência de diferentes formas de estanho, que podem ter comportamentos térmicos e sensibilidades distintos.