



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANILO JUNQUEIRA LEÃO

**EMPREGO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE
GRAFITE NA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁDMIO, FERRO E ESTANHO
EM ALIMENTOS ENLATADOS**

Salvador
2015

DANILO JUNQUEIRA LEÃO

**EMPREGO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE
GRAFITE NA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁDMIO, FERRO E ESTANHO
EM ALIMENTOS ENLATADOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador
2015

Aos meus pais, Zildete e Gilberto e à minha namorada, Larissa.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira, pela amizade, confiança, dedicação e pelos valiosos ensinamentos como professor e principalmente como pessoa.

Ao meu tesouro, minha família, em especial meus pais, meus queridos irmãos Diego e Rodrigo, à minha tia Lene e à minha madrinha Gil, pelo amor incondicional, pelos carinhos e cuidados, pelos ensinamentos e pela construção do homem que sou.

À minha querida namorada Larissa, pelo amor, carinho, companheirismo e cuidado de sempre. Ela é sem dúvidas a corresponsável por muitas das minhas conquistas.

Ao meu amigo, afilhado e sócio Mário Marques, pela amizade e parceria de muitos anos dentro e fora do laboratório.

À minha querida amiga Laiana Bastos, minha conselheira e aconselhada mais valiosa, pelo carinho, companheirismo e atenção de sempre.

Ao meu mais velho amigo, Márcio Melgaço, pela amizade verdadeira e preciosa de sempre.

À minha amiga Daniela Anunciação, pelos anos de amizade, carinho e conselhos valiosos.

Ao amigo Geovani Brandão, pelos ensinamentos, em especial pela contribuição e colaboração nesse trabalho.

As amigas Arlene e Luana Machado, pelo carinho, companheirismo e amizade.

Aos colegas do GRPQQ, pelas parcerias e ajudas prestadas.

Aos amigos da graduação, em especial à Henrique, Letícia e Lucilene, pelos ótimos momentos de alegrias compartilhados.

Aos colegas do grupo GPQA, pela parceria e experiências trocadas.

Aos professores que passaram durante a minha formação.

Ao Curso de Química da Universidade Federal da Bahia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de método para determinação simultânea de cádmio, estanho e ferro em amostras de conserva de alimentos enlatados empregando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica em forno de grafite (HR-CS GF AAS). O desenvolvimento de um monocromador de alta resolução permitiu o uso de uma fonte contínua na espectrometria de absorção atômica e a partir disso, determinações simultâneas se tornaram possíveis. Para a determinação dos analitos supracitados, foi utilizada a linha principal do cádmio em 228,802 (100%) nm e as linhas secundárias de ferro em 228,725 (0,09%) nm e de estanho em 228,668 (%) nm. Os sinais de absorvância dos analitos foram medidos por área de pico usando 3 pixels para o cádmio e ferro e 5 pixels para o estanho. As temperaturas de pirólise e atomização foram estabelecidas em 700 e 2550 °C, respectivamente, de modo a alcançar uma condição térmica de compromisso entre os analitos. Todas as determinações foram realizadas utilizando 6 µL de uma mistura de paládio 0,1% (m v⁻¹) e magnésio 0,05% (m v⁻¹). A exatidão do método foi avaliada mediante análise de um material de referência certificado de folha de maçã (NIST 1515) para o Cd e Fe e através da comparação de técnicas analíticas para o Sn. Os valores encontrados para Cd e Fe não apresentaram diferença significativa dos valores certificados, a um nível de 95 % de confiança. Para o Sn, os valores obtidos pelo método proposto foram concordantes com os obtidos pela técnica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), com 95 % de confiança. As massas características obtidas foram de 1,0 pg, 1,1 ng e 0,9 ng para Cd, Sn e Fe, respectivamente. Os limites de detecção (3σ, n=10) estimados foram de 0,62 ng g⁻¹, 0,89 mg kg⁻¹ e 0,57 mg kg⁻¹ para o Cd, Sn e Fe, respectivamente. A precisão do método foi avaliada mediante desvio padrão relativo (RSD) para dois níveis de concentração. Para o Cd, os RSD obtidos foram de 4,7% (0,4 µg L⁻¹) e 3,4% (2,0 µg L⁻¹). Para o Sn, foram 6,8% (0,3 mg L⁻¹) e 6,1 % (1,5 mg L⁻¹) e para Fe, 5,3% (0,3 mg L⁻¹) e 4,0 % (1,5 mg L⁻¹). O método proposto foi aplicado em conservas de alimentos enlatados. Dentre estas, sete foram de tomate descascado, obtendo-se valores que variaram de 3,57 a 21,17 ng g⁻¹ para Cd, de 4,06 a 122,0 mg kg⁻¹ para Sn, de 2,68 a 31,48 mg kg⁻¹ para Fe e quatro de sardinha, cujas concentrações de Cd e Fe ficaram entre 10,13 e 62,9 ng g⁻¹ e 1,62 a 8,63 mg kg⁻¹, respectivamente. Para essas amostras, os teores de Sn determinados ficaram abaixo do limite de quantificação. Os teores de Cd encontrado nas amostras estiveram abaixo do máximo legislado (0,10 mg kg⁻¹) pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Palavras-Chave: Determinação simultânea, alimentos enlatados, HR-CS GF AAS, cádmio, ferro e estanho.

ABSTRACT

The present work had as objective the development of method for simultaneous determination of cadmium, tin and iron in preserved samples of canned food using high resolution continuous source graphite furnace atomic absorption spectrometry. The development of a high-resolution monochromator allowed the use of a continuous source in atomic absorption spectrometry and from there, simultaneous determinations have become possible. For the determination of analytes above, was used the main line of cadmium in 228.802 nm and the secondary lines of iron in 228.725 nm and of Tin in 228.668 nm. The absorbance signal of analytes were measured by peak area using 3 pixels for cadmium and iron and 5 pixels to the Tin. Atomization and pyrolysis temperatures were established in 700 and 2550° C, respectively, so as to achieve a thermal condition of compromise between the analytes. All determinations were performed using 6 μL of a mixture of palladium 0.1% (m v^{-1}) and 0.05% magnesium (m v^{-1}). The accuracy of the method was evaluated by analyzing a certified reference material of Apple leaves (NIST 1515) for the Cd and Fe and through comparison of analytical techniques for the Sn. The values found for Cd and Fe were statistically equal to values certificates, a 95% confidence level. For the Sn, the values obtained by the proposed method were consistent with those obtained by ICP OES, with 95% confidence. The characteristics masses obtained were of 1.0 pg for cadmium and 1.1 and 0.9 ng to the tin and iron, respectively. The detection limits (3σ , $n = 10$) were determined as 0.62 ng g^{-1} , 0.89 and 0.57 mg kg^{-1} for Cd, Sn and Fe, respectively. The precision of the method was evaluated by relative standard deviation (RSD) for two levels of concentration. For the Cd, the RSD obtained were 4.7% ($0.4\ \mu\text{g L}^{-1}$) and 3.4% ($2.0\ \mu\text{g L}^{-1}$). For the Sn and Fe were 6.8 and 6.1% ($0.3\ \text{mg L}^{-1}$) and 5.3 and 4.0% ($1.5\ \text{mg L}^{-1}$), respectively. The proposed method was applied to canned food. Among these, seven were canned peeled tomato, obtaining values that ranged from 3.57 to 21.17 ng g^{-1} for Cd, from 4.06 to 122.0 mg kg^{-1} for Sn, from 2.68 to 31.48 mg kg^{-1} for Fe and four canned sardines, Cd and Fe concentrations were between 10.13 and 62.9 ng g^{-1} and 1.62 to 8.63 mg kg^{-1} , respectively. For these samples, the levels of Sn determined were below the limit of quantification.

Keywords: Simultaneous determination, canned foods, HR-CS GF AAS, cadmium, iron and tin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Corte transversal de uma folha de flandres..... 17
- Figura 2. Representação de um HR-CS AAS: (1) Lâmpada de arco curto de xenônio; (2) Espelhos elipsoidais focalizadores; (3) Atomizador; (4) Fenda de entrada; (5) Espelhos parabólicos; (6) Prisma; (7) Rede echelle; (8) Detector CCD.24
- Figura 3. Absorvância integrada versus comprimento de onda para padrão aquoso, 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.34
- Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise e atomização no padrão aquoso contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn, na ausência de modificador químico.36
- Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e atomização no padrão aquoso contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn, na presença de Mg 0,1% (m v⁻¹) como modificador químico.36
- Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização no padrão aquoso contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn, na presença de uma mistura de paládio 0,1% (m v⁻¹) e magnésio 0,05% (m v⁻¹) como modificador químico.37
- Figura 7. Curvas de calibração aquosa para o Sn na ausência e na presença dos diferentes modificadores químicos.39
- Figura 8. Curvas de calibração aquosa para o Cd na ausência e na presença dos diferentes modificadores químicos.39
- Figura 9. Estudo do volume da mistura paládio 0,1% (m v⁻¹) e magnésio 0,05% (m v⁻¹) na determinação simultânea de Cd e Sn. Temperatura de pirólise de 700 e de atomização de 2550 °C.40
- Figura 10. Absorvância versus tempo para padrão aquoso de Sn e Cd. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.41

Figura 11. Sinal de absorvância integrada para um padrão aquoso de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd na presença de diferentes concentrações de Sn.	42
Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cd e Sn na suspensão da amostra dopada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com uma mistura de paládio $0,1\%$ (m v^{-1}) e magnésio $0,05\%$ (m v^{-1}) como modificador químico.	44
Figura 13. Curva de calibração aquosa (\blacklozenge) e na amostra (\blacksquare) para o Sn.....	45
Figura 14. Curva de calibração aquosa (\blacklozenge) e na amostra (\blacksquare) para o Cd.	46
Figura 15. Curva de calibração aquosa e nas diferentes suspensões para o Sn.....	47
Figura 16. Curva de calibração aquosa e nas diferentes suspensões para o Cd.	47
Figura 17. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Sn e Cd no digerido da amostra dopada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, usando uma mistura de paládio $0,1\%$ (m v^{-1}) e magnésio $0,05\%$ (m v^{-1}) como modificador químico.	50
Figura 18. Absorvância integrada versus comprimento de onda para padrão aquoso de Sn, Cd e Fe no digerido da amostra dopado com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd. Temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização de $2550 \text{ }^\circ\text{C}$	51
Figura 19. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para o Sn, Cd e Fe no digerido da amostra dopado com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e usando uma mistura de paládio $0,1\%$ (m v^{-1}) e magnésio $0,05\%$ (m v^{-1}) como modificador químico.	52
Figura 20. Absorvância versus tempo para Cd, Fe e Sn no digerido da amostra dopada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd. Temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização de $2550 \text{ }^\circ\text{C}$	54
Figura 21. Espectro tridimensional obtido para o digerido da amostra de suco de tomate, empregando temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização de $2550 \text{ }^\circ\text{C}$..	55
Figura 22. Curva de calibração aquosa (\blacklozenge) e na amostra (\blacksquare) para o Sn.....	56
Figura 23. Curva de calibração aquosa (\blacklozenge) e na amostra (\blacksquare) para o Cd.	56
Figura 24. Curva de calibração aquosa (\blacklozenge) e na amostra (\blacksquare) para o Fe.....	57

Figura 25. Espectro tridimensional obtido para o digerido da amostra de conserva de sardinha enlatada. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C. ...63

Figura 26. Gráfico de superfície obtido para o digerido da amostra de conserva de sardinha enlatada. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C. ...64

Figura 27. Absorvância versus tempo para Cd no digerido da amostra de conserva de sardinha. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.....65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Cd, Fe e Sn para amostras de alimentos enlatados por HR-CS GF AAS.	30
Tabela 2. Condições operacionais e instrumentais do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	30
Tabela 3. Códigos das amostras em função do tipo de conserva	32
Tabela 4. Programa de aquecimento para a digestão ácida assistida por micro-ondas.	33
Tabela 5. Coeficientes angulares das curvas aquosas de Sn e Cd na presença e na ausência dos modificadores.....	38
Tabela 6. Faixas dos coeficientes angulares das curvas na amostra e curva aquosa para Cd e Sn.	46
Tabela 7. Matriz do planejamento experimental 2 ³ para extração do Cd e Sn.....	49
Tabela 8. Faixas dos coeficientes angulares das curvas na amostra e curva aquosa para Cd e Sn após procedimento de extração.	49
Tabela 9. Limites de detecção e quantificação obtidos para determinação simultânea Cd, Sn e Fe.	58
Tabela 10. Comparação entre os valores de LD e massa características entre trabalhos da literatura e o método proposto.....	59
Tabela 11. Desvio padrão relativo para determinação simultânea de Cd, Sn e Fe...59	
Tabela 12. Valores certificados e valores obtidos para concentração de Cd e Fe no SRM 1515 (<i>Apple Leaves</i>).	60
Tabela 13. Valores obtidos para concentração de Sn em amostras de suco de tomate por HR-CS GF AAS e ICP OES.	61
Tabela 14. Resultados de concentração de Cd, Fe e Sn obtidos após determinação simultânea por HR-CS GF AAS em amostras de conservas de suco de tomate enlatado e de sardinha enlatada.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica)
ABS	Absorvância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCD	do inglês <i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de carga acoplada)
CV AAS	do inglês <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica com vapor frio)
DEMON	do inglês <i>Double-echelle Monochromator</i> (Monocromador duplo echelle)
ET AAS	do inglês <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica)
ETAW AAS	do inglês <i>Electrothermal atomic absorption spectrometry with tungsten coil</i> (Espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio)
F AAS	do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica com chama)
GF AAS	do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite)
HG AAS	do inglês <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto)
HG-ICP OES	do inglês <i>Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e geração de hidreto)
HR-CS AAS	do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua)

HR-CS GF AAS	do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite)
ICP OES	do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)
ICP-MS	do inglês <i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
NIST	do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i> (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
PTFE	Politetrafluoroetileno
RSD	do inglês <i>Relative Standard Deviation</i> (Desvio padrão Relativo)
SRM	do inglês <i>Standard Reference Materials</i> (Material de referência certificado)
SS HR-CS GF AAS	do inglês <i>Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua com forno de grafite e amostragem sólida)
STPF	do inglês <i>Stabilized Temperature Platform Furnace</i>

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Alimentos enlatados.....	16
1.2. Metais em alimentos enlatados.....	17
1.2.1. Estanho.....	18
1.2.2. Ferro.....	19
1.2.3. Cádmio.....	19
1.3. Espectrometria de absorção atômica.....	20
1.3.1. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.....	21
1.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.....	23
1.4.1. Instrumentação.....	23
1.4.2. Determinação simultânea.....	25
2. OBJETIVO.....	28
2.1. Objetivo geral.....	28
2.2. Objetivos específicos.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1. Instrumentação.....	29
3.2. Materiais e reagentes.....	31
3.3. Amostras.....	32
3.4. Procedimento de decomposição ácida.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1. Estudo da medida simultânea de Cd e Sn.....	34
4.1.1. Estudo do modificador químico.....	35
4.1.2. Curvas de pirólise e de atomização usando a suspensão da amostra.....	43
4.1.3. Avaliação do efeito de matriz para a análise da suspensão.....	44

4.1.4. Curvas de pirólise e de atomização no digerido da amostra	50
4.2. Determinação simultânea de Cd, Fe e Sn.....	52
4.2.1. Curvas de pirólise e atomização no digerido da amostra	52
4.2.2. Avaliação do efeito de matriz para a digestão	55
4.3. Parâmetros de mérito.....	57
4.3.1. Limites de detecção e de quantificação e massa característica	57
4.3.2. Precisão.....	59
4.3.3. Exatidão.....	60
4.4. Aplicação do método.....	61
5. CONCLUSÕES.....	66
6. REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

1.1. Alimentos enlatados

A preservação dos alimentos sempre foi uma preocupação evidente para a humanidade. Populações antigas já usavam métodos como secagem ao sol e adição de sal para este propósito. No final do século XVIII, para suprir necessidade militares, maiores incentivos foram dados ao desenvolvimento de novos métodos de conservação de alimentos (JORGE, 2013). Nesse período, o francês Nicolas Appert (1749 – 1841) desenvolveu um método de conservação que permitiu levar alimentos em conserva para as frentes de batalha. Este método consistia na aplicação de calor e fechamento hermético do recipiente de vidro (CARVALHO, 2012). Desde então, as embalagens foram se modernizando, sendo comercializada em diversas formas e a partir de diversas matérias primas.

As principais matérias primas das embalagens são vidros, madeira, plástico, papel e metais. Atualmente, as embalagens metálicas são amplamente comercializadas e aplicáveis no acondicionamento de diferentes tipos de alimentos e bebidas. Entre os materiais usados na fabricação, destacam-se a folha de flandres, folha cromada e a folha de alumínio (BARÃO, 2011).

A folha de flandres é o material mais usado na fabricação de embalagens para alimentos enlatados. É um material constituído basicamente por uma lâmina de aço de baixo teor de carbono, revestida por estanho em ambas as faces (liga de ferro e estanho, estanho livre e óxido de estanho), além de um filme de passivação e uma camada de verniz (BARÃO, 2011). Na Figura 1, está apresentado o esquema do corte transversal de uma folha de flandres.

Figura 1. Corte transversal de uma folha de flandres.



A aplicação do estanho é feita por eletrodeposição, a partir de soluções aquosas de sais de estanho. O processo de deposição do estanho empregado antes da Segunda Guerra Mundial consistia na imersão da chapa num banho de estanho fundido. Atualmente, este processo praticamente foi substituído pelo processo de estanhamento eletrolítico. Após a eletrodeposição do estanho, submete-se o revestimento à fusão para a obtenção do brilho e formação da camada de liga FeSn₂ (JORGE, 2013)

A camada de verniz não é uma obrigatoriedade na folha de flandres, porém, devido à preocupação com a possibilidade de migração de metais do recipiente para o alimento, são poucos os produtos que são comercializados sem essa proteção (BARÃO, 2011).

1.2. Metais em alimentos enlatados

Diversas podem ser as fontes de contaminantes metálicos em alimentos enlatados, seja ela de origem da própria embalagem ou oriunda do cultivo do alimento. Muitos trabalhos reportados na literatura envolvem estudos para determinação de metais em alimentos enlatados (BLUNDEN; WALLACE, 2003; BORGES et al., 2011; MORTE et al., 2009; TUZEN; SOYLAK, 2007b).

A interação do produto alimentício com a parede interna da embalagem pode favorecer a sua corrosão, ocasionando a migração de metais para o alimento. Estudos apontam que o uso de conservantes ácidos nesses alimentos intensificam este processo de contaminação (BLUNDEN; WALLACE, 2003).

1.2.1. Estanho

O estanho está diretamente ligado à produção de embalagens de lata que usam folha de flandres como matéria prima. Embora seja considerado um elemento atóxico, estudos alertam para seus efeitos gastrointestinais, tais como náusea, vômito e diarreia (MANZOORI; AMJADI; ABOLHASANI, 2006; RATANA-OHPAS et al., 1996).

Rončević et al. (2012) determinaram o teor de estanho em amostras enlatadas de frutas e vegetais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente e geração de hidretos (HG-ICP OES), e compararam com resultados obtidos utilizando espectrometria de absorção atômica (AAS). Para geração dos hidretos, foram adicionados ácido tartárico e solução de borohidreto de sódio. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $6,4 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Para avaliação da exatidão do método, foi realizado teste de adição e recuperação, obtendo-se valores de recuperação entre 98 e 102%. Após quantificação de estanho nas amostras, foi possível verificar que concentrações dez vezes maiores deste elemento foram obtidas nas latas sem aplicação da camada de verniz.

Manzoori, Amjadi e Abolhasani (2006) desenvolveram um método de fluorescência a partir de um complexo formado entre o estanho e o 1-(2-piridilazo)-2-naftol em meio micelar. O método desenvolvido obteve uma faixa linear entre 0,01 e $0,8 \text{ g mL}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,9991. Foi atingido um limite de detecção de 2 ng mL^{-1} e uma precisão em termos de desvio padrão relativo de 0,74% para uma concentração de $0,1 \text{ g mL}^{-1}$ de estanho. O método foi aplicado com sucesso em diversas amostras de produtos enlatados.

Knápek et al. (2009) determinaram a concentração de estanho em 222 amostras de alimentos enlatados, incluindo frutas em conserva, vegetais e carnes enlatadas. As amostras foram digeridas por meio de um sistema de digestão ácida com radiação de micro-ondas e para quantificação foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS). O limite de detecção obtido foi de 4 mg kg^{-1} e a concentração na amostra variou de 4 a 353 mg kg^{-1} . Os autores também

evidenciaram o aumento da concentração de estanho nas amostras de frutas em conserva quando as mesmas foram armazenadas abertas por dois dias à 6 °C.

1.2.2. Ferro

Assim como o estanho, o ferro é um dos componentes metálicos das embalagens. Trabalhos com o propósito de determinar a concentração desse metal em amostras de alimentos enlatados são reportados na literatura.

Mol (2011) determinou a concentração de ferro, zinco, cobre, cádmio, estanho, mercúrio e chumbo em amostras de peixes em conserva comercializadas na Turquia. A quantificação desses metais foi realizada utilizando um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). As concentrações médias de ferro nas espécies de Trutas arco-íris (*Oncorhynchus mykiss Walbaum*) e Anchovas (*Engraulis encrasicolus Linnaeus*) foram 6,98 e 50,71 mg kg⁻¹, respectivamente, valores esses superiores aos aceitáveis para esse gênero alimentício.

Tuzen e Soylak (2007) utilizaram a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e F AAS para determinar a concentração de cobre, zinco, manganês, ferro, selênio, alumínio e cromo em amostras de peixes enlatados comercializados em supermercados da Turquia. A exatidão do método foi comprovada através da análise de material de referência certificado de músculo de peixe (NRCC-DORM-2). A determinação do ferro foi realizada empregando F AAS e um limite de detecção de 0,009 mg L⁻¹ foi alcançado. A concentração de ferro nas amostras analisadas variou de 10,2 a 30,3 µg g⁻¹, valores concordantes com os revisados pelos autores.

1.2.3. Cádmio

Embora não esteja ligado diretamente à fabricação das embalagens de alimentos enlatados, o cádmio é um elemento encontrado naturalmente em ambientes aquáticos, tendo seus níveis aumentados por atividades industriais, agrícolas e de mineração (OLMEDO et al., 2013). Dessa forma, alimentos de origem

marinha podem se apresentar como fonte de contaminação de cádmio para os seres humanos.

O cádmio também pode ser encontrado em alimentos de origem vegetal, quando incorporado aos fertilizantes usados nas plantações através de processos de intemperismo, erosão e atividade vulcânica, ou a partir de fontes antropogênicas (BORGES et al., 2011) ou ainda em águas que são utilizadas para irrigação (CIOBANU; ŞLENCU; CUCIUREANU, 2013).

Shiber (2011) realizou a determinação de arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio em dezessete amostras de sardinhas enlatadas comercializadas nos Estados Unidos. Para determinação do cádmio, foi utilizada a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. A concentração de cádmio encontrada ficou entre 0,01 e 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Tuzen e Soylak (2007) determinaram a concentração de cobre, zinco, manganês, ferro, selênio, alumínio e cromo em amostras de peixes enlatados comercializados em supermercados da Turquia. Para quantificação do cádmio utilizou-se GF AAS. A exatidão do método foi comprovada mediante análise de material de referência certificado de músculo de peixe (NRCC-DORM-2 - *Dogfish Muscle*). A concentração de ferro nas amostras analisadas variou de 0,06 a 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$.

1.3. Espectrometria de absorção atômica

Diversas são as técnicas analíticas já consolidadas para determinação de metais em diferentes amostras e níveis de concentração, sendo as técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) as mais difundidas e empregadas (ALAN et al., 2008; BORGES; WELZ; HEITMANN, 2005).

As técnicas de AAS se baseiam no princípio de que átomos livres, no estado gasoso, após serem gerados em um atomizador, são capazes de absorver radiação de comprimento de onda específico que é emitida por uma fonte espectral.

No âmbito da AAS, as técnicas existentes são:

- Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS);
- Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG AAS);
- Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS);
- Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS):
 - Forno de grafite (GF AAS);
 - Filamento de tungstênio (ETAW AAS).

1.3.1. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite

A proposta do uso do forno de grafite foi colocada por Boris V. L'vov em 1959 (L'VOV, 1961). Um método foi sugerido para fins analíticos, no qual uma substância era completamente vaporizada em uma espécie de forno constituído de grafite. L'vov salienta em seu trabalho que o uso desse método para análises quantitativas, empregando espectros de absorção atômica, eliminava o efeito da composição da amostra sobre os resultados analíticos. Esta eliminação da matriz se tornou uma das principais vantagens da técnica.

Após algumas adaptações, os espectrômetros de absorção atômica com forno de grafite começaram a ser comercializados (STURGEON, 1997). Um dos principais atrativos do uso do forno de grafite como atomizador foi proporcionar a atomização de toda amostra em um curto período de tempo. Além disso, um maior tempo de residência do analito no caminho óptico era obtido. Essas particularidades possibilitaram a obtenção de limites de detecção mais baixos do que os obtidos com F AAS (HILL et al., 1994; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; WELZ, 1999).

Posteriormente, a fim de propor condições que garantam a determinação no forno de grafite com mínimas ou nulas interferências, Slavin criou um conjunto de condições conhecido como STPF (do inglês *Stabilized Temperature Platform Furnace*) (SLAVIN, 1989). As seguintes condições foram então estabelecidas:

- Emprego da plataforma L'vov;
- Aquecimento rápido na etapa de atomização;
- Parada no fluxo do gás na etapa de atomização;
- Uso de tubos revestidos com grafite pirolítico;
- Aparato eletrônico eficiente para aquisição de sinais analíticos;
- Uso do modo de integração por área de pico ao invés de altura de pico;
- Uso de um corretor de sinal de fundo eficiente;
- Uso de modificadores químicos.

A partir deste conceito, os modificadores químicos passaram a ser amplamente estudados e utilizados. Seu uso está associado à estabilização térmica do analito, de modo a alcançar maiores temperaturas de pirólise ou ainda para aumentar a volatilidade dos concomitantes da matriz (SCHLEMMER; WELZ, 1986).

Independente do propósito de sua aplicação, seu uso deve estar de acordo com algumas exigências, entre elas:

- O analito deve ser estabilizado de tal forma, que temperaturas elevadas sejam alcançadas para permitir a volatilização dos concomitantes da matriz.
- O modificador deve ser aplicável ao maior número possível de elementos;
- O modificador deve estar disponível com pureza elevada, de modo a não conter o elemento de interesse em concentrações detectáveis;
- A vida útil do forno de grafite não deve ser reduzida significativamente pelo uso do modificador químico.

Portanto, o uso de modificadores e das demais condições STPF possibilitaram que a técnica GF AAS se tornasse uma técnica de sucesso devido à sua alta sensibilidade e aplicabilidade. Posteriormente, o desenvolvimento de uma fonte contínua agregou à essa técnica novas possibilidades como a determinação simultânea, entre outras.

1.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

Ainda que a espectrometria de absorção atômica tenha ganhado destaque inicial com lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação, os primeiros espectrômetros projetados ainda no século XIX possuíam fonte contínua. O uso desse tipo de fonte tornou-se inviável na época, dando espaço para a grande aceitação das técnicas de emissão óptica. Ainda no mesmo século, as dificuldades referentes ao uso desse tipo de fonte puderam ser superadas e o primeiro espectrômetro pôde ser comercializado no ano de 2004 (BORGES; WELZ; HEITMANN, 2005; DOS SANTOS et al., 2009a; RESANO; GARCÍA-RUIZ, 2011; WELZ, 2005).

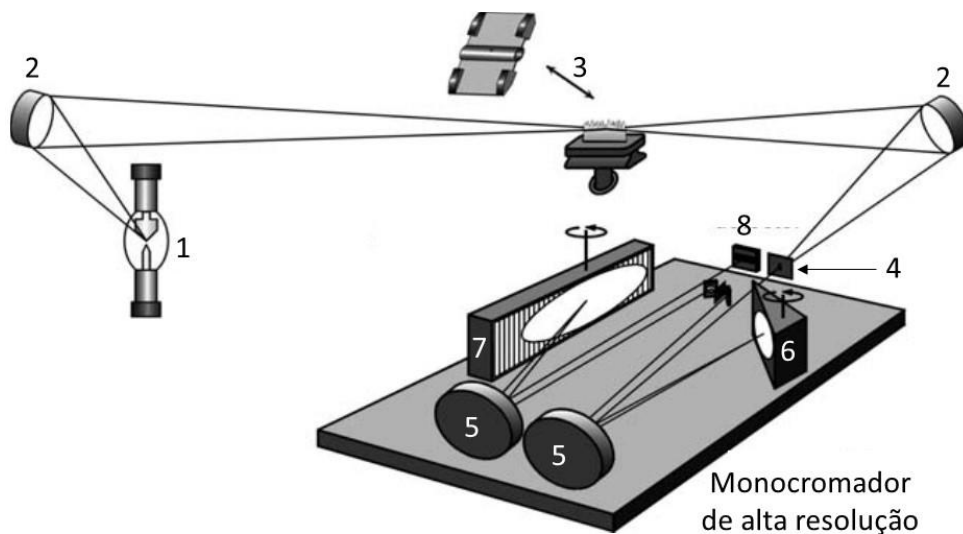
Neste sentido, os espectrômetros de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) atuais utilizam como fonte de radiação uma lâmpada de arco curto de xenônio. A lâmpada opera numa potência de 300 W e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles. Por isso, essa fonte apresenta intensidade de 1 a 3 vezes maior que a convencional lâmpada de cátodo oco, o que confere a essa técnica algumas vantagens, como por exemplos, a melhora na razão sinal/ruído e ampla faixa de intervalo de comprimento de onda (190-850 nm) (BORGES; WELZ; HEITMANN, 2005; WELZ, 2005).

1.4.1. Instrumentação

A configuração atual dos espectrômetros para HR-CS AAS está representada na Figura 2. Nesta configuração, a radiação emitida por uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade atravessa o compartimento de absorção. Essa lâmpada emite radiação numa faixa de 190 a 850 nm e opera em altas temperaturas (modo *hot spot*). Em seguida, a radiação é dirigida a um monocromador duplo de alta resolução, constituído por um prisma e por uma rede de difração *echelle*. Após ser resolvida no monocromador, ela atinge o detector. E por fim, a intensidade da radiação é convertida em absorvância para cada pixel individualmente. Este detector é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 512 pixels, dos quais 200 são utilizados para propósitos analíticos, sendo iluminados e

lidos simultaneamente (BORGES; WELZ; HEITMANN, 2005; WELZ, 2005; WELZ et al., 2006).

Figura 2. Representação de um HR-CS AAS: (1) Lâmpada de arco curto de xenônio; (2) Espelhos elipsoidais focalizadores; (3) Atomizador; (4) Fenda de entrada; (5) Espelhos parabólicos; (6) Prisma; (7) Rede echelle; (8) Detector CCD.



Fonte: Adaptada de WELZ (2005)

Entre as principais vantagens desse sistema se destacam (WELZ et al., 2003):

- A melhora da razão sinal/ruído em virtude da elevada intensidade da fonte contínua, como já mencionado, resultando assim em melhor precisão e limites de detecção;
- Possibilidade em determinar novos elementos, para os quais fontes de radiação ainda não estão disponíveis;
- A visualização de toda a região espectral nas vizinhanças da raia analítica, possibilitando a obtenção de mais informações do que as obtidas por instrumentos convencionais de AAS;
- Correção simultânea real da radiação de fundo nas proximidades da raia analítica, em virtude da detecção com arranjo de carga acoplada.

Como consequência da visualização de toda a janela espectral (aproximadamente $\pm 0,20$ nm em ambos os lados da linha analítica), três modos de visualização dos dados analíticos são possíveis:

- Sinal transiente (absorvância versus tempo);
- Absorvância integrada em função do comprimento de onda;
- Espectro tridimensional que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda.

Outras consequências da visualização do ambiente espectral é a possibilidade de verificar e estudar interferências espectrais, sendo possível armazenar espectros de referência para efetuar a correção de fundo com o uso de um algoritmo de mínimos quadrados. Além disso, torna-se possível a determinação simultânea de mais de um elemento (WELZ, 2005; WELZ et al., 2003, 2006).

1.4.2. Determinação simultânea

Como já mencionado, a HR-CS AAS apresenta diversas vantagens quando comparada com a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS). Porém, a vantagem que talvez expresse com maior clareza o grande potencial dessa técnica é a possibilidade de determinar simultaneamente dois ou mais analitos.

Esse tipo de determinação depende de algumas particularidades. Para que um segundo analito possa ser determinado simultaneamente, é necessário que o mesmo apresente linha de absorção atômica na mesma janela espectral do primeiro analito. Uma consequência inerente à necessidade das linhas espectrais estudadas estarem numa janela tão estreita é o fato de que uma ou mais linhas utilizadas não será a mais sensível, sendo necessário o uso de artifícios para aumento da sensibilidade (DITTERT et al., 2009; DOS SANTOS et al., 2009a; VIGNOLA et al., 2010).

A adequação das linhas de absorção nem sempre é uma tarefa fácil, visto que, o uso de linhas de baixa sensibilidade pode inviabilizar a determinação por não estarem compatíveis com a concentração dos analitos nas amostras. Alguns

trabalhos na literatura reportam a determinação simultânea de pelo menos dois analitos utilizando o HR-CS AAS.

Vignola et al. (2010) propuseram um método para determinação simultânea de cádmio e ferro em amostras de lodo de esgoto por amostragem de suspensão. Para determinação de cádmio foi utilizada a linha primária em 228,802 nm enquanto que para o ferro foi utilizada a linha secundária em 228,725 nm. As temperaturas otimizadas de pirólise e de atomização foram 1300 e 2300 °C, respectivamente. Um sinal de fundo estruturado característico de moléculas foi observado, porém, não houve sobreposição espectral com os sinais dos analitos. Teste de adição e recuperação foi realizado para amostras reais, resultando em recuperações entre 90 e 105%. A exatidão do método foi comprovada através da análise de dois materiais de referência certificados (BCR 144R e BCR 146R). O limite de detecção e massa característica obtidos para o Cd foi de 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,9 pg e para Fe foi de 90 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,6 ng, respectivamente.

Quadros et al. (2010) determinaram simultaneamente níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF AAS) para avaliação de amostras de óleo bruto oriundas do Brasil e Venezuela. As linhas secundárias utilizadas foram de 305,432 e 305,633 nm para o níquel e vanádio, respectivamente. A determinação da fração não volátil dos analitos foi realizada na emulsão sem adição de ácido nítrico e o teor total foi determinado na presença do ácido, sendo a fração volátil calculada por diferença. Os limites de detecção (3σ ; $n=10$) foram de 3 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Ni e 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o V. A precisão, expressa através do desvio padrão relativo, foi inferior a 9% e os valores de massa característica foram 320 e 85 pg para Ni e V, respectivamente.

Resano et al. (2013) exploraram a amostragem sólida para determinação simultânea de Co, Fe, Ni e Pb em amostras de nano tubos de carbono empregando HR-CS GF AAS. As linhas de absorção exploradas foram 283,245 nm (Fe); 283,306 nm (Pb); 283,393 e 283,443 nm (Co) e 283,455 nm (Ni). Limites de detecção, em massa, de 23 pg (Pb), 6 ng (Fe), 65 ng (Ni) e 86 ng (Co) foram obtidos quando 100 ng de paládio foi usado como modificador químico. A exatidão do método foi avaliada através da análise de um candidato a material de referência, 2LV-BIO-

SWCNT-1 (*National Research Council Canada*). A precisão do método variou de 7 a 15 % em termos de desvio padrão relativo.

Dos Santos et al. (2009b) desenvolveram um método por amostragem sólida para determinação de Cd e Fe em amostras de solo e de feijão por HR-CS GF AAS. A linha de absorção primária selecionada para o Cd foi em 228,802 nm e a linha secundária do Fe em 228,726 nm. Os limites de detecção foram 2,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd e 4,5 mg kg^{-1} para Fe. O desvio padrão relativo variou de 4 a 7% para Cd e de 5 a 28% para o Fe. A exatidão confirmada pela análise de dois materiais de referência certificados.

Dos Santos et al. (2009a) determinaram a concentração de cádmio e ferro em amostras de grãos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem sólida (SS-HR-CS GF AAS). A linha de absorção para o Cd foi a 228,802 nm e a linha secundária do Fe a 228,726 nm. Como modificador químico permanente foi utilizada uma mistura de tungstênio e irídio, alcançando uma temperatura de pirólise de 700 °C. Duas temperaturas de atomização foram usadas sequencialmente, 1700 °C para o Cd e 2600 °C para o Fe. As massas características obtidas foram 0,9 pg e 1,2 ng para Cd e Fe, respectivamente. Os limites de detecção foram 0,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd e 0,5 mg kg^{-1} para Fe. A precisão, expressa em termos do desvio padrão relativo, foi inferior a 7 % para o Cd e variou de 4 a 13% para o Fe.

Gómez-nieto et al. (2013) investigaram a determinação simultânea e direta de níquel e ferro em amostras de plantas e fungos liquenizados por HR-CS GF AAS. A linha primária de ressonância selecionada para o níquel foi 232,003 nm e a linha secundária para o ferro foi 232,036 nm. O material de referência certificado (SRM NIST 1575a) foi utilizado para otimização das condições experimentais do método. Os limites de detecção foram de 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o níquel e de 0,40 mg kg^{-1} para o ferro. A precisão do método foi avaliada em termos do desvio padrão relativo e ficou compreendida na faixa de 7 a 12%.

Considerando os trabalhos reportados na literatura, pode-se dizer que a determinação simultânea de cádmio, estanho e ferro, até o momento, não foi realizada. Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de método

para a determinação simultânea desses elementos em amostras de alimentos enlatados.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um método para determinação simultânea de cádmio, estanho e ferro em alimentos enlatados empregando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica em forno de grafite.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o uso de diferentes modificadores químicos na determinação simultânea de cádmio, estanho e ferro;
- Avaliar a estabilidade térmica dos metais através da construção de curvas de pirólise e atomização, de modo que seja possível a determinação simultânea dos mesmos;
- Investigar a possibilidade do uso da técnica de calibração externa, comparando as inclinações das curvas aquosas com as curvas obtidas pela técnica de adição de analito;
- Aplicar o método proposto em amostras de conservas de alimentos enlatados comercializados na cidade de Salvador – BA;
- Avaliar as concentrações de cádmio, estanho e ferro encontradas nas amostras com base nos limites estabelecido por agências regulamentadoras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Foi empregado neste trabalho um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica em forno de grafite (HR-CS GF AAS), ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Este equipamento opera com uma lâmpada de arco curto de xenônio no modo *hot spot*. Essa lâmpada emite radiação contínua numa faixa entre 190 e 850 nm e potência de 300 W. Além disso, o equipamento dispõe de um monocromador *double-echelle* (DEMON) de alta resolução e um detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 512 pixels, dos quais 200 são usados para propósitos analíticos.

Para as análises, utilizou-se um tubo de grafite revestido piroliticamente e com plataforma de L'vov, aquecido transversalmente e a introdução da amostra foi realizada por meio de um amostrador automático, MPE60 (Analytik Jena). Argônio com 99,998% de pureza (White Martins, Brasil) foi utilizado como gás de arraste numa vazão de 2,0 L min⁻¹.

A determinação simultânea foi realizada utilizando a linha primária de ressonância do cádmio, correspondente a 228,802 nm e as linhas secundárias, 228,725 nm e 228,668 nm, foram utilizadas para ferro e estanho, respectivamente. Os sinais de absorvância dos analitos foram medidos por área de pico usando 3 pixels para o cádmio e ferro e 5 pixels para o estanho. O tempo de integração estabelecido para Cd foi de 2,03 segundos e de 6 segundos para o Fe e Sn. Todas as determinações foram realizadas utilizando 6 µL de uma mistura de paládio 0,1% (m v⁻¹) e magnésio 0,05% (m v⁻¹). O programa de temperatura do forno de grafite otimizado está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Cd, Fe e Sn para amostras de alimentos enlatados por HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Vazão do argônio (L min ⁻¹)
Secagem 1	80	6	20	2
Secagem 2	110	3	20	2
Secagem 3	140	5	10	2
Pirólise	700	300	10	2
Atomização	2550	FP*	6	0
Limpeza	2551	500	4	2

* FP = Força total (Full Power)

Tabela 2. Condições operacionais e instrumentais do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

Parâmetro	Condição
Radiofrequência do gerador (MHz)	40
Potência do gerador de radiofrequência (kW)	1,3
Câmara de nebulização	<i>Struman-Masters</i>
Nebulizador	V-Groove
Tempo de integração do sinal (s)	1
Vazão do argônio principal (L min ⁻¹)	15
Vazão do argônio auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do argônio de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Velocidade da bomba peristáltica (mL min ⁻¹)	2
Detector	CCD
Linha de emissão (nm)	189,927

Para decomposição ácida assistida por micro-ondas das amostras, foi utilizado um forno de micro-ondas (ETHOS EZ, Milestone, Sorisole, Itália). Esse forno possui capacidade para 10 frascos de polímero perfluoroalcoxi. O sistema pode alcançar a potência, temperatura e pressão máxima de 1000 W, 220 °C e 35 bar, respectivamente.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com visão axial (Vista Pro Varian, Mulgrave, Austrália) foi empregado na determinação de Sn para fins de validação. A Tabela 2 apresenta as condições operacionais do equipamento.

3.2. Materiais e reagentes

Ácido nítrico concentrado (Merck, Darmstadt, Germany) foi utilizado no preparo das soluções de referência e na etapa de decomposição das amostras. Utilizou-se também uma solução de peróxido de hidrogênio (30% v v⁻¹) (Merck, Darmstadt, Germany) no procedimento de decomposição das amostras. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ cm⁻¹) obtida a partir de um sistema purificador de água Milli-Q (Milipore Corporation, Bedford, Estados Unidos).

As soluções de referência utilizadas na curva de calibração do equipamento foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Cd, Sn e Fe (SpecSol, Quimlab Química e Metrologia, São José dos Campos, Brasil) em meio de 2,0 mol L⁻¹ de ácido nítrico. Soluções estoques de Pd e Mg (SpecSol, Quimlab Química e Metrologia, São José dos Campos, Brasil) na concentração de 1,0 e 0,4 % (m v⁻¹), respectivamente, foram usadas no preparo dos modificadores químicos estudados.

As vidrarias utilizadas foram previamente descontaminadas antes de sua utilização. De início, as vidrarias foram imersas em uma solução de Extran 5% (v v⁻¹) (MERCK, Alemanha) durante 24 horas. Em seguida, foram enxaguadas com água deionizada e imersa em uma solução de ácido nítrico 10% (v v⁻¹) durante 48 horas. Por fim, foram lavadas com água ultrapura e colocada para secar à temperatura ambiente.

3.3. Amostras

As amostras enlatadas de tomate descascado e de sardinha em conserva foram adquiridas em supermercados da cidade de Salvador, Bahia. Ao todo, foram sete amostras de tomate descascado em suco de tomate e quatro de sardinha, sendo duas de sardinha em conserva de molho de tomate e duas em conserva a base de azeite. Para todas as amostras adquiridas, apenas as conservas foram utilizadas para estudo.

A Tabela 3 apresenta a codificação das amostras de acordo com o tipo de conserva.

Tabela 3. Códigos das amostras em função do tipo de conserva

Amostras de tomate descascado enlatado	Amostra de sardinha enlatada	
	Óleo	Molho de tomate
ST1	O1	MT1
ST2	O2	MT2
ST3		
ST4		
ST5		
ST6		
ST7		

3.4. Procedimento de decomposição ácida

O procedimento de decomposição ácida consistiu na adição nos tubos de PTFE de 3 mL de ácido nítrico concentrado, 1 mL de peróxido de hidrogênio e 4 mL de água ultra-pura à aproximadamente 1,0 g da amostra. Posteriormente, os recipientes contendo a mistura foram devidamente fechados e levados ao forno de micro-ondas para a execução das condições operacionais descritas na Tabela 4. Todas as digestões foram realizadas em triplicata e as soluções dos digeridos

diluídas para 15 mL com água ultrapura. Para garantia da inexistência de contaminação pelos reagentes, soluções dos reagentes (brancos analíticos) foram digeridas .

Tabela 4. Programa de aquecimento para a digestão ácida assistida por micro-ondas.

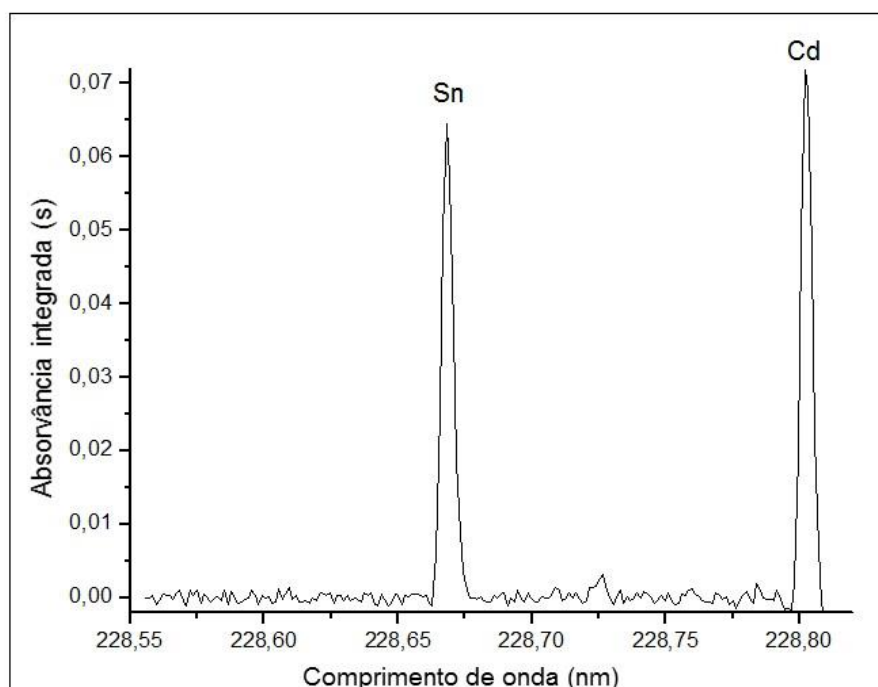
Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	800	4	80
2	800	2	80
3	1000	4	120
4	1000	4	120
5	1000	15	200
6	1000	10	200
Ventilação	-	10	-

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo da medida simultânea de Cd e Sn

Inicialmente, estudos foram realizados para avaliação da possibilidade de determinação simultânea de cádmio e estanho. Os espectrômetros de absorção atômica com fonte contínua disponíveis comercialmente não foram projetados para satisfazer a determinação multielementar simultânea. Porém, esse tipo de determinação se torna possível pela capacidade da técnica de visualização de toda janela espectral numa faixa de aproximadamente 0,3 nm e quando um segundo analito absorve radiação detectável na mesma janela espectral da linha utilizada para a determinação do primeiro analito. Dessa forma, para a determinação simultânea de Cd e Sn, as linhas espectrais selecionadas mencionadas distam 0,1338 nm como pode ser observado na Figura 3, o que atende a restrição citada anteriormente (RESANO et al., 2011).

Figura 3. Absorvância integrada versus comprimento de onda para padrão aquoso, $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1mg L^{-1} de Sn. Temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização de $2550 \text{ }^\circ\text{C}$.



Outro pré-requisito para a realização da determinação simultânea é o emprego de uma condição térmica de compromisso entre os analitos. As temperaturas de pirólise e de atomização devem ser otimizadas de tal forma que o analito mais volátil seja o determinante para a temperatura de pirólise e o analito mais refratário o determinante para a temperatura de atomização. Isso torna o uso de modificadores químicos indispensável nesse tipo de determinação, principalmente quando há diferença na estabilidade térmica das espécies químicas de interesse.

4.1.1. Estudo do modificador químico

Curvas de pirólise e de atomização para Sn e Cd foram realizadas a fim de obter uma condição capaz de satisfazer os dois analitos. Para tal, dois modificadores químicos foram estudados. Uma solução de 0,1% (m v⁻¹) de magnésio e uma mistura de paládio e magnésio, 0,1 e 0,05% (m v⁻¹), respectivamente. Curvas de pirólise e de atomização utilizando padrão aquoso contendo 1 µg L⁻¹ de Cd e 1 mg L⁻¹ de Sn foram realizadas, na ausência (Figura 4) e na presença de 5 µL dos diferentes modificadores químicos (Figura 5 e 6).

Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise e atomização no padrão aquoso contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn, na ausência de modificador químico.

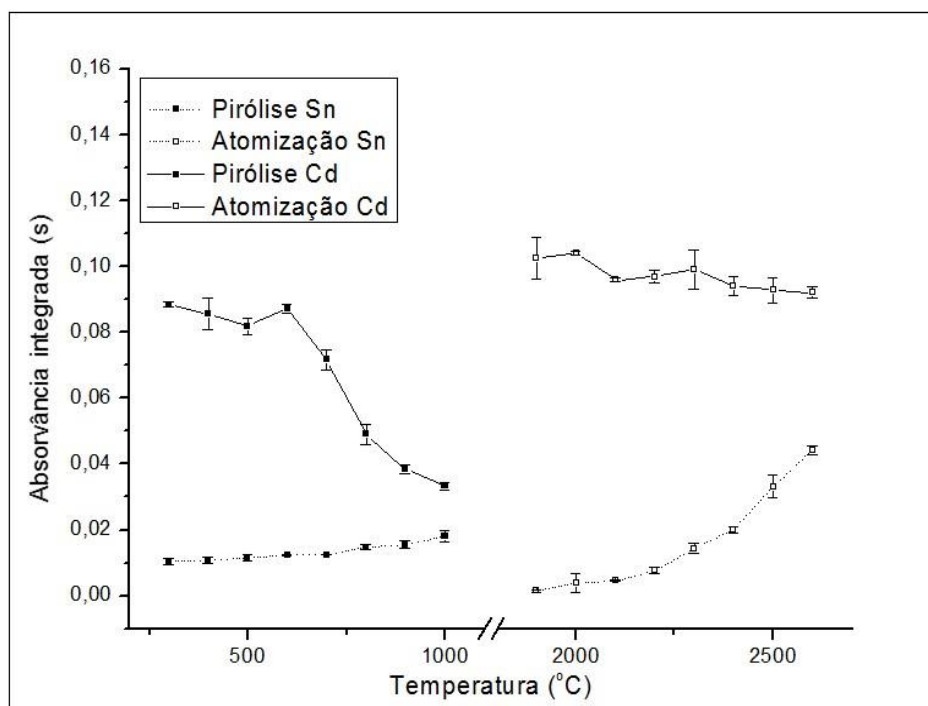


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e atomização no padrão aquoso contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn, na presença de Mg 0,1% (m v^{-1}) como modificador químico.

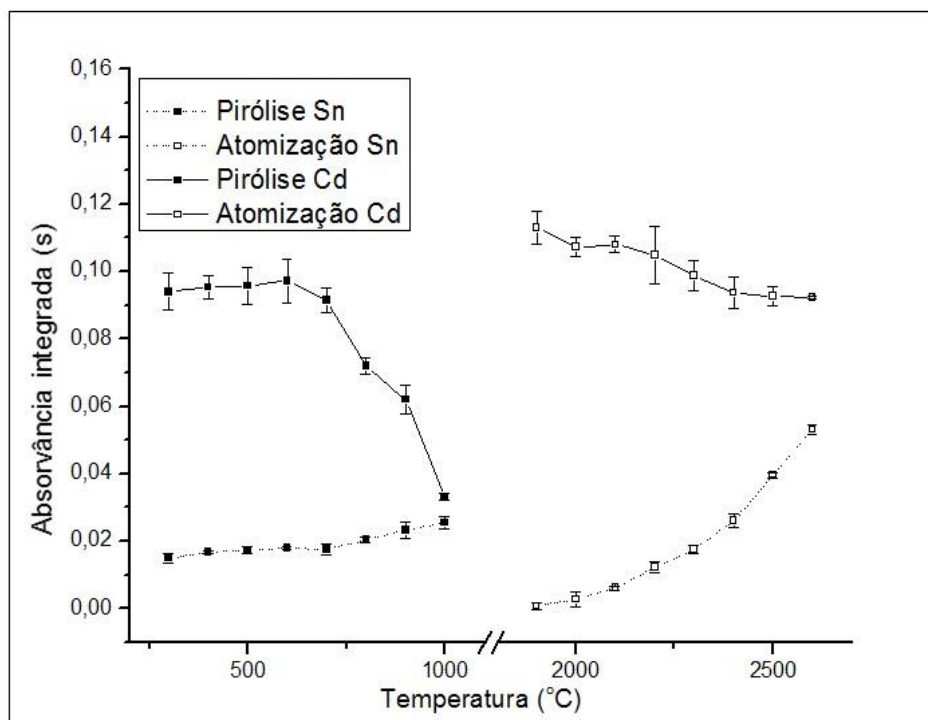
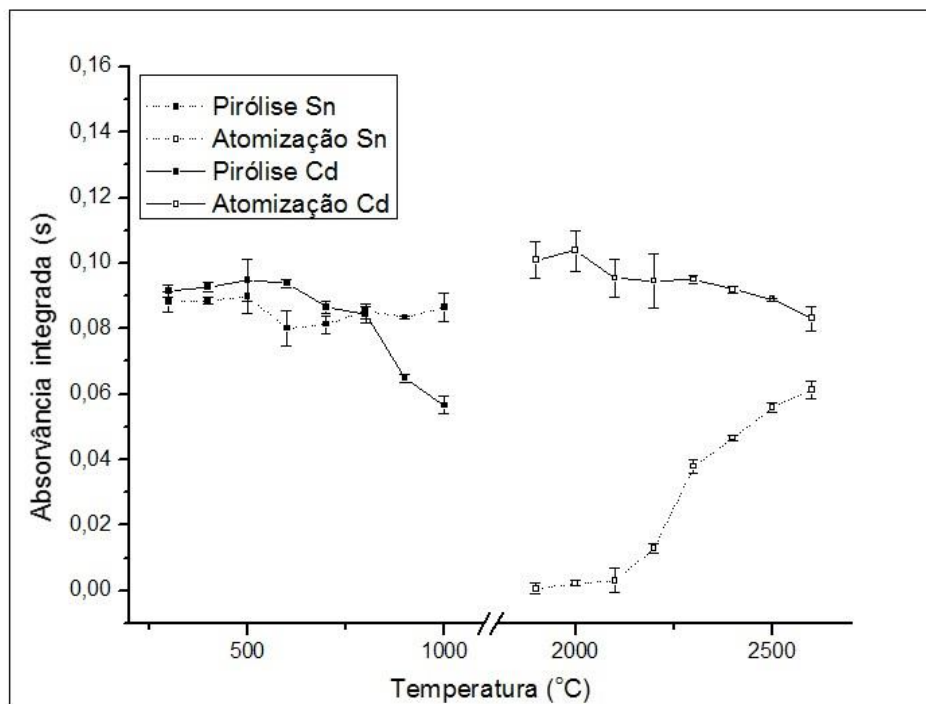


Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização no padrão aquoso contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 1 mg L^{-1} de Sn, na presença de uma mistura de paládio 0,1% (m v^{-1}) e magnésio 0,05% (m v^{-1}) como modificador químico.



As curvas de pirólise foram construídas fixando a temperatura de atomização em $2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e variando a temperatura de pirólise entre 300 e $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com incrementos de $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir dos resultados obtidos e apresentados na Figura 4, é possível verificar que na ausência do modificador químico, houve uma diminuição nos valores de absorvância do Cd a partir de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o que indica perda significativa desse analito. Esse resultado contrasta com trabalhos reportados na literatura, os quais evidenciam perdas significativas no sinal de absorvância do cádmio a partir de 400°C (DA SILVA et al., 2011). Uma provável explicação para o efeito observado é que a alta concentração de Sn pode estar estabilizando termicamente o Cd, permitindo assim trabalhar com temperaturas mais elevadas. Outra observação que corrobora essa hipótese foi a pequena diferença entre o comportamento térmico do Cd na ausência e na presença dos modificadores químicos estudados. Temperaturas de pirólise de 600 e $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foram alcançadas sem e com modificador químico, respectivamente.

Com base nas Figuras 4, 5 e 6 apresentadas, observou-se que na etapa de pirólise o Sn possui estabilidade térmica na faixa de temperatura estudada (300 a 1000 °C), uma vez que não houve diferença significativa entre os valores de absorvância do Sn para as diferentes temperaturas. Embora isso tenha sido observado, foi possível verificar nesse estudo um significativo aumento da sensibilidade quando foi usado o modificador de Pd/Mg.

A interpretação dos resultados obtidos na etapa de atomização indica que o emprego de temperaturas mais altas fornece maiores sinais analíticos para o Sn. Já para o Cd, foi possível verificar um discreto decaimento nos valores de absorvância. Como a determinação do Sn foi realizada em uma linha secundária de baixa sensibilidade, optou-se por priorizar uma maior temperatura de atomização, que foi fixada em 2550 °C.

Para avaliar a influência dos modificadores na sensibilidade do método para determinação de Sn e de Cd, foram construídas curvas de calibração aquosa na ausência e na presença dos modificadores químicos. Foram usadas as temperaturas de pirólise e atomização de 700 e 2550 °C, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta os valores dos coeficientes angulares obtidos para os analitos na ausência e na presença dos diferentes modificadores. As curvas de calibração referentes ao estudo de sensibilidade do Cd e do Sn estão apresentadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Tabela 5. Coeficientes angulares das curvas aquosas de Sn e Cd na presença e na ausência dos modificadores.

Modificador (m v ⁻¹)	Coeficiente angular	
	Cd (L µg ⁻¹)	Sn (L mg ⁻¹)
Pd 0,1% e Mg 0,05%	0,0412 ± 0,0043	0,0882 ± 0,0039
Mg 0,05%	0,0411 ± 0,0032	0,0567 ± 0,0031
Sem modificador	0,0345 ± 0,0041	0,0330 ± 0,0031

Figura 7. Curvas de calibração aquosa para o Sn na ausência e na presença dos diferentes modificadores químicos.

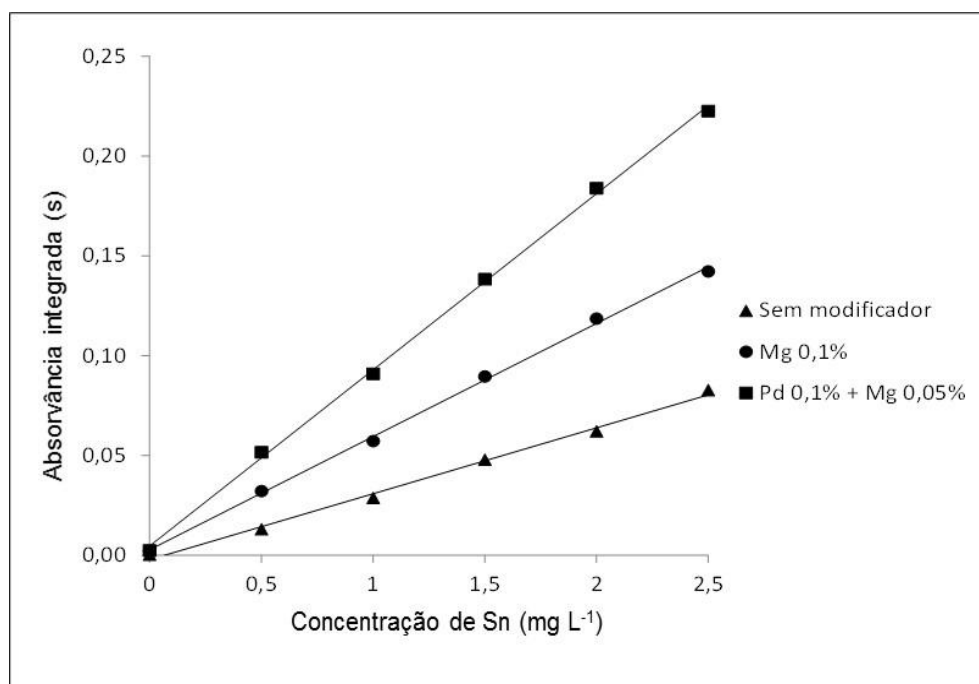
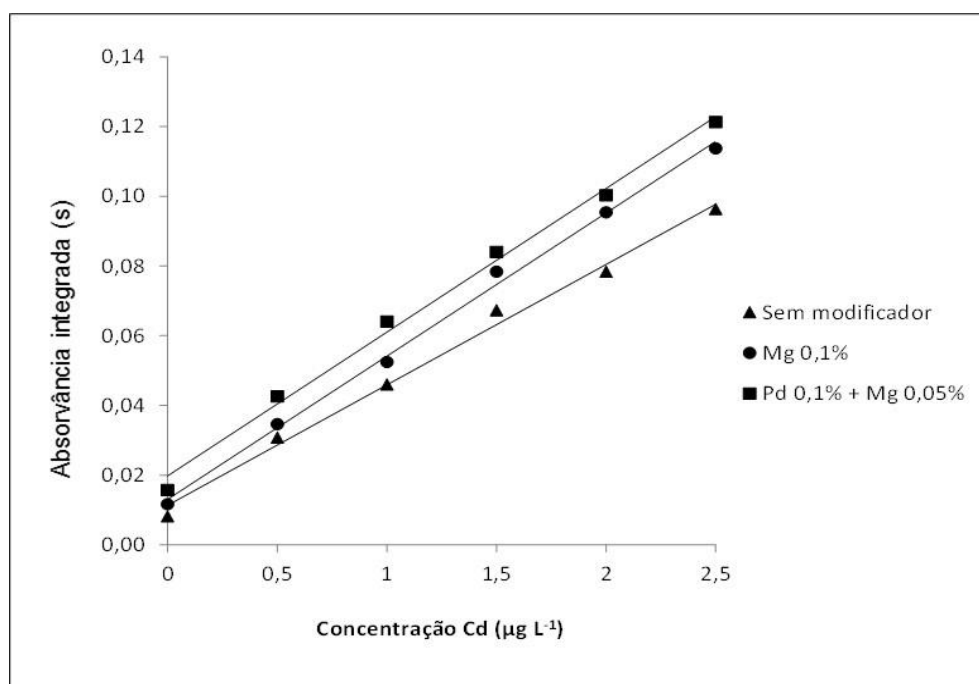


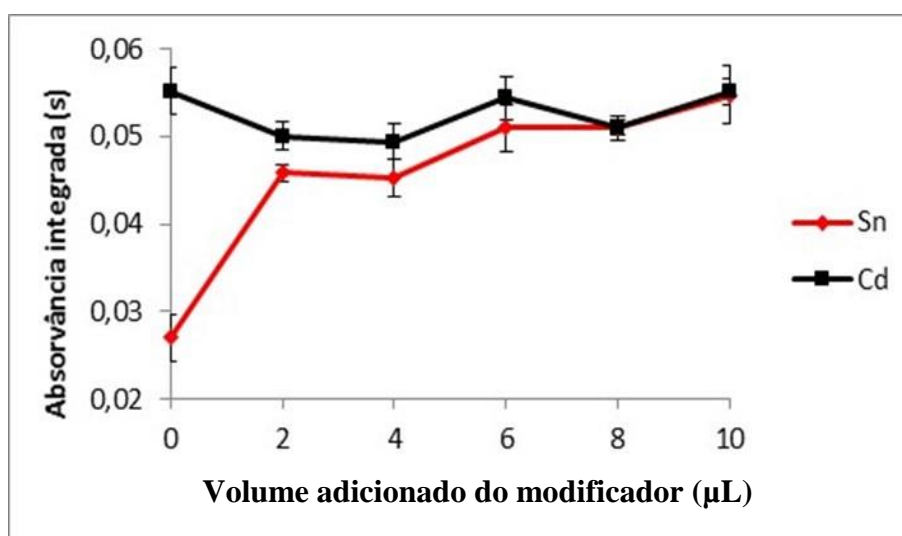
Figura 8. Curvas de calibração aquosa para o Cd na ausência e na presença dos diferentes modificadores químicos.



Considerando as inclinações das curvas de calibração aquosa do Sn na ausência e na presença dos diferentes modificadores, foi possível constatar que uma maior inclinação pôde ser verificada quando a mistura Pd/Mg foi utilizada como modificador. Isso está de acordo com o comportamento do Sn observado na curva de pirólise e atomização apresentada na Figura 6, quando a mistura de paládio e magnésio foi utilizada. Em contrapartida, no estudo de sensibilidade para determinação de Cd, os valores de inclinação obtidos sem e com o uso dos modificadores não apresentaram diferença. Dessa forma, optou-se por utilizar a mistura Pd/Mg como modificador químico nos estudos posteriores.

A influência do volume do modificador nos sinais de absorvância de Cd e Sn também foi avaliada. Uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Sn foi preparada e os sinais de absorvância foram registrados usando volumes crescentes de modificador químico. A Figura 9 apresenta os sinais obtidos para Cd e Sn com 2, 4, 6, 8 e 10 μL do modificador e empregando as temperaturas de pirólise e atomização de 700 e 2550 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

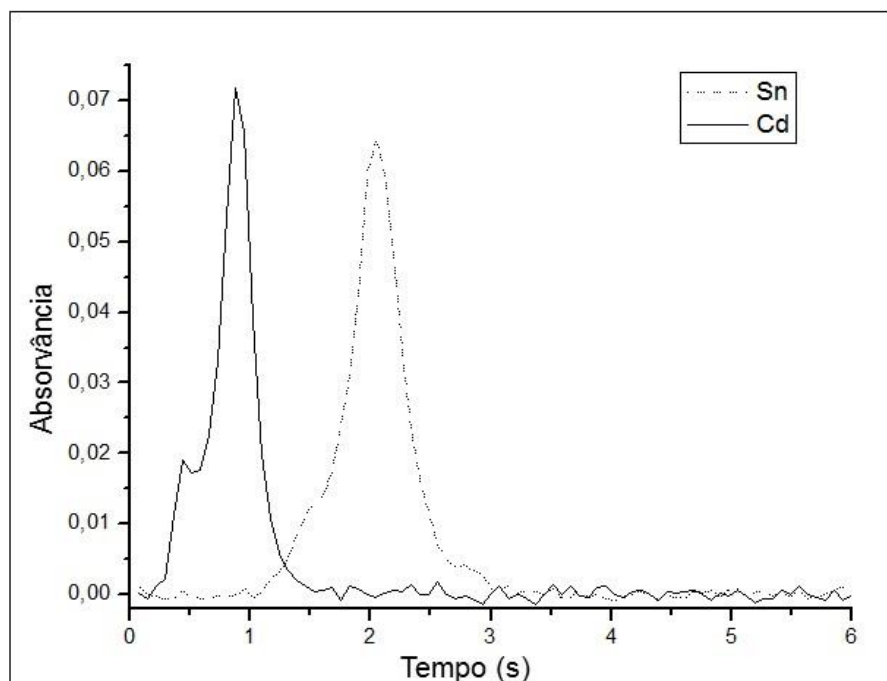
Figura 9. Estudo do volume da mistura paládio 0,1% (m v^{-1}) e magnésio 0,05% (m v^{-1}) na determinação simultânea de Cd e Sn. Temperatura de pirólise de 700 e de atomização de 2550 $^{\circ}\text{C}$.



O estudo do volume do modificador sugere mais uma vez a hipótese de que a alta concentração do Sn influencia no sinal do Cd, visto que o sinal de absorvância do Cd se mostrou constante independente do uso e do volume do modificador. Esse estudo também evidencia que para a determinação do Sn, a ausência do modificador químico resulta em um sinal de absorvância muito inferior aos obtidos na presença da mistura Pd/Mg. Além disso, é possível perceber que a partir de 6 μL do modificador, os valores de absorvância do estanho não diferem significativamente. Dessa forma, esse volume foi adotado para os experimentos posteriores.

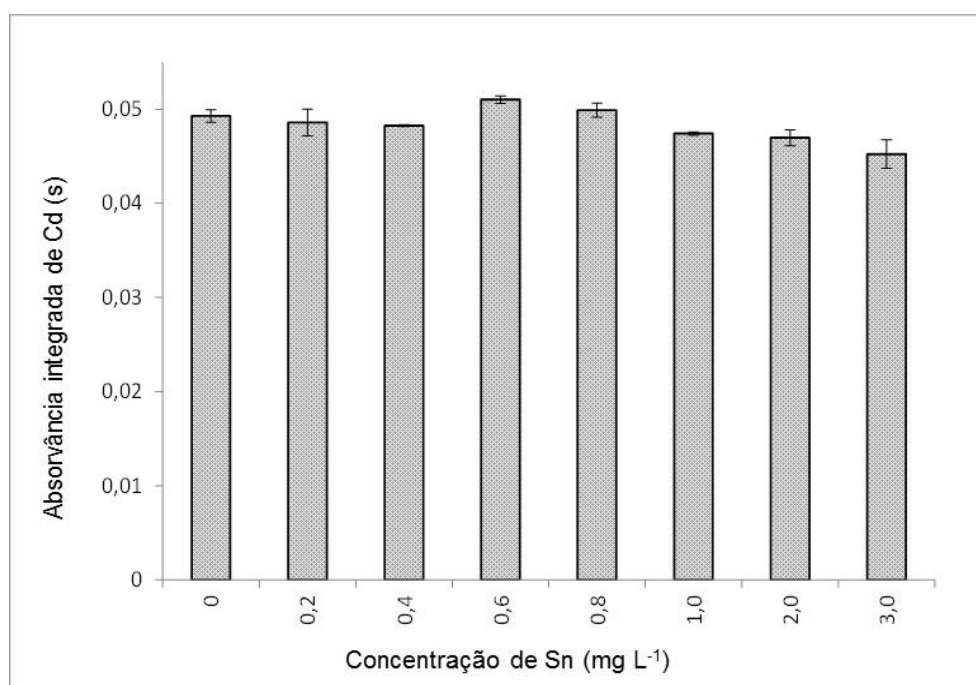
A Figura 10 ilustra os sinais de absorvância dos analitos estudados em função do tempo. É possível observar a formação de um “ombro” no sinal do Cd, podendo ser resultante de um processo de atomização não satisfatório ou pelo efeito da concentração do Sn, que pode estar interagindo com o Cd dificultando a liberação do mesmo.

Figura 10. Absorvância versus tempo para padrão aquoso de Sn e Cd. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.



Para avaliar este efeito, realizou-se um estudo de interferência do estanho sobre o sinal de absorvância do cádmio. Para esse estudo, o sinal de absorvância do cádmio numa solução com concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e sem adição de estanho foi comparado com o sinal do cádmio obtido em soluções contendo concentrações de estanho que variaram de 0,2 a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos para o estudo de interferência.

Figura 11. Sinal de absorvância integrada para um padrão aquoso de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd na presença de diferentes concentrações de Sn.



Embora tenha sido possível observar a deformação no sinal do cádmio na Figura 10, o estudo de interferência realizado demonstra que até para uma concentração de estanho 3000 vezes superior à de cádmio, não há diferença significativa nos valores de absorvância do Cd. Contudo, foi possível constatar que a deformação no sinal de absorção do Cd se torna evidente a partir de concentrações de Sn 1000 vezes maiores.

A fim de avaliar a causa da deformação no sinal com maior critério, leituras de padrões ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e 2 mg L^{-1} de Sn) foram realizadas sem fazer uso de modificador químico e usando apenas Mg como modificador. Para esses dois casos,

não foi constatada a deformação no sinal de absorção do Cd, o que leva a conclusão de que a presença do paládio favorece esse efeito. Ainda assim, a mistura Pd/Mg continuou sendo utilizada, diante do grande aumento de sensibilidade evidenciado para Sn e pelo fato de que a presença do Pd não afeta significativamente o valor de absorvância do Cd.

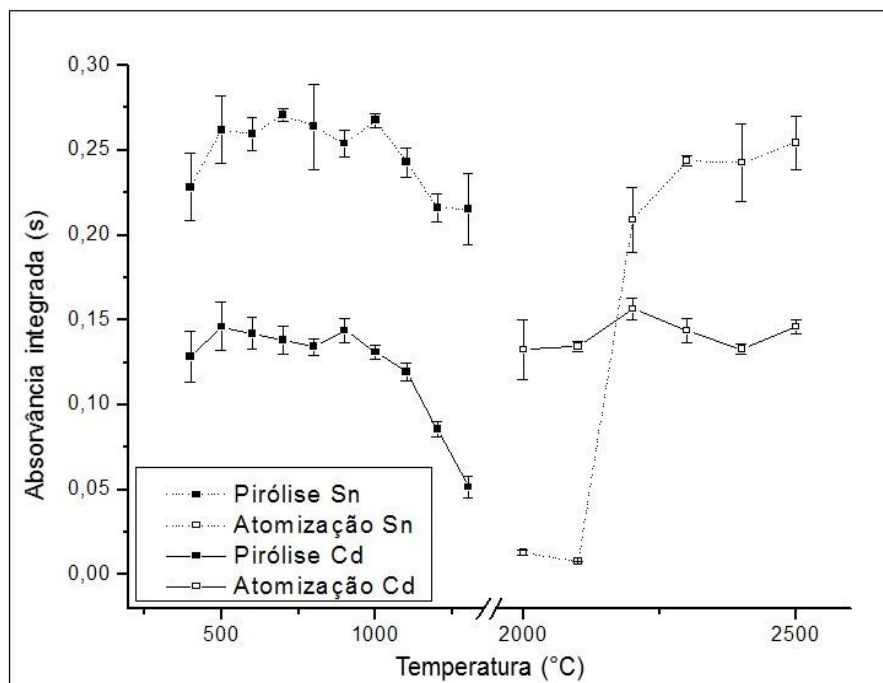
4.1.2. Curvas de pirólise e de atomização usando a suspensão da amostra

Procedimentos de preparo de amostra na maioria das vezes demandam muito tempo e podem ocasionar perdas do analito ou contaminações da amostra (KRUG, 2010). Diante disso, avaliou-se a possibilidade da análise direta através de suspensões das amostras de suco de tomate.

Curvas de temperatura de pirólise e de atomização foram realizadas na suspensão do suco de tomate enlatado fortificada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e com adição da mistura Pd/Mg como modificador químico. A suspensão foi preparada após diluição de $500 \mu\text{L}$ da amostra de conserva de suco de tomate para um volume final de 10 mL. A Figura 12 apresenta a curva de pirólise e de atomização obtida para a análise da suspensão.

Para o Cd, foi possível alcançar temperaturas de pirólise de até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sem observar perda significativa do sinal analítico. Esta temperatura é ainda superior à temperatura máxima alcançada para curva de pirólise da análise do padrão aquoso (Figura 6), indicando que a matriz é capaz de promover uma estabilização térmica do analito.

Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cd e Sn na suspensão da amostra fortificada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd com uma mistura de paládio 0,1% (m v^{-1}) e magnésio 0,05% (m v^{-1}) como modificador químico.



O Sn também apresentou comportamento estável até 1000 °C na temperatura de pirólise, concordando com o que foi observado na Figura 6. Além disso, foi possível observar maiores desvios nos valores de absorvância do estanho quando comparado com a curva realizada com a solução padrão, o que é totalmente aceitável levando em consideração que suspensões são menos homogêneas que soluções aquosas.

4.1.3. Avaliação do efeito de matriz para a análise da suspensão

A avaliação do efeito de matriz é extremamente importante para escolha da técnica de calibração mais adequada ou até mesmo para julgar a necessidade de submeter a matriz a um preparo de amostra que possibilite a diminuição desse efeito. Para esta avaliação, a inclinação da curva de calibração obtida usando

soluções de padrões aquosos foi comparada com a inclinação obtida com a técnica de adição de analito empregando amostragem por suspensão.

A curva de calibração externa foi preparada em meio a ácido nítrico 2 mol L⁻¹ nas seguintes concentrações de cádmio (μg L⁻¹) e estanho (mg L⁻¹): 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0. Em seguida, curvas com mesmas concentrações foram preparadas na amostra em suspensão.

Para o estanho, a curva com padrão aquoso apresentou a equação $ABS = (0,0314 \pm 0,0026) [Sn] + (0,0084 \pm 0,0080)$ e a curva com adição de analito foi $ABS = (0,0321 \pm 0,0058) [Sn] + (0,2812 \pm 0,0176)$, a um nível de confiança de 95% (Figura 13). Pode-se observar que as inclinações não apresentaram diferença significativa, de modo que a matriz não interfere no sinal do Sn.

Para o cádmio, a curva com padrão aquoso apresentou a equação $ABS = (0,0423 \pm 0,0052) [Cd] + (0,0267 \pm 0,0031)$ e a curva com adição de analito foi $ABS = (0,0892 \pm 0,0087) [Cd] + (0,0452 \pm 0,0053)$, em um nível de confiança de 95% (Figura 14). De forma contrária ao que foi observado para o Sn, as inclinações obtidas não apresentaram diferença significativa, indicando que a matriz interfere no sinal do Cd.

Figura 13. Curva de calibração aquosa (◆) e na amostra (■) para o Sn.

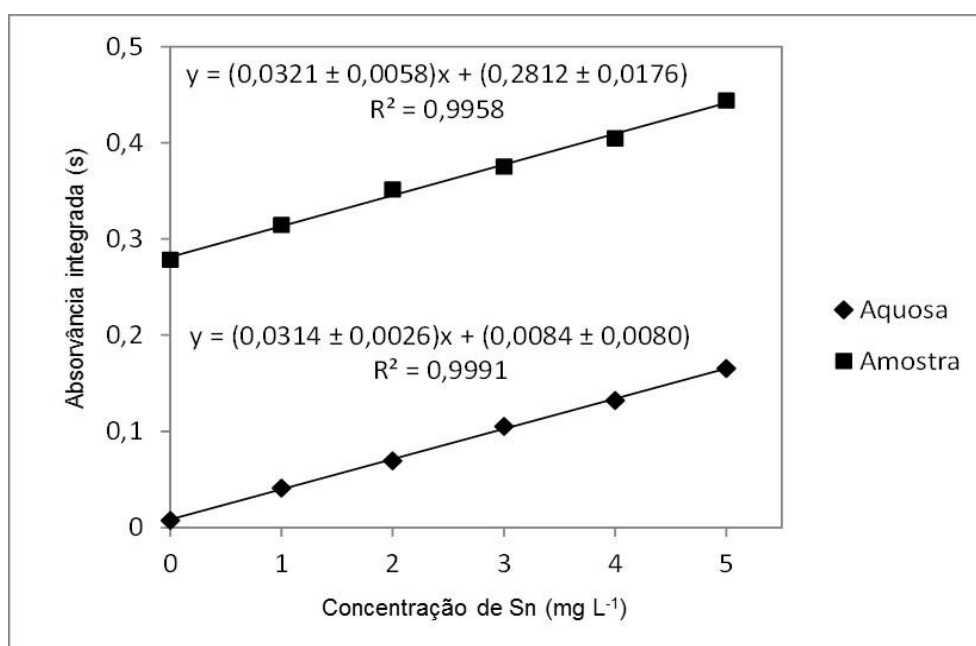
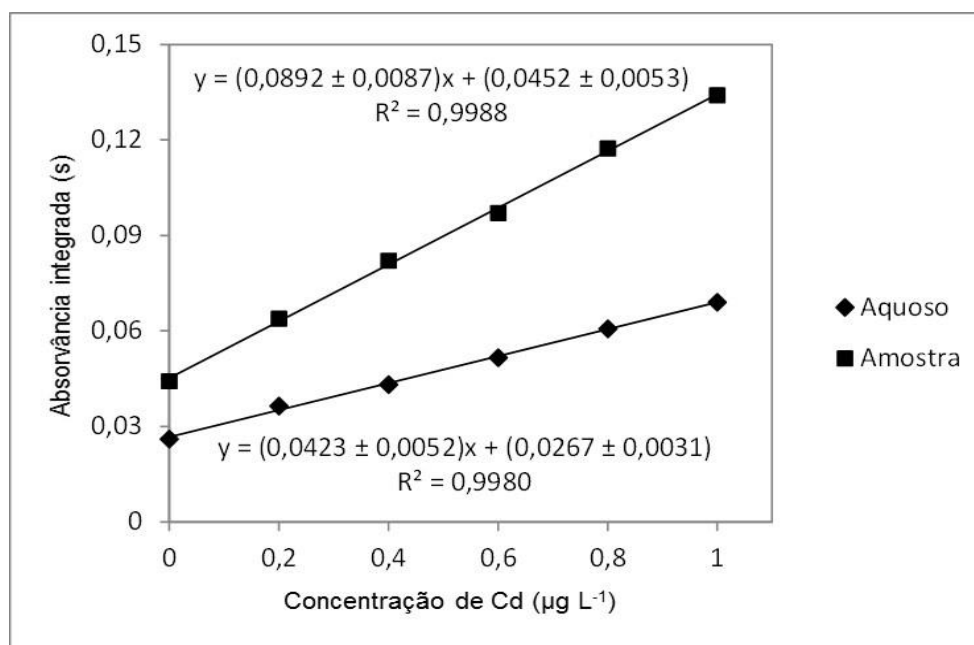


Figura 14. Curva de calibração aquosa (◆) e na amostra (■) para o Cd.



Diante da constatação de que a matriz causa interferência na determinação de cádmio, estudos foram realizados com o intuito de minimizar esse efeito. Inicialmente, foram preparadas suspensões mais diluídas das amostras e novas curvas foram realizadas para avaliação do efeito de matriz. As faixas dos coeficientes angulares estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Faixas dos coeficientes angulares das curvas na amostra e curva aquosa para Cd e Sn.

Curva	Faixa do coeficiente angular	
	Sn (L mg ⁻¹)	Cd (L µg ⁻¹)
Aquosa	0,0301 – 0,0327	0,0397 – 0,0449
Suspensão 1/100	0,0305 – 0,0344	0,0814 – 0,0865
Suspensão 3/100	0,0306 – 0,0354	0,0807 – 0,0906
Suspensão 5/100	0,0292 – 0,0349	0,0848 – 0,0935

As curvas referentes a esse estudo estão representadas nas Figuras 15 e 16, para Sn e Cd, respectivamente.

Figura 15. Curva de calibração aquosa e nas diferentes suspensões para o Sn.

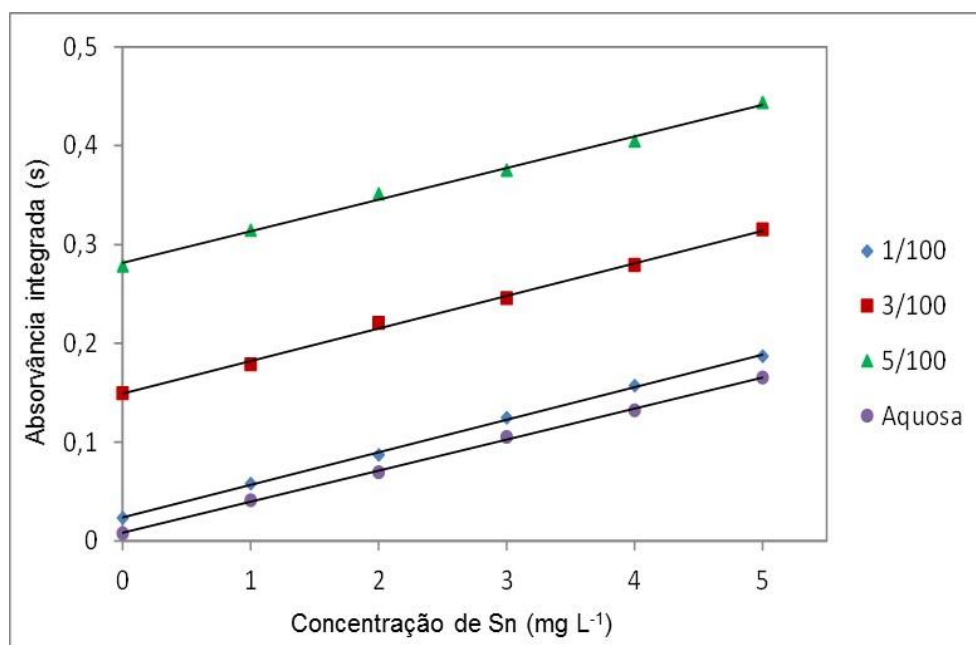
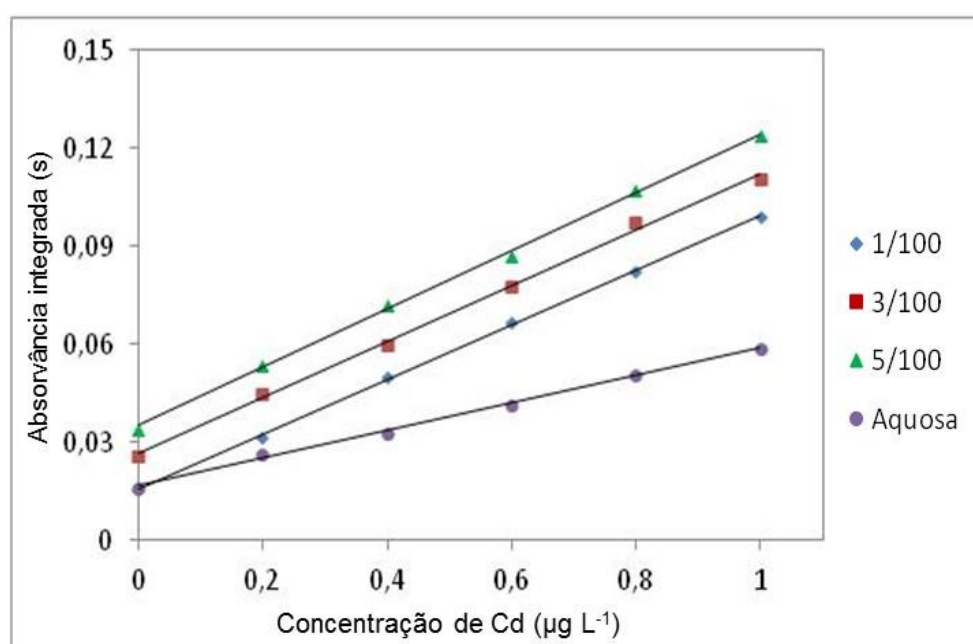


Figura 16. Curva de calibração aquosa e nas diferentes suspensões para o Cd.



Os resultados mostraram que mesmo para as curvas preparadas em suspensões mais diluídas, não é possível empregar a técnica de calibração externa com padrões aquosos devido a interferência de matriz na determinação de Cd.

Ainda com a finalidade de minimizar ou eliminar o efeito de matriz para o cádmio, foi realizado um estudo de extração do analito para a fase líquida da suspensão da amostra. Autores afirmam que uma extração eficiente do analito para a fase líquida aumenta a possibilidade de empregar com sucesso a técnica de calibração externa, uma vez que nessas condições o analito tende a apresentar comportamentos similares tanto na amostra quanto no padrão aquoso (CAL-PRIETO, 2002).

O referido estudo foi realizado empregando 10 mL de suspensão preparada a partir de 500 μ L da amostra, sendo que diferentes condições de extração foram avaliadas empregando como diluente o ácido nítrico. Para esse estudo foi aplicado um planejamento fatorial completo (2^3), no qual as variáveis independentes estudadas foram: volume do ácido nítrico (100 – 500 μ L), tempo (10 – 30 min) e temperatura (30 a 60°C) de sonicação e sendo a porcentagem de extração como a variável dependente. O planejamento fatorial completo consiste em uma ferramenta quimiométrica que permite avaliar a significância e influência das variáveis sobre o sistema em estudo, bem como as suas interações.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de porcentagem de extração calculados para Cd e Sn a partir da razão entre o valor de absorvância do analito ao analisar o sobrenadante, após a centrifugação da suspensão, e o valor de absorvância obtido na análise da suspensão.

O experimento no ponto central do planejamento forneceu uma maior porcentagem de extração do cádmio para a fase líquida da suspensão, dessa forma esse experimento foi utilizado para o preparo das suspensões usadas para construção das novas curvas e avaliação do efeito de matriz.

Tabela 7. Matriz do planejamento experimental 2^3 para extração do Cd e Sn.

Experimento	Volume de HNO ₃ (mL)	Tempo de sonicação (min)	Temperatura (°C)	% de Extração (Sn)	% de extração (Cd)
1	100 (-)	10 (-)	30 (-)	44,64	85,49
2	500 (+)	10 (-)	30 (-)	46,42	80,18
3	100 (-)	30 (+)	30 (-)	62,44	83,49
4	500 (+)	30 (+)	30 (-)	63,72	61,51
5	100 (-)	10 (-)	60 (+)	58,41	84,14
6	500 (+)	10 (-)	60 (+)	30,62	84,51
7	100 (-)	30 (+)	60 (+)	26,59	63,24
8	500 (+)	30 (+)	60 (+)	21,44	80,38
PC	300 (0)	20 (0)	45 (0)	24,78	91,99
PC	300 (0)	20 (0)	45 (0)	25,47	86,12
PC	300 (0)	20 (0)	45 (0)	22,73	83,98

A Tabela 8 apresenta as faixas dos coeficientes angulares para os diferentes meios, obtidos para um nível de confiança de 95%.

Tabela 8. Faixas dos coeficientes angulares das curvas na amostra e curva aquosa para Cd e Sn após procedimento de extração.

Curva	Faixa do coeficiente angular	
	Sn (L mg ⁻¹)	Cd (L µg ⁻¹)
Aquosa	0,0314 – 0,0352	0,0244 – 0,0291
Suspensão	0,0358 – 0,0498	0,0695 – 0,0841

Considerando as faixas dos coeficientes angulares para os dois meios, verifica-se que ainda utilizando a condição do ponto central para o preparo da suspensão, não foi possível eliminar a interferência através da extração realizada. Dessa forma, não é possível utilizar a técnica de calibração externa para determinação de Cd e Sn em conserva de amostras enlatadas. Portanto, diante dessa impossibilidade, optou-

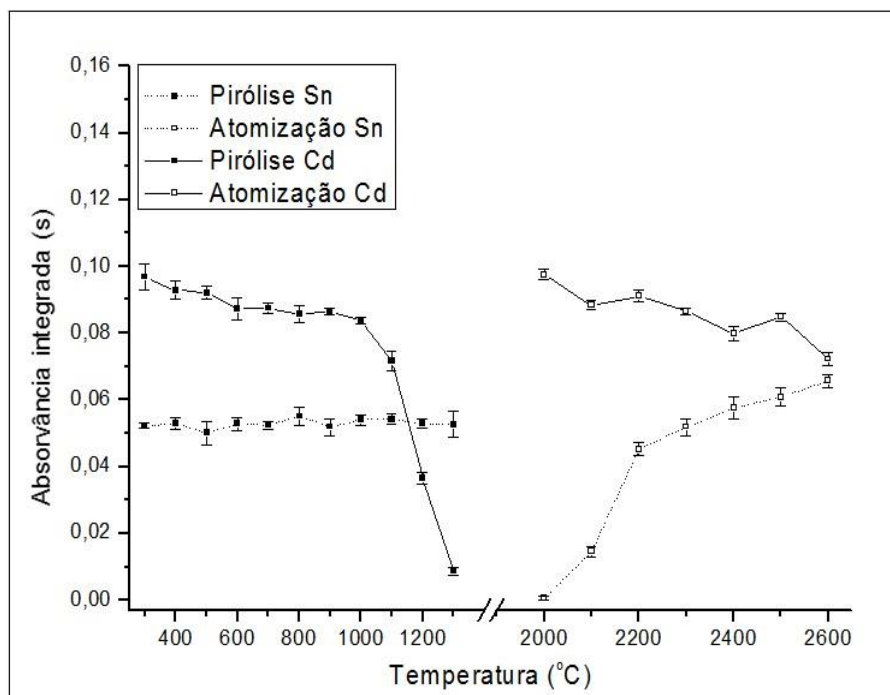
se pela decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas como método de preparo de amostra para este trabalho. Essas amostras foram, então, digeridas em forno de micro-ondas e foram realizados novos estudos de otimização das temperaturas de pirólise e de atomização e de efeito de matriz.

4.1.4. Curvas de pirólise e de atomização no digerido da amostra

Após digestão ácida assistida por micro-ondas, a amostra foi fortificada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e curvas de pirólise e atomização foram realizadas a fim de se observar o comportamento térmico dos analitos.

A Figura 17 ilustra as curvas de pirólise e atomização para o Cd e Sn no digerido da amostra dopado com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd.

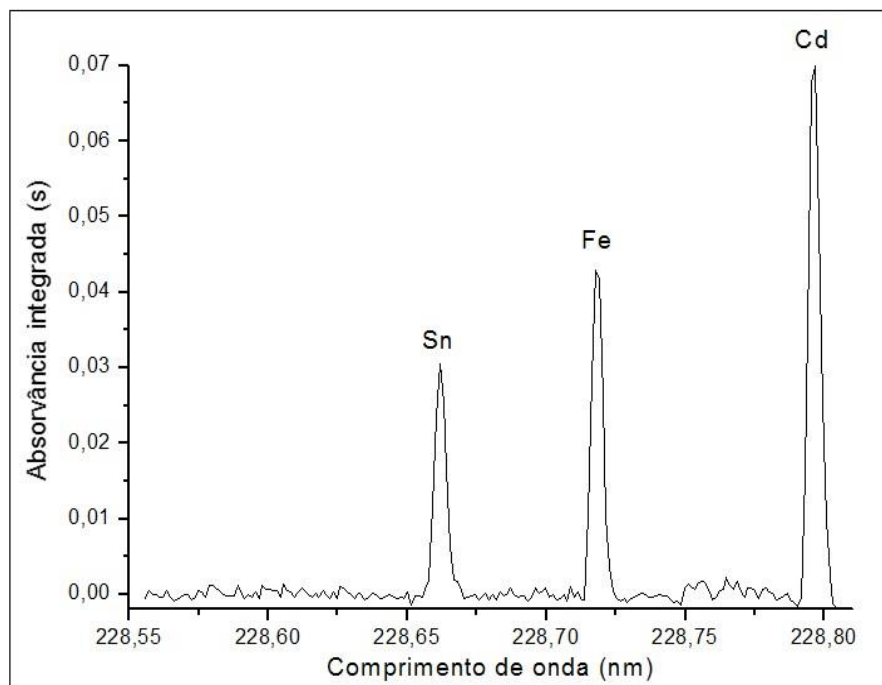
Figura 17. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização para Sn e Cd no digerido da amostra fortificada com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, usando uma mistura de paládio 0,1% (m v^{-1}) e magnésio 0,05% (m v^{-1}) como modificador químico.



Através da análise destas curvas e das curvas com padrão aquoso, as temperaturas de 700 e 2550 °C foram estabelecidas como ótimas para pirólise e atomização, respectivamente. Essas temperaturas escolhidas atendem a calibração aquosa, já que nessas não há perdas significativas dos analitos.

Embora as curvas de pirólise e atomização tenham sido realizadas, no decorrer desse estudo foi observada a possibilidade de determinação de um terceiro analito na mesma janela espectral, o que pode ser visto na Figura 18 que ilustra os sinais de absorvância versus o comprimento de onda para Cd, Sn e Fe no digerido da amostra com adição de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd. Essa constatação se tornou possível devido a obtenção de um espectro sem a presença de fundo de absorção e estruturante resultante da análise do digerido da amostra.

Figura 18. Absorvância integrada versus comprimento de onda para padrão aquoso de Sn, Cd e Fe no digerido da amostra dopado com 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.



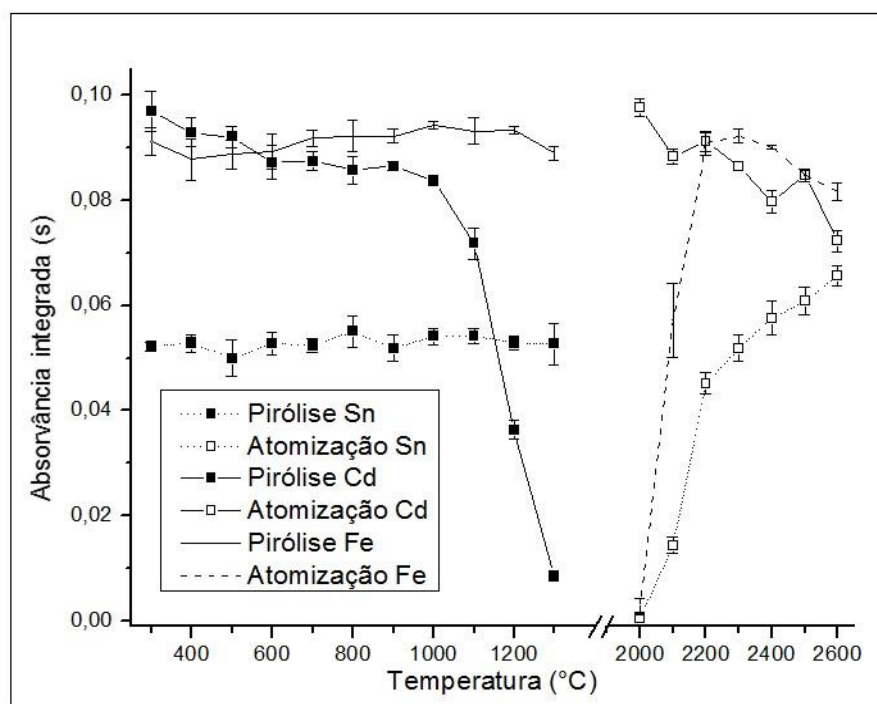
4.2. Determinação simultânea de Cd, Fe e Sn

4.2.1. Curvas de pirólise e atomização no digerido da amostra

Um novo estudo das temperaturas de pirólise e atomização foi realizado para otimizar o programa de aquecimento para determinação simultânea de Cd, Fe e Sn. As curvas estão apresentadas na Figura 19.

Inicialmente a temperatura de atomização foi fixada em 2200 °C e variou-se a temperatura de pirólise de 300 a 1300 °C. Uma vez determinada a melhor condição de pirólise (900 °C), uma faixa de 2000 a 2600 °C foi avaliada para otimização da temperatura de atomização.

Figura 19. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para o Sn, Cd e Fe no digerido da amostra dopado com 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e usando uma mistura de paládio 0,1% (m v^{-1}) e magnésio 0,05% (m v^{-1}) como modificador químico.

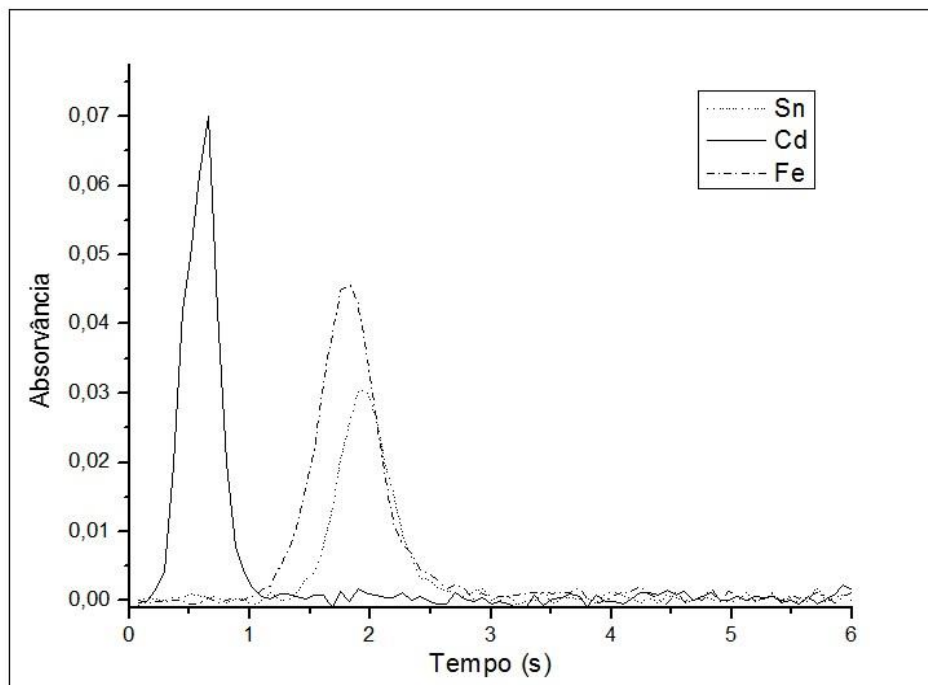


É possível observar a estabilidade térmica do estanho e do ferro na faixa de temperatura estudada. Esse comportamento é em virtude do caráter pouco volátil dessas espécies. Dessa forma, o Cd é a espécie determinante na otimização da temperatura de pirólise. Para esse metal, temperaturas de pirólise de até 1000 °C puderam ser alcançadas sem que houvesse perdas significativas do sinal analítico. Ainda que tenha sido possível alcançar essa temperatura, a pirólise foi fixada em 700 °C, uma vez que acima dessa condição, há perdas de Cd para a solução do padrão aquoso.

Nas curvas de atomização, é verificada uma tendência crescente no valor de absorvância do Sn. Embora isso tenha sido observado, maiores temperaturas não foram investigadas uma vez que o sinal do Cd apresentou diminuição significativa. Para o Fe, a absorvância foi crescente até 2200 °C, atingindo certa estabilidade quando maiores temperaturas foram utilizadas. Desta forma, as temperaturas adotadas como ótimas para pirólise e atomização continuaram sendo 700 e 2550 °C, respectivamente, para garantir a viabilidade da calibração externa. Nesta temperatura de atomização, observa-se um decaimento no sinal de Cd com relação às temperaturas de atomização mais baixas. Contudo, a linha do cádmio empregada nesse trabalho é a de máxima sensibilidade, sendo assim, optou-se por maiores temperaturas para priorização do Sn e do Fe, visto que para esses elementos a linhas utilizadas foram linhas secundárias, as quais são de baixa sensibilidade.

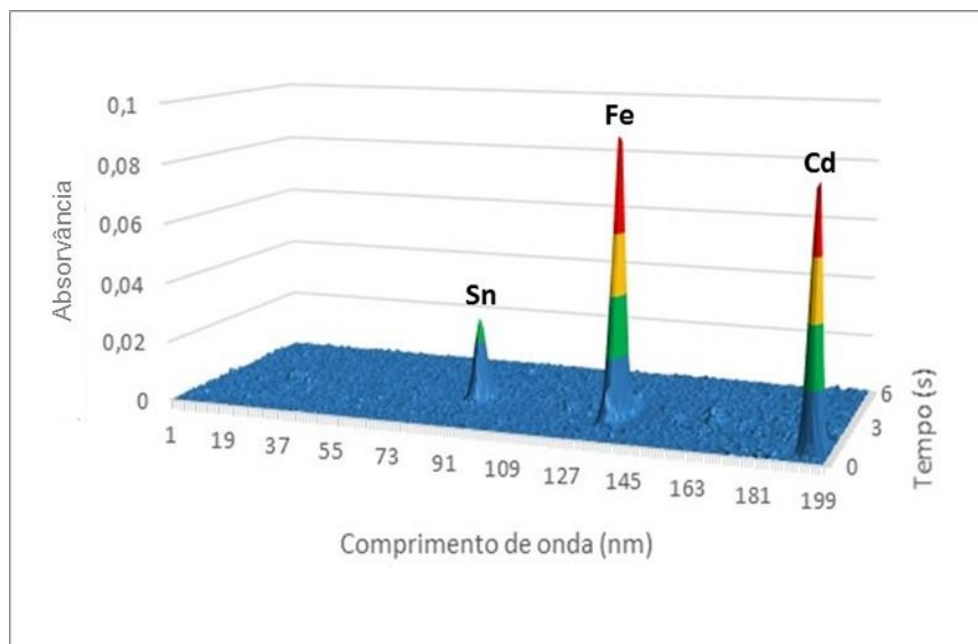
Os perfis dos picos de Cd, Fe e Sn obtidos a partir da absorvância integrada versus o tempo nas condições de temperatura adotadas podem ser observados na Figura 20.

Figura 20. Absorvância versus tempo para Cd, Fe e Sn no digerido da amostra dopado com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd. Temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização de $2550 \text{ }^\circ\text{C}$.



A Figura 21 apresenta o espectro tridimensional obtido para o digerido de uma segunda amostra de suco de tomate enlatado. A partir da visualização da janela espectral, verifica-se que não há nenhum tipo de interferência espectral na determinação desses analitos.

Figura 21. Espectro tridimensional obtido para o digerido da amostra de suco de tomate, empregando temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.



4.2.2. Avaliação do efeito de matriz para a digestão

A fim de verificar efeito de matriz, curvas de calibração foram preparadas em meio da solução do digerido da amostra e em meio ácido. As concentrações dos padrões das curvas para Sn e Fe foram: 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mg L⁻¹. Já para o Cd, as concentrações foram 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 µg L⁻¹. As curvas para Sn, Cd e Fe estão representadas nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente.

Figura 22. Curva de calibração aquosa (◆) e na amostra (■) para o Sn.

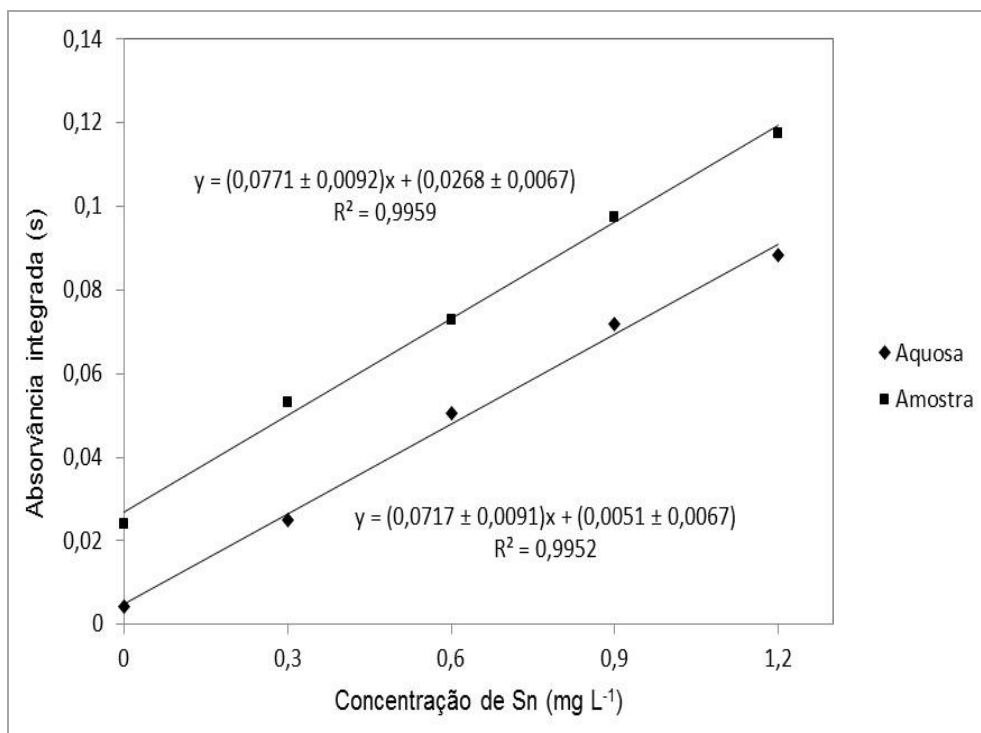


Figura 23. Curva de calibração aquosa (◆) e na amostra (■) para o Cd.

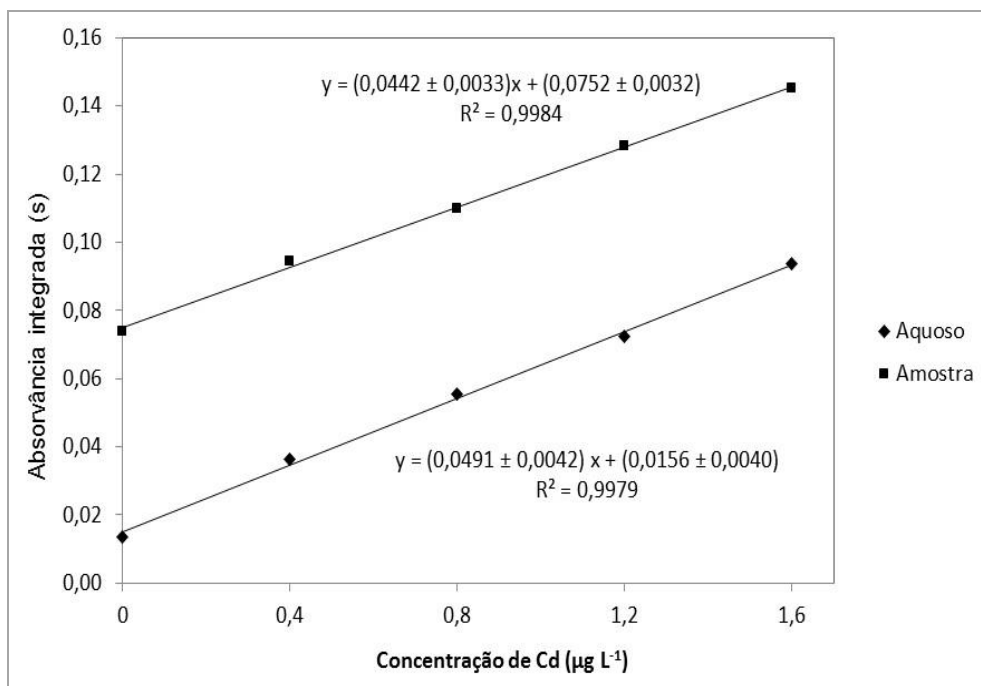
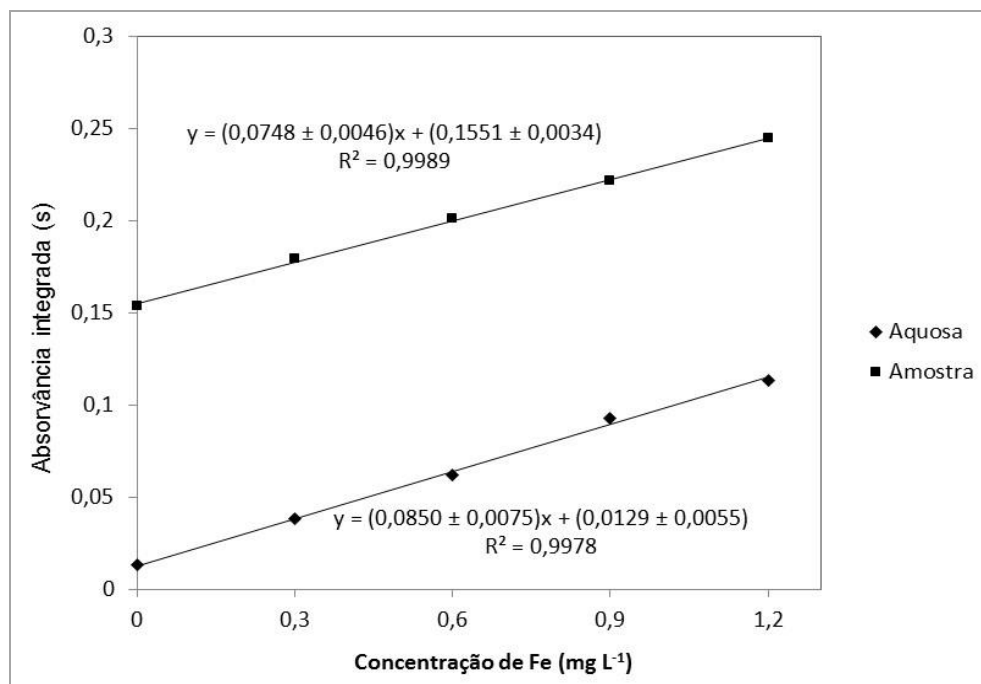


Figura 24. Curva de calibração aquosa (◆) e na amostra (■) para o Fe.



A partir do estudo de interferência de matriz, pôde-se observar que quando a amostra foi submetida à digestão ácida, o efeito de matriz causado sobre o Cd não foi observado para amostra de conserva de suco de tomate enlatado. Além disso, esse estudo permitiu concluir que a matriz também não exerceu interferência para o Fe e Sn com base nas inclinações obtidas para ambas as curvas. Dessa forma, a técnica de calibração externa empregando padrões aquosos pode ser empregada como calibração do método proposto.

4.3. Parâmetros de mérito

4.3.1. Limites de detecção e de quantificação e massa característica

Os limites de detecção (LDs) foram calculados como sendo três vezes o desvio padrão da leitura de dez brancos dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração aquosa. Os limites de quantificação (LQs) foram calculados como sendo

dez vezes o desvio padrão das leituras dos brancos dividido pela inclinação da curva de calibração.

Os limites de detecção e quantificação para Cd, Sn e Fe estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Limites de detecção e quantificação obtidos para determinação simultânea Cd, Sn e Fe.

Analito	Limite de detecção		Limite de quantificação		Massa característica
Cd	0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,62 ng g^{-1}	0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,10 ng g^{-1}	1,0 pg
Sn	0,06 mg L^{-1}	0,89 mg kg^{-1}	0,20 mg L^{-1}	3,00 mg kg^{-1}	1,1 ng
Fe	0,04 mg L^{-1}	0,57 mg kg^{-1}	0,13 mg L^{-1}	1,95 mg kg^{-1}	0,9 ng

Embora os valores de LD e LQ obtidos para Sn e Fe sejam maiores que os normalmente encontrados para a técnica de absorção atômica (OLMEDO et al., 2013; OSHITA et al., 2003), esses valores são totalmente aceitáveis quando linhas secundárias de baixa sensibilidade são utilizadas e matrizes com altos teores desses analitos são investigadas. Além disso, o LQ do Sn é inferior ao limite máximo legislado por agências regulamentadoras em alimentos enlatados, atendendo assim o propósito de investigar a contaminação proveniente de embalagens.

As massas características obtidas para o método foram de 1,0 pg para o cádmio e 1,1 e 0,9 ng para o estanho e ferro, respectivamente. Valores concordantes com valores obtidos na literatura, como pode ser verificado na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre os valores de LD e massa características entre trabalhos da literatura e o método proposto

Referência	Analitos	Linha espectral (nm)	Limite de detecção	Massa característica
Vignola et al. (2010)	Cd	228,802	0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$	0,9 pg
	Fe	228,725	90 $\mu\text{g g}^{-1}$	1,6 ng
Dos Santos et al. (2009)	Cd	228,802	0,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,9 pg
	Fe	228,725	0,5 mg kg^{-1}	1,2 ng
Dos Santos et al. (2009b)	Cd	228,802	2,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,7 pg
	Fe	228,726	4,5 mg kg^{-1}	1,0 ng
Método proposto	Cd	228,802	0,62 ng g^{-1}	1,0 pg
	Fe	228,725	0,57 mg kg^{-1}	0,9 ng
	Sn	228,668	0,89 mg kg^{-1}	1,1 ng

4.3.2. Precisão

Para avaliação da precisão do método, foi calculado o desvio padrão relativo (RSD) para os três analitos em dois níveis de concentração distintas. Para cálculo do RSD foi avaliado o desvio padrão de dez leituras das soluções padrões.

Os valores de RSD nos diferentes níveis de concentração estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Desvio padrão relativo para determinação simultânea de Cd, Sn e Fe.

Analito	Concentração	RSD %
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,4	4,7
	2,0	3,4
Sn (mg L^{-1})	0,3	6,8
	1,5	5,3
Fe (mg L^{-1})	0,3	6,1
	1,5	4,0

Todos os valores de RDS obtidos foram todos abaixo de 7%, atestando a precisão do método proposto.

4.3.3. Exatidão

Diante da indisponibilidade de um material de referência certificado com concentrações de Cd, Sn e Fe compatíveis com a sensibilidade do método proposto, um material de referência certificado de folha de maçã (SRM NIST 1515 - *Apple Leaves*) foi utilizado para avaliação da exatidão do método para a determinação de Cd e Fe. A avaliação da exatidão do método para o Sn foi avaliada mediante determinação da concentração desse metal em três amostras de suco de tomate e comparação com a concentração obtida empregando ICP OES.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os valores obtidos para a validação usando SRM e comparação de técnicas, respectivamente.

Tabela 12. Valores certificados e valores obtidos para concentração de Cd e Fe no SRM 1515 (*Apple Leaves*).

Analito	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)*		Concordância (%)
	Valor certificado	Valor obtido	
Cd	0,013 \pm 0,002	0,013 \pm 0,001	100 \pm 8
Fe	83 \pm 5	76,4 \pm 4,4	92 \pm 5

* Média \pm Intervalo de confiança

A partir da comparação entre os valores de concentração obtidos pelo método proposto com os valores certificados para Cd e Fe, é possível verificar a concordância entre os mesmos, confirmando a exatidão do método para esses analitos.

O mesmo pode ser observado ao se comparar as concentrações de Sn obtidas pelo método proposto com a técnica de ICP OES. Esses valores são estatisticamente iguais a um nível de 95 % de confiança, confirmando a exatidão do método para o Sn.

Tabela 13. Valores obtidos para concentração de Sn em amostras de suco de tomate por HR-CS GF AAS e ICP OES.

Amostra	Concentração Sn (mg L ⁻¹)*	
	ICP OES	HR-CS GF AAS
Amostra 1	0,217 ± 0,024	0,293 ± 0,052
Amostra 2	3,58 ± 0,32	3,31 ± 0,27
Amostra 3	0,126 ± 0,016	0,134 ± 0,041**

* Média ± Intervalo de confiança

** < LQ (0,20 mg L⁻¹)

4.4. Aplicação do método

O método proposto foi aplicado para determinação de Cd, Sn e Fe em amostras de conservas de tomates descascados enlatado e de sardinhas enlatadas. A Tabela 14 apresenta os valores de concentrações obtidos. As faixas de concentração para os elementos determinados nas amostras foram de 1,62 a 31,48 mg kg⁻¹ para Fe, 4,06 a 122,0 mg kg⁻¹ para Sn e 3,57 a 62,9 ng g⁻¹ para Cd.

A ANVISA, através da Resolução RDC de nº 42 de 2013, dispõe sobre os limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos. Nessa resolução, é estabelecido um limite máximo de Sn de 250 mg kg⁻¹ para alimentos enlatados. As concentrações encontradas para as amostras analisadas estavam abaixo desse limite regulamentado. Ainda que as concentrações determinadas não tenham ultrapassado o valor máximo permitido, o uso de ácido cítrico como conservante nesses alimentos, pode favorecer a extração desse metal, aumentando ainda mais a migração para o alimento (BLUNDEN; WALLACE, 2003).

Na determinação do Cd, o maior valor encontrado foi para a amostra de conserva de sardinha enlatada (MT2). Esse valor é inferior ao valor legislado para Cd em sardinha crua ou refrigerada que é de 0,10 mg kg⁻¹. Embora inferior, esse valor pode ser ainda maior para o peixe, visto que o teor de Cd só foi determinado na conserva desses alimentos.

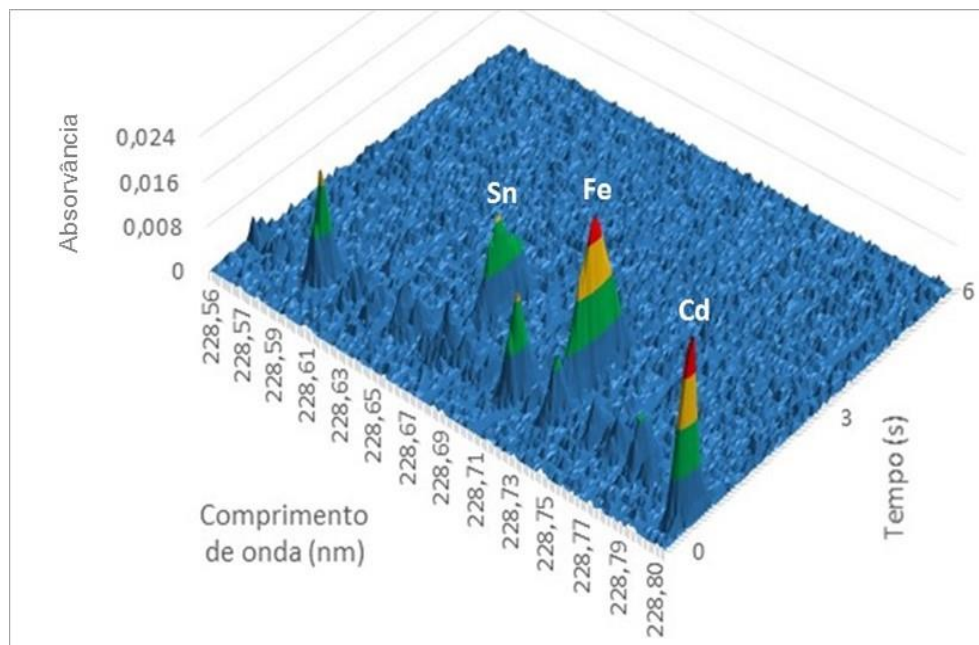
Tabela 14. Resultados de concentração de Cd, Fe e Sn obtidos após determinação simultânea por HR-CS GF AAS em amostras de conservas de suco de tomate enlatado e de sardinha enlatada.

Amostra	Concentração*		
	Cd (ng g ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Sn (mg kg ⁻¹)
ST1	3,57 ± 0,64	< 1,95	45,23 ± 1,13
ST2	7,94 ± 1,07	9,92 ± 0,37	< 3,00
ST3	19,7 ± 2,7	28,16 ± 1,28	9,80 ± 0,81
ST4	21,17 ± 1,28	31,48 ± 3,77	6,166 ± 0,432
ST5	14,8 ± 2,8	7,24 ± 1,83	122,0 ± 11,4
ST6	3,607 ± 0,466	2,68 ± 0,83	< 3,00
ST7	10,59 ± 1,43	< 1,95	4,06 ± 0,57
O1	15,1 ± 3,1	< 1,95	< 3,00
O2	38,0 ± 3,0	1,62 ± 0,40	< 3,00
MT1	10,13 ± 0,48	1,68 ± 0,55	< 3,00
MT2	62,9 ± 2,0	8,63 ± 0,23	< 3,00

* Média ± Intervalo de confiança

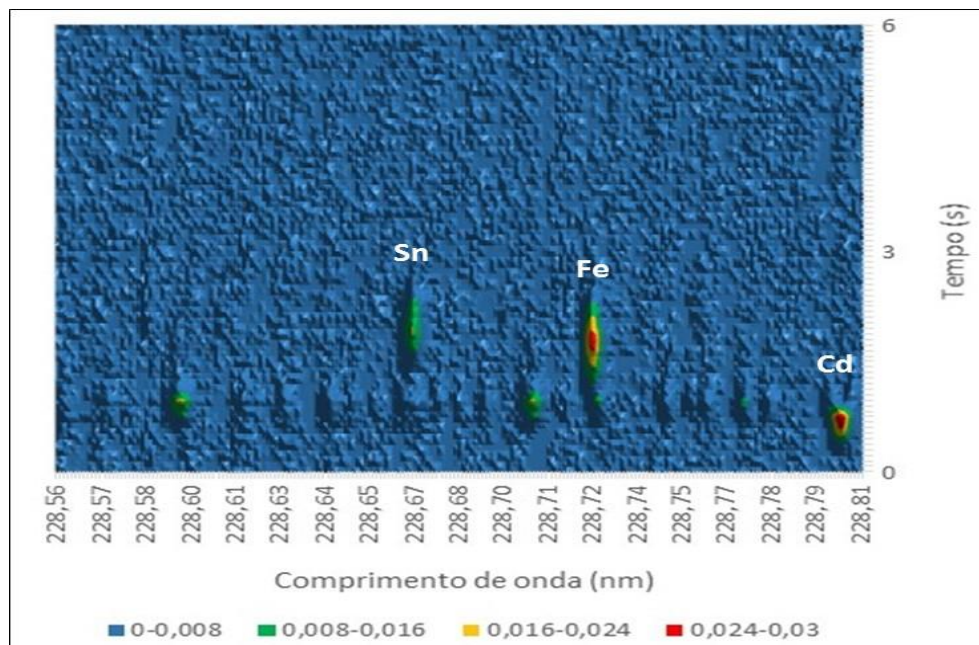
Como já foi mencionado, uma das mais importantes vantagens da técnica de HR-CS AAS é a visualização da janela espectral em que qualquer interferente pode ser claramente observado e diferentes estratégias de correção podem ser adotadas. A Figura 25 apresenta o gráfico em 3D da determinação de Cd, Fe e Sn na amostra de conserva de sardinha enlatada com adição de 0,7 mg L⁻¹ de Fe e Sn. Neste gráfico, é possível verificar a existência de um fundo estruturado, decorrente possivelmente da absorção de espécies moleculares concomitantes ao analito (BUTCHER, 2013).

Figura 25. Espectro tridimensional obtido para o digerido da amostra de conserva de sardinha enlatada. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.



A Figura 26 apresenta o gráfico de superfície referente à janela espectral da determinação simultânea de Cd, Fe e Sn.

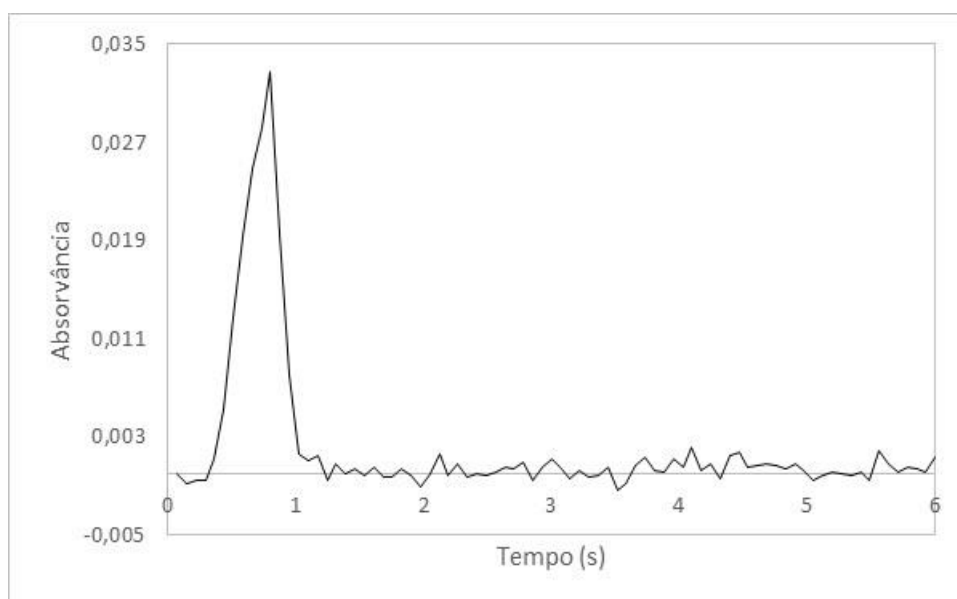
Figura 26. Gráfico de superfície obtido para o digerido da amostra de conserva de sardinha enlatada. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.



A partir das Figuras 25 e 26, foi possível verificar que embora nas linhas de Fe e Sn tenha havido absorção da radiação por parte da molécula, não há sobreposição do espectro molecular nos sinais referentes aos analitos devido a um deslocamento temporal. Diante disso, é apenas necessário escolher o início do período de integração de modo que a absorvância resultante das transições moleculares não seja contabilizada. O tempo inicial de integração do sinal para Fe e Sn foi de 1,31 e 1,53 segundos, respectivamente.

Como mostra a Figura 27, não foi evidenciado absorção referente à molécula na linha espectral do Cd. Isso possibilitou que todas as análises para esse analito fossem realizadas utilizando o mesmo tempo de integração das medidas até então realizadas.

Figura 27. Absorvância versus tempo para Cd no digerido da amostra de conserva de sardinha. Temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2550 °C.



5. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresenta a possibilidade inovadora de determinação simultânea de Cd, Fe e Sn por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica em forno de grafite. Para esse tipo de determinação, é imprescindível que as linhas de absorção dos analitos estejam compreendidas na mesma janela espectral. Outra condição é o emprego de uma condição térmica, ou seja, temperatura de pirólise e de atomização, de compromisso entre os analitos. Assim, as linhas de absorção adotadas foram a linha primária do Cd, correspondente a 228,802 nm, e as linhas secundárias 228,725 nm para Fe e 228,668 nm para o Sn e a condição térmica estabelecida foi de 700 e 2500 °C para temperatura de pirólise e de atomização, respectivamente.

O estudo de modificador químico demonstrou que a utilização da mistura Pd 0,1 % (m v⁻¹) e Mg 0,05% (m v⁻¹) contribuiu para uma melhor sensibilidade do método para o Sn quando comparado ao uso do Mg 0,05 % (m v⁻¹) e a ausência de modificador. Além disso, o volume de modificador também foi estudado e verificou-se que a partir de 6 µL melhores resultados foram alcançados.

Estudos de interferência de matriz mostraram a impossibilidade do uso da técnica de calibração externa para quantificação dos analitos nas suspensões das amostras. Portanto, as amostras foram submetidas à decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas, eliminando assim a interferência de matriz, possibilitando o uso da estratégia de calibração externa.

Os limites de detecção e massa característica estimados para esse método foram satisfatórios para a determinação dos analitos nas amostras analisadas. Portanto, o método proposto empregando a mistura Pd/Mg como modificador químico e decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas para determinação simultânea de Cd, Fe e Sn em amostras de conservas de alimentos enlatados por HR-CS GF AAS se mostrou exato, preciso e eficiente, sendo que as amostras analisadas não apresentaram valores acima dos especificados pela legislação brasileira.

6. REFERÊNCIAS

ALAN, F. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784–1790, 2008.

BARÃO, M. Z. **Embalagens para produtos alimentícios**. [s.l.: s.n.].

BLUNDEN, S.; WALLACE, T. Tin in canned food : a review and understanding of occurrence and effect. **Food and chemical toxicology**, v. 41, p. 1651–1662, 2003.

BORGES, A. R. et al. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 7, p. 529–535, jul. 2011.

BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Analytica**, n. 18, p. 58–66, 2005.

BUTCHER, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 804, p. 1–15, 2013.

CAL-PRIETO, M. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. **Talanta**, v. 56, n. 1, p. 1–51, jan. 2002.

CARVALHO, M. A. M. **O Consumo de Alimentos Enlatados**. [s.l.] Universidade Candido Mendes Pós-Graduação “Lato Sensu” AVM Faculdade Integrada, 2012.

CIOBANU, C.; ŞLENCU, B. G.; CUCIUREANU, R. FAAS determination of cadmium and lead content in foodstuffs from north-eastern romanian market. **Studia Universitatis “Vasile Goldiş”, Seria Ştiinţele Vieţii**, v. 23, n. 1, p. 33–38, 2013.

DA SILVA, D. G. et al. Determination of cadmium in rice by electrothermal atomic absorption spectrometry using aluminum as permanent modifier. **Analytical Methods**, v. 3, n. 11, p. 2495, nov. 2011.

DITTERT, I. M. et al. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 537–543, jun. 2009.

DOS SANTOS, L. M. G. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 577–83, abr. 2009a.

DOS SANTOS, L. M. G. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in beans and soil of different regions of brazil using high-resolution continuum source graphite

furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 10089–10094, nov. 2009b.

GÓMEZ-NIETO, B. et al. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 116, p. 860–5, nov. 2013.

HILL, S. J. et al. Atomic Spectrometry Update?Advances in Atomic Absorption and Fluorescence Spectrometry and Related Techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, n. 8, p. 213R, 1994.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013.

KNÁPEK, J. et al. Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry. **Czech J. Food Sci.**, v. 27, p. 407–409, 2009.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª edição ed.Piracicaba: Krug, F. J., 2010.

L'VOV, B. V. The analytical use of atomic absorption spectra. **Spectrochimica Acta**, v. 17, n. 7, p. 761–770, jan. 1961.

MANZOORI, J. L.; AMJADI, M.; ABOLHASANI, D. Spectrofluorimetric determination of tin in canned foods. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1631–5, out. 2006.

MOL, S. Determination of trace metals in canned anchovies and canned rainbow trouts. **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 49, n. 2, p. 348–51, fev. 2011.

MORTE, E. S. B. et al. Sequential injection fluorimetric determination of Sn in juices of canned fruits. **Talanta**, v. 79, n. 4, p. 1100–3, set. 2009.

OLMEDO, P. et al. Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. **Environment international**, v. 59, p. 63–72, set. 2013.

OSHITA, D. et al. Determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 91–96, 2003.

QUADROS, D. P. C. et al. Evaluation of Brazilian and Venezuelan Crude Oil Samples by Means of the Simultaneous Determination of Ni and V as Their Total and Non-volatile Fractions Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5907–5911, nov. 2010.

RATANA-OHPAS, R. et al. Determination of tin in canned fruit juices by stripping potentiometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 333, n. 1-2, p. 115–118, out. 1996.

RESANO, M. et al. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 321–328, maio 2011.

RESANO, M. et al. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 5, p. 657, 2013.

RESANO, M.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: is it as good as it sounds? A critical review. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 399, n. 1, p. 323–30, jan. 2011.

RONČEVIĆ, S. et al. Tin content determination in canned fruits and vegetables by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **International journal of analytical chemistry**, v. 2012, p. 376381, jan. 2012.

SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 41, n. 11, p. 1157–1165, jan. 1986.

SHIBER, J. G. Arsenic, cadmium, lead and mercury in canned sardines commercially available in eastern Kentucky, USA. **Marine pollution bulletin**, v. 62, n. 1, p. 66–72, jan. 2011.

SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed. ed.Porto Alegre: [s.n.].

SLAVIN, W. The L'vov platform for furnace atomic-absorption analysis. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, p. 137–145, 1989.

STURGEON, R. E. Graphite furnace atomic absorption spectrometry and environmental challenges at the ultratrace level—a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 52, n. 9-10, p. 1451–1457, jul. 1997.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1378–1382, 2007a.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. **Food Chemistry**, v. 102, n. 4, p. 1089–1095, jan. 2007b.

VIGNOLA, F. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 2, p. 333–336, jul. 2010.

WELZ, B. Atomic absorption spectrometry—pregnant again after 45 years. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 1999.

WELZ, B. et al. High-Resolution Continuum-source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect? **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, p. 220–229, 2003.

WELZ, B. High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 381, n. 1, p. 69–71, jan. 2005.

WELZ, B. et al. **High-Resolution Continuum Source AAS**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.