

Renata Mior

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS  
PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM CARVÃO  
USANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR  
DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM FORNO  
DE GRAFITE.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis, 2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca  
Universitária da UFSC.

Mior, Renata

Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de enxofre em carvão usando espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite. / Renata Mior ; orientador, Bernhard Welz ; co-orientador, Eduardo Carasek. - Florianópolis, SC, 2013.

64 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Química Analítica. 3. Espectrometria de Absorção Molecular. 4. Carvão. 5. Enxofre. I. Welz, Bernhard. II. Carasek, Eduardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Renata Mior

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS  
PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM CARVÃO  
USANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR  
DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM FORNO  
DE GRAFITE.**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 5 de julho de 2013.

---

Prof. Dr. Hugo Gallardo  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Bernhard Welz, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Eduardo Carasek, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Morgana Dessuy  
Universidade UFRGS

---

Prof. Dr. Daniel L. G. Borges  
Universidade UFSC

---

Prof. Dr. Gustavo Micke  
Universidade UFSC

Dedico este trabalho aos meus pais  
Renato e Cerci pelo apoio e amor de  
sempre.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para nunca desistir apesar das dificuldades.

A toda minha família, em especial aos meus pais Renato e Cerci, aos meus irmãos Felipe e Mateus e à minha tia Rosa, pelo amor, pelos valores ensinados e principalmente pelo apoio nos momentos difíceis e pela compreensão quando eu estive ausente.

Agradeço também, em especial, aos meus tios Luiz e Leani pelo apoio enquanto estive morando em Florianópolis.

Ao professor Dr. Bernhard Welz pela oportunidade, orientação e pela confiança em mim depositada.

Ao professor Dr. Eduardo Carasek pela amizade, oportunidade e coorientação.

Aos grandes amigos do CARAWELZ pelo apoio e companheirismo, em especial a Silvane, Guilherme, Patrícia e Ivan.

Aos grandes amigos do LARES pelo companheirismo.

Aos indispensáveis amigos Janine, Débora, Gabriela, Carol, Alessandra, Dieguinho, Tiago, William, Vanessa, Julinho, Elaine, Adriana, Vanessa, Andrews, Tadashi, César, Josias, Alfredo e todos que eu posso ter esquecido.

Aos professores que contribuíram para minha formação.

Ao Departamento de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, por toda a atenção.

À Analytik Jena AG, a CAPES e ao INCT de Energia e Meio Ambiente pelo auxílio e suporte financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço físico fornecido.





“A persistência é o menor caminho do êxito.”  
*Charles Chaplin*



## RESUMO

Análise direta de amostras sólidas é uma boa alternativa para a determinação de enxofre em carvão. Além de diminuir o risco da perda de analito e de contaminação, proporciona maior sensibilidade, e, adicionalmente, requer menos preparação da amostra, considerando-se a matriz complexa do carvão. O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um método analítico que possa ser aplicado para determinação de enxofre em carvão via molécula CS por análise direta de sólido e espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite. A absorvância da molécula CS, a qual é formada na etapa da vaporização, é medida na linha rotacional de 258,033 nm. Alguns modificadores químicos permanentes foram testados e o Ru foi escolhido pela eficiência. O programa de temperatura foi otimizado, e as temperaturas de pirólise e de vaporização selecionadas foram de 500 °C e 2200 °C, respectivamente. Soluções padrão aquosas preparadas a partir de L-cisteína foram utilizadas para a calibração, inclinação da reta obtida para este padrão não foi significativamente diferente do material certificado de referência (CRM) de carvão, de acordo com um teste t de Student, com nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos para o enxofre em três CRM de carvão e seis amostras adicionais também não apresentaram diferenças significativas para as duas técnicas de calibração, de acordo com o mesmo teste estatístico. A concentração de enxofre em amostras de carvão foi encontrada entre 3,5 mg g<sup>-1</sup> e 33,7 mg g<sup>-1</sup> com uma repetibilidade típica de cerca de 10%. O limite de detecção para a análise direta de amostras de carvão foi menor que 0,1 µg S.

**Palavras-chave:** espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua; análise de carvão; determinação de enxofre; CS; análise direta de amostra sólida.



## ABSTRACT

Direct analysis of solid samples is an attractive alternative for determination of sulfur in coal, since it reduces the risk of contamination or loss of analyte, provides higher sensitivity and, moreover, requires essentially no sample preparation considering the complex matrix of coal. This work has as the main goal the development of an analytical method that can be applied for the determination of sulfur in coal via the CS molecule by direct solid sample analysis in a graphite furnace using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. The molecular absorbance of the carbon monosulfide molecule (CS), which is formed in the vaporization stage, has been measured using the rotational line at 258.033 nm. Several chemical modifiers have been tested and Ru, applied as permanent modifier, was chosen, because it exhibited the best performance. The temperature program was optimized, and the selected pyrolysis and vaporization temperatures were 500 °C and 2200 °C, respectively. Aqueous standards prepared from L-cysteine were used for calibration; the regression line obtained for this standard was not significantly different than for a coal certified reference material (CRM) according to a Student's t test. The results for sulfur in the three coal CRM and six additional samples also showed no significant differences for the two calibration techniques according to the same statistical test. The concentration of sulfur in the coal samples was found between 3.5 mg g<sup>-1</sup> and 33.7 mg g<sup>-1</sup> with a typical repeatability of about 10%. The detection limit for direct analysis of samples of solid coal was better than 0.1 µg S.

**Keywords:** High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry; Coal analysis; Sulfur determination; Carbon monosulfide; Direct solid sample analysis.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ação do enxofre na atmosfera.....	25
<b>Figura 2:</b> Diagrama esquemático de um espectrômetro de absorção atômica: (a) fonte de radiação (HCL), (b) atomizador (chama), (c) monocromador, (d) detector e (e) registrador.....	27
<b>Figura 3:</b> Exemplo para um programa de temperatura para determinação com GF AAS. ....	28
<b>Figura 4:</b> Exemplo de (a) curva de pirólise e (b) de atomização obtidas por GF AAS. ....	29
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática do HR-CS AAS. (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [32]..	32
<b>Figura 6:</b> Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS a 258.033 nm, com 400 µg de cada modificador usando amostragem sólida e HR-CS MAS; carvão CRM: NIST 1630; $T_{\text{vap}} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a vaporização. ....	46
<b>Figura 7:</b> Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS a 258.033 nm, com 400 µg de cada modificador usando amostragem sólida e HR-CS MAS; carvão CRM: NIST 1635; $T_{\text{vap}} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a vaporização. ....	47
<b>Figura 8:</b> Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS a 258.033 nm, com 400 µg de cada modificador usando amostragem sólida e HR-CS MAS; carvão CRM: SARM 19; $T_{\text{vap}} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a vaporização. ....	48
<b>Figura 9:</b> Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS em padrões aquosos de enxofre, contendo 5,0 µg S, usando 400 µg Ru como modificador permanente (a) composto inorgânico de enxofre, $\text{MgSO}_4$ ; (b) composto orgânico de enxofre, L-cisteína; $T_{\text{vap}} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a vaporização. ....	49
<b>Figura 10:</b> Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e do tempo para a molécula CS nas vizinhanças da linha rotacional a 258.033 nm, usando como temperatura de pirólise 500 °C e temperatura de vaporização 2200 °C.....	53
<b>Figura 11:</b> Absorvância em função do tempo para a molécula de CS em 258,033 nm; carvão CRM NIST 1630 com 400 µg Ru como modificador permanente; (a) $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) $T_{\text{pir}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c) $T_{\text{pir}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (d) $T_{\text{vap}} = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (e) $T_{\text{vap}} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (a-c) 2200 °C, (d, e) $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	55





## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Programa de temperatura do forno de grafite para amostragem sólida usando plataforma com recobrimento de rutênio utilizado na determinação de S via CS em carvão; fluxo do gás argônio 2.0 L min <sup>-1</sup> em todas as etapas, exceto na etapa de vaporização, quando o fluxo de gás foi interrompido. ....	41
<b>Tabela 2:</b> Programa de Temperatura para o recobrimento dos modificadores estudados na plataforma de grafite. ....	43
<b>Tabela 3:</b> Comparação das figures analíticas de merito obtidas pela curva de calibração com NIST 1630 como amostra sólida e calibração com padrão aquoso L-cisteína para a determinação de S via CS por HR-CS GF MAS utilizando Ru como modificador químico permanente. ....	50
<b>Tabela 4:</b> Resultados obtidos para a determinação de enxofre em carvão por HR-CS SS-GF MAS; comparação de calibração entre NIST 1630 como padrão sólido e L-cisteína em solução aquosa, respectivamente; todos os valores em mg g <sup>-1</sup> . ....	52



## LISTA DE ABREVIATURAS

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*).

**CCD:** dispositivo de carga acoplada (*Charge coupled device*).

**CRM:** Material certificado de referência (*Certified reference material*)

**CS:** Fonte contínua (*Continuum source*).

**EPA:** Agência de Proteção Ambiental (*Environmental protection agency*).

**HCL:** Lâmpada de cátodo oco (*Hollow cathode lamp*).

**GF:** Forno de grafite (*Graphite furnace*).

**GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*).

**HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*High – resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

**HR-CS GF MAS:** Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (*High – resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry*)

**LS:** Fonte de linha (*Line source*).

**MAS:** Espectrometria de absorção molecular (*Molecular absorption spectrometry*)

**STPF:** Forno e plataforma com temperatura estabilizada (*Stabilized temperature platform furnace*).



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1 Enxofre.....	23
1.2 Enxofre no Carvão .....	24
1.3 Enxofre na Atmosfera .....	24
1.4 Determinação de Enxofre.....	25
1.5 Espectrometria de absorção atômica (AAS) .....	26
1.5.1 Aspectos gerais .....	26
1.5.2 Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite ....	27
1.5.3 Curvas de pirólise e atomização.....	28
1.5.4 O conceito STPF.....	30
1.6 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS).....	31
1.7 Espectrometria de absorção molecular.....	33
1.8 Análise direta de sólido.....	35
1.9 Espectro de absorção molecular do CS em alta resolução .....	36
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>39</b>
2.1 Objetivo Geral.....	39
2.2 Objetivos Específicos.....	39
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
3.1 Instrumentação .....	41
3.2 Reagentes e soluções.....	42
3.3 Materiais de referência e amostras .....	42
3.4 Modificadores testados.....	43
3.5 Limpeza dos materiais.....	43
3.6 Procedimento .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
4.1 Avaliação e comparação dos modificadores .....	45
4.2 Soluções padrão para calibração .....	48
4.3 Comparações das figuras de mérito e validação .....	50
4.4 Análise das amostras de carvão.....	51
4.5 Fundo e interferências espectrais .....	52
4.6 Características de vaporização do enxofre na molécula de CS ...	53
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Enxofre

O enxofre é o décimo quinto elemento em abundância na crosta terrestre, presente com aproximadamente 0,048%, podendo ser encontrado sob a forma elementar e nos estados de oxidação que variam de  $-2$  (nos sulfetos) a  $+6$  (nos sulfatos), sendo as cargas formais  $-2$  e  $+6$  as mais comuns[1].

O enxofre tem papel essencial no metabolismo das plantas, destacando-se como um dos principais nutrientes, principalmente no desempenho das funções vitais. O nutriente é necessário para o desenvolvimento das raízes, para a plena fotossíntese, estimulando a nodulação e a fixação do nitrogênio nas raízes das leguminosas, garantindo um crescimento mais vigoroso e incrementando a produção de sementes. É essencial também para os animais; faz parte da estrutura de vários aminoácidos, tais como cisteína e metionina, é encontrado em coenzimas e vitaminas, tais como tiamina e biotina. Cabelos e penas são ricos em enxofre. Entretanto, um excesso de enxofre, e particularmente, de compostos gasosos como  $H_2S$  e  $SO_2$  são altamente tóxicos para humanos, animais e plantas. O sulfeto de hidrogênio, embora muito pungente num primeiro momento, rapidamente se torna imperceptível ao olfato; assim, as possíveis vítimas desconhecem sua presença até que apareça algum sintoma, inclusive podendo levar à morte [2,3].

Enxofre elementar pode ser encontrado em enormes depósitos vulcânicos na Itália, América do Norte e Japão. O enxofre também está presente na forma de sulfetos minerais, principalmente associado ao ferro, cobre, chumbo, zinco e na forma de sulfatos minerais de sódio e elementos alcalinos terrosos. O enxofre pode ser encontrado nas mais variadas concentrações em carvão (principalmente como pirita), gás natural ( $H_2S$ ) e óleo cru, onde ele ocorre principalmente na forma de compostos orgânicos, tais como sulfetos de alquila ou arila, sulfóxidos, tióis e tiofenos. Grande parte da produção mundial de enxofre vem da dessulfurização de gás natural e óleo cru, e cerca de 90% da produção mundial é destinada à fabricação de ácido sulfúrico, a matéria-prima para a produção de fertilizantes. O enxofre também é muito utilizado na vulcanização de borrachas e na produção de plásticos, fungicidas, inseticidas, em produtos farmacêuticos e como aditivos em alimentos [4]. Portanto, a determinação do enxofre é de interesse em muitos campos, como medicina, meio ambiente e agricultura, bem como carvão, indústrias de ferro, petróleo e alimentos [5].

## 1.2 Enxofre no Carvão

O carvão mineral é um combustível fóssil formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares, que, por sua vez, resultaram em uma mistura complexa heterogênea formada por carbono, hidrogênio, oxigênio e por menores quantidades de nitrogênio e enxofre [6].

O carvão ocupa a primeira colocação, em abundância e perspectiva de vida útil, entre os recursos energéticos não renováveis, sendo, em longo prazo, a mais importante reserva energética mundial.

O carvão desempenha um papel importante na economia mundial e é amplamente empregado, principalmente na geração de energia (64%), na produção de aço (33%) e em outros segmentos, como por exemplo, na indústria cimenteira. No Brasil, aproximadamente 90% do carvão é utilizado para a geração de energia [7].

A determinação de formas químicas de enxofre no carvão é um problema difícil, mas importante, o qual tem recebido uma considerável atenção nos últimos tempos. O enxofre no carvão existe em formas inorgânicas, primeiramente como  $\text{FeS}_2$  e com uma pequena quantidade de sulfatos e vários sulfetos, e algumas formas orgânicas, tais como, tiofenóis, naftotiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftodibenzodiofenos; estes compostos presentes no carvão são chamados heterocíclicos sulfurados aromáticos [8].

## 1.3 Enxofre na Atmosfera

Um dos compostos de enxofre que requer bastante atenção é o  $\text{SO}_2$ , um gás denso, incolor, não inflamável e altamente tóxico e a sua inalação pode ser fortemente irritante. O dióxido de enxofre é lançado na atmosfera principalmente pela queima de combustíveis fósseis, tais como carvão, óleo combustível e óleo diesel. Existem evidências de que o dióxido de enxofre, em concentrações acima do padrão de qualidade do ar, agrava as doenças respiratórias pré-existentes e também contribui para seu desenvolvimento. Sozinho, produz irritação no sistema respiratório e, absorvido em partículas, pode ter seu grau de agressividade potencializado [9].

Segundo Resolução CONAMA n.º 03/90, o nível máximo tolerável para os padrões nacionais de qualidade do ar para o dióxido de enxofre é de  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

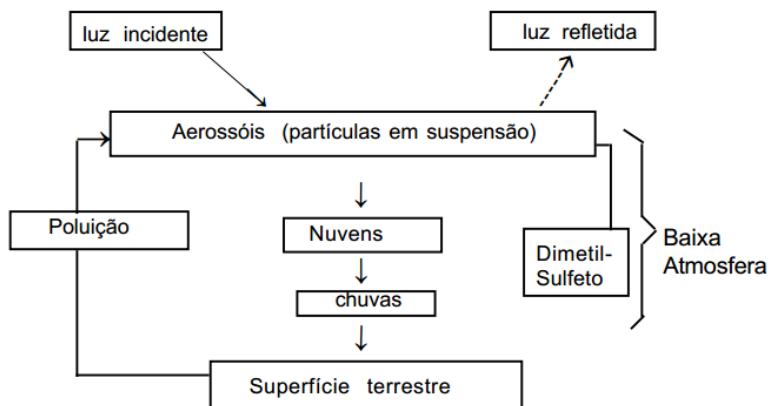
Os automóveis contribuem para a poluição do ar mais do que qualquer outra atividade humana. Estes são responsáveis por mais de



90% das emissões de monóxido de carbono (CO) e 50% de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), e óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>). O aumento crescente da concentração destes compostos; CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos eliminados no ar provocam graves problemas à saúde humana e ao meio ambiente [10].

Além de danoso à saúde, o dióxido de enxofre, junto com óxidos de nitrogênio, é um dos principais precursores da chuva ácida. A chuva ácida, por sua vez, inibe o crescimento e a germinação de plantas, além de afetar a fixação de nitrogênio no solo [11].

No ar atmosférico, os óxidos de enxofre ligam-se a moléculas de água formando o ácido sulfúrico, que é um dos componentes da chuva ácida. Um dos derivados de enxofre, o dimetilsulfeto, atua na atmosfera como núcleo de condensação de nuvens e de vapor d'água. A Figura 1 apresenta um breve esquema sobre a ação do enxofre na atmosfera [11].



**Figura 1:** Ação do enxofre na atmosfera [11].

O enxofre é também responsável pela formação de sulfatos secundários que contribuem para a formação do material particulado na atmosfera. Quando forma partícula de sulfanato de metano, o enxofre atua como aerossol e reflete a luz proveniente do sol, reduzindo a sua intensidade sobre a superfície terrestre [11].

#### 1.4 Determinação de Enxofre

Geralmente, a determinação de enxofre é realizada por técnicas de *via úmida*, tais como a volumetria e a espectrofotometria, que

apresentam suscetibilidade a interferências e consomem bastante tempo durante o preparo da amostra.

A determinação do enxofre é relatada na literatura utilizando várias técnicas analíticas, entre elas volumetria [17], cromatografia gasosa [18-20], cromatografia de íons [21], espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) [22], espectrofotometria UV-Vis [23,24], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [25,26] e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [27,28].

Um dos maiores problemas encontrados para a determinação direta de enxofre utilizando AAS está relacionado com suas linhas de ressonância na região do vácuo ultravioleta (180,7, 182,0 e 182,6 nm), que não é acessível para espectrômetros de absorção atômica [29]. Isso faz com que a determinação indireta via compostos seja uma alternativa.

## **1.5 Espectrometria de absorção atômica (AAS)**

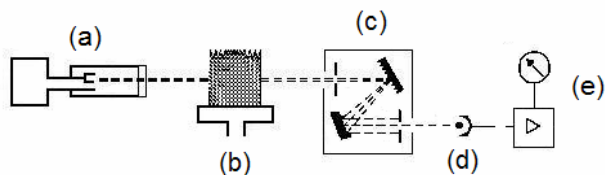
### **1.5.1 Aspectos gerais**

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) é largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A partir do princípio de que átomos livres no estado gasoso gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica, é possível quantificar na amostra o elemento de interesse, o analito [12].

O comprimento de onda da radiação a ser absorvido pelos átomos livres do analito está relacionado à energia necessária para promover a excitação de um átomo em estado fundamental para um nível de maior energia. Uma vez que cada elemento tem seus elétrons de valência em níveis energéticos específicos, somente algumas transições eletrônicas são permitidas, e estas transições definem o espectro de absorção/emissão de cada elemento [15].

A frequência específica mencionada para as transições eletrônicas permitidas é emitida por uma fonte espectral. Em instrumentos convencionais de AAS, é utilizada uma fonte de radiação específica para cada elemento, uma fonte de linhas (LS) como uma lâmpada de cátodo oco (HCL), o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte [15].

Os espectrômetros de absorção atômica consistem em uma fonte de radiação, responsável por emitir o comprimento de onda desejado para as transições eletrônicas do analito; um atomizador (chama ou um forno de grafite); um monocromador, responsável por isolar linhas não absorvíveis; um detector, que recebe as informações de todo o processo, e um registrador que permite a análise dos resultados obtidos, como mostra a Figura 2 [15].



**Figura 2:** Diagrama esquemático de um espectrômetro de absorção atômica: (a) fonte de radiação (HCL), (b) atomizador (chama), (c) monocromador, (d) detector e (e) registrador.

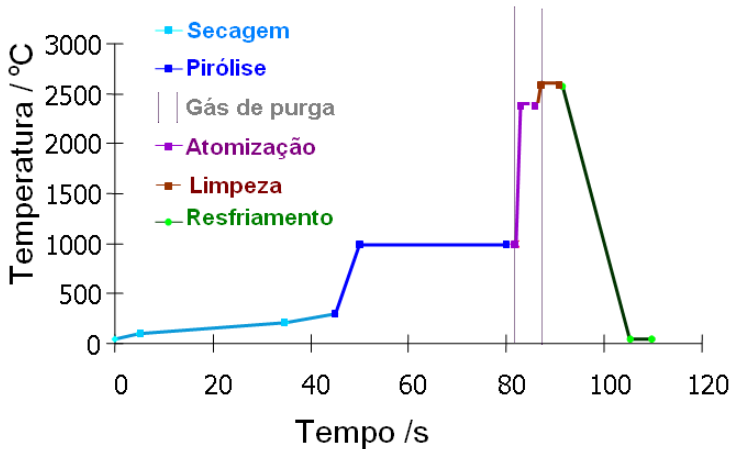
### 1.5.2 Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

Na segunda metade dos anos 1950, L'vov [13] desenvolveu um forno de grafite (GF) para ser empregado como atomizador na espectrometria de absorção atômica (GF AAS).

Hoje em dia, a técnica consiste em um tubo de grafite intercambiável, que se ajusta a um par de contatos elétricos de grafite, por sua vez mantidos em um suporte metálico resfriado a água. São fornecidos dois fluxos de gás inerte (argônio); o fluxo externo evita o contato com o oxigênio da atmosfera e uma conseqüente incineração do tubo. O fluxo interno serve para eliminar vapores gerados pela matriz da amostra durante os primeiros estágios de aquecimento (secagem e pirólise) e também durante a limpeza [14].

Durante a análise, quatro etapas de aquecimento devem ser obedecidas: secagem, pirólise, atomização e limpeza, cada qual com o seu tempo e temperatura pré-definidos. Uma otimização do programa de temperatura poderá ser feita com curvas de pirólise e atomização. Geralmente, segue-se a ordem da Figura 3, variando as temperaturas de pirólise e atomização conforme o analito. O programa de temperatura normalmente consiste em etapas com aumento gradual de temperatura (rampa) e etapas de patamar para remover solventes e a matriz. O

aquecimento para a temperatura de atomização normalmente é com potência máxima [15].



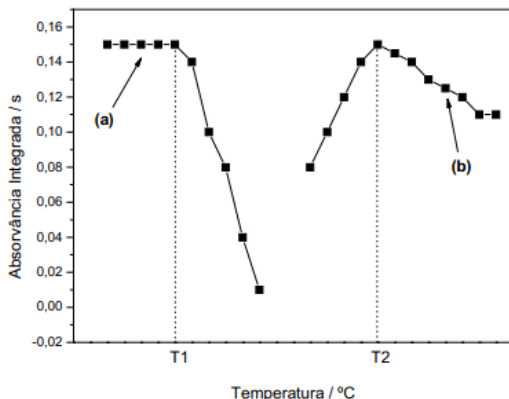
**Figura 3:** Exemplo para um programa de temperatura para determinação com GF AAS.

O forno de grafite possibilita a análise de micro-amostras e micro-volumes de amostras, análise direta de amostras sólidas ou sob a forma de suspensões, e a retenção de vapores gerados quimicamente.

### 1.5.3 Curvas de pirólise e atomização

As temperaturas utilizadas nas etapas de pirólise e atomização dependem da matriz da amostra a ser analisada e do analito. Assim, estas temperaturas devem ser otimizadas para cada amostra ou conjunto de amostras e para cada analito. Para otimizar estas temperaturas são construídas curvas de pirólise e atomização, que se baseiam na avaliação do sinal analítico em função da variação da temperatura empregada na etapa. Geralmente, as curvas de pirólise apresentam um platô do sinal analítico em função do aumento da temperatura. A temperatura ótima de pirólise é aquela na qual o sinal do analito permanece constante em relação às menores temperaturas investigadas, e deve ser a maior

possível para eliminar ao máximo a matriz da amostra do interior do forno, pois, pode ocorrer a absorção por moléculas (absorvem a radiação) e partículas (espalham a radiação) provenientes de constituintes da matriz – o chamado *fundo*. A temperatura de atomização ótima deve ser aquela em que o máximo do sinal analítico é obtido. Entretanto, deve ser levada em consideração a forma do sinal transiente. A Figura 4 apresenta um exemplo de curvas de pirólise e atomização [15].



**Figura 4:** Exemplo de (a) curva de pirólise e (b) de atomização obtidas por GF AAS.

Na curva de pirólise (a), a temperatura de atomização se mantém fixa a uma temperatura previamente determinada T2, enquanto os valores da medida de absorvância integrada são plotados em função da temperatura de pirólise variável. Na curva de atomização (b), os valores da medida da absorvância integrada são plotados em função da temperatura de atomização variável, e a temperatura de pirólise se mantém fixa na temperatura ótima (T1).

As curvas de pirólise obtidas para amostras com matriz de grande complexidade podem diferir do exemplo apresentado na Figura 1(a), pois, sob baixas temperaturas de pirólise, a matriz da amostra não é eliminada quantitativamente do interior do forno, podendo ser vaporizada durante a etapa de atomização [15].

As curvas de atomização apresentam geralmente um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 1(b), quando o aumento de temperatura durante esta etapa ocasiona o aumento do sinal

de absorção até um valor máximo. Temperaturas mais altas do que a ótima ocasionam aumento na difusão dos átomos para fora do forno, diminuindo o tempo de residência destes no volume de absorção e, conseqüentemente, a sensibilidade da medida.

#### 1.5.4 O conceito STPF

A técnica apresenta certas características que devem ser levadas em consideração, que são tratadas de modo apropriado no conceito STPF (forno e plataforma com temperatura estabilizada) proposto por Slavinet al. [16]:

- I. Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
- II. Uso de tubos de grafite recobertos piroliticamente;
- III. Medida de absorvância integrada e não de altura de pico;
- IV. Uso de forno aquecido transversalmente;
- V. Aquecimento rápido durante a atomização;
- VI. Uso de modificador químico se necessário;
- VII. Correção de fundo eficiente;
- VIII. Eletrônica rápida.

A aplicação das condições STPF objetiva uma análise com redução ou eliminação do risco de interferências.

Uma plataforma de L'vov é geralmente utilizada em fornos de grafite. Esta é posicionada na porta de acesso da amostra. A amostra sofre evaporação do solvente e pirólise na forma usual. Entretanto, quando a temperatura do tubo aumenta rapidamente, a atomização é retardada pela massa da plataforma, pois a amostra não está em contato direto com a parede do forno. Como consequência, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura é estabilizada e mais homogênea, minimizando interferências na fase gasosa [14].

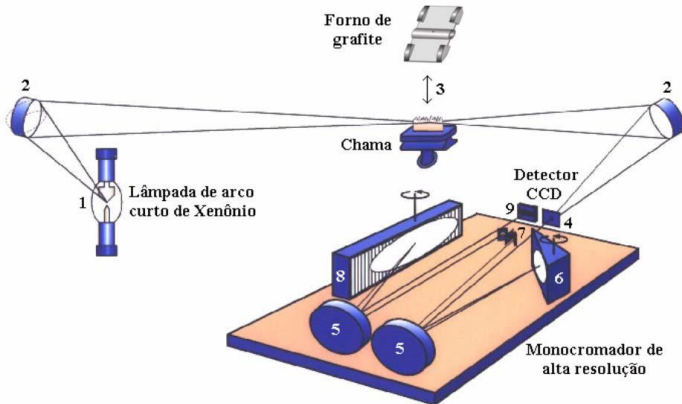
Entre as condições citadas acima, o uso de um modificador químico tem sido objeto de grande atenção. Nesse procedimento, um reagente (o modificador) é adicionado em excesso para alterar as propriedades físico-químicas do analito ou da matriz. Em resumo, o

modificador é utilizado para facilitar a separação física entre o analito e a matriz antes ou mesmo durante a medida.

### **1.6 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)**

O uso de uma fonte contínua em vez de uma fonte de linha foi investigado por décadas principalmente nos EUA, mas nunca foi realmente aceito devido a problemas técnicos. Em 1996, o primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), cuja configuração é a mais próxima da atualmente utilizada, foi descrito por Becker-Ross et al. [30] e Heitmann et al. [31].

O espectrômetro proposto pelo grupo de Becker-Ross consiste em uma lâmpada de arco curto de xenônio com fonte contínua de radiação, operando em modo *hot-spot*, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 900nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1mm entre eles. A lâmpada emite uma intensa radiação em toda a faixa utilizada pela AAS. Para resolver a radiação emitida pela fonte contínua, é utilizado um monocromador duplo com um prisma, como pré-dispersor da radiação, e uma rede *echelle* para fornecer a alta resolução necessária. Finalmente, um arranjo linear de dispositivo de carga acoplada (CCD) é empregado como detector. A Figura 5 apresenta uma representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), desenhado pelo grupo de Becker-Ross [32].



**Figura 5:** Representação esquemática do HR-CS AAS. (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [32].

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução. Um espelho parabólico forma um feixe luminoso paralelo e reflete o feixe de radiação para um prisma montado em um arranjo Littrow que desempenha a função de pré-dispersor da radiação. Mais uma vez, o feixe é refletido pelo espelho parabólico, e somente a radiação pré-selecionada passa através da fenda intermediária.

A maior parte do monocromador é arranjada simetricamente em relação ao pré-monocromador. Esta parte consiste em uma rede echelle operando em altas ordens. Para seleção do comprimento de onda, ambas as unidades, prisma e rede, são giradas por motores de passos. Uma faixa espectral de 190 nm (136ª ordem) a 900 nm (29ª ordem) é coberta e a largura de banda instrumental (com uma largura de fenda de 23  $\mu\text{m}$ ) é determinada como sendo 1,8 pm em 200 nm e 8,6 pm em 900 nm. Finalmente, a distribuição espectral da radiação é gravada por um detector CCD linear sensível à radiação UV.

Uma vantagem da técnica de HR-CS AAS é seu sistema de correção de fundo. A combinação de uma fonte contínua, um monocromador de alta resolução e um detector CCD possibilita a visualização do ambiente espectral em 3D e em alta resolução, facilitando o desenvolvimento de métodos analíticos devido à grande



quantidade de informações que esta disponibiliza. Geralmente, 200 pixels são utilizados para a avaliação do ambiente espectral; entretanto, somente cerca de 1 – 3 pixels são utilizados para fazer a medida do sinal de absorção atômica. Os outros pixels podem ser empregados para avaliar a vizinhança da linha analítica e corrigir eventos espectrais indesejáveis, como por exemplo, a instabilidade do arco curto de xenônio ou a presença de fundo [12,32-35].

## 1.7 Espectrometria de absorção molecular

O uso de uma fonte contínua de radiação possibilita, em princípio, a medida de absorção em qualquer comprimento de onda dentro da faixa utilizada pela AAS. Portanto, a absorção de radiação causada por espécies moleculares também pode ser utilizada para determinações de analitos como enxofre. Entretanto, esta absorção deve ter uma largura espectral que seja comparável às das linhas atômicas, como é o caso da absorção causada por moléculas diatômicas com estrutura fina rotacional [32].

Os espectros moleculares na região UV-Vis são resultado de transições eletrônicas entre diferentes estados energéticos da molécula, cada um com seu nível específico de energia, ou seja, assim como nos átomos, as transições também são quantizadas. Entretanto, devido aos graus de liberdade internos adicionais (vibração e rotação), o número de estados energéticos possíveis em uma molécula é muito maior do que em um átomo. Consequentemente, os espectros moleculares apresentam muito mais linhas do que os atômicos, e/ou bandas estruturadas sobre uma larga faixa do espectro eletromagnético [32].

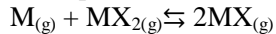
Com isso, têm sido desenvolvidos métodos alternativos para determinação indireta de enxofre, como por exemplo, determinação via a absorção molecular da molécula CS.

Basicamente existem três tipos de energia numa molécula, a eletrônica ( $E_{el}$ ), a vibracional ( $E_{vib}$ ) e a rotacional ( $E_{rot}$ ) [32]. A energia total  $E$  associada com uma molécula é então dada por

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

em que  $E_{el}$  é a energia associada com os elétrons nos vários orbitais externos da molécula;  $E_{vib}$ , a energia da molécula como um todo devido às vibrações interatômicas; e  $E_{rot}$  considera a energia associada com a rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade. Esses estados rotacionais são superpostos a cada estado vibracional apresentados no diagrama de energia [14].

A formação de moléculas diatômicas estáveis pode ocorrer na fase gasosa de acordo com o equilíbrio:



onde M, geralmente, é um metal e X é um não-metal. Para que a molécula diatômica MX seja estável, deve possuir energia de dissociação acima de 400 kJ/mol [37].

A determinação de elementos não metálicos, utilizando-se os espectros de absorção de moléculas diatômicas por um espectrômetro de absorção atômica convencional e um forno de tubo de grafite para vaporização, foi iniciada por Dittrich e colegas nas décadas de 1970 e 1980 [37].

Usando esta técnica, Parvinen e Lajunen [38] investigaram a determinação do enxofre medindo a absorção do sulfureto de estanho (SnS) em 273,5 nm, utilizando uma lâmpada de cátodo oco (HCL) de tungstênio, e o sulfureto de índio (InS) a 243,67 nm, utilizando uma HCL de platina. Embora alguns autores continuassem seguindo nessa linha, nunca a técnica obteve uma boa aceitação, principalmente por causa das limitações técnicas e da insuficiente possibilidade de correção de fundo. Tittarelli et al. [39] registraram espectros de diferentes espécies de enxofre, num forno de grafite utilizando uma lâmpada de deutério como fonte de radiação e um espectrômetro com um detector linear de arranjos de diodos. Eles investigaram em detalhe o uso de bandas de absorção da molécula de CS para a determinação do enxofre nos óleos combustíveis; no entanto, a resolução do espectrômetro não estava apropriada para esse tipo de trabalho. Os poucos exemplos relatados na literatura mostram que a determinação de enxofre por meio de absorção molecular requer uma investigação sistemática e mais rigorosa, com otimização dos parâmetros envolvidos, e a utilização de instrumentação analítica apropriada.

Entretanto, a determinação de enxofre utilizando instrumento convencional de AAS causa interferências devido à resolução insuficiente do monocromador para separar as linhas adjacentes muito estreitas dos espectros de rotação das moléculas diatômicas. Além disso, o comprimento de onda da fonte isolada pode não corresponder exatamente à absorção das linhas muito estreitas de rotação destas moléculas. [40]

Cerca de uma década atrás, espectrômetros de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) foi introduzido comercialmente [34], e logo após, reconheceu-se que estes instrumentos poderiam ser igualmente utilizados para a espectrometria de absorção molecular e, conseqüentemente, para a determinação de não metais [41].

Isto se deve ao fato de que qualquer comprimento de onda entre 190nm e 900nm pode ser acessado em alta resolução e que os pixels selecionados pela matriz CCD nos "vales" entre as linhas de rotação podem ser utilizados para uma eficiente correção de fundo.

Huang et al.[42] descreveram a determinação do enxofre usando a absorção de sulfeto de carbono (CS) em uma chama de acetileno usando o instrumento HR-CS AAS e, logo depois, o mesmo grupo relatou uma análise de especiação de enxofre no vinho utilizando esta técnica [43]. Baysal e Akman [36] descreveram uma determinação de enxofre em amostras de carvão após digestão em forno de microondas usando a mesma técnica. Virgilio et al. [44] relataram a determinação do enxofre total em amostras agrícolas e Bechlin et al. [45] investigaram diferentes linhas de análise de enxofre. A determinação do enxofre usando a absorção molecular do sulfeto de carbono em um forno de grafite foi primeiro descrito por Heitmann et al. [46]. Ferreira et al. [47] foram os primeiros a relatar a determinação do enxofre em materiais biológicos por meio de análise de amostra sólida direta com calibração com soluções padrão aquosas e paládio como modificador químico. Kowalewska [48] teve uma grande dificuldade para determinar o enxofre em produtos derivados do petróleo, pois é quase impossível usar chama para este tipo de análise, devido à diferença significativa de volatilidade dos compostos de enxofre nos materiais investigados. Vaporização por forno de grafite, no entanto, poderia ser utilizada, pelo menos, para os óleos crus pesados.

### **1.8 Análise direta de sólido**

Na maioria dos métodos baseados em AAS, as amostras são introduzidas como soluções. O preparo da amostra é uma das etapas mais críticas. Entretanto, o forno de grafite pode ser utilizado para a análise direta de amostras sólidas. Um meio para realizar tais medidas é pesar a amostra em uma plataforma de grafite e inseri-la manual ou automaticamente no forno [49].

Considerando a técnica de análise direta de sólidos, podem-se destacar as seguintes características: a capacidade de detecção é maior, porque a amostra não sofre diluição; uma velocidade maior de análise, pois a preparação de amostra é reduzida para um mínimo; os riscos de contaminação e de perda dos analitos são reduzidos ao mínimo, porque a preparação de amostra, quando estes problemas normalmente ocorrem, quase não existe; o uso de produtos químicos tóxicos e/ou corrosivos é

evitado; uma menor quantidade de amostra é usualmente requerida. O único problema é que a precisão pode ser em torno de 10%, devido à não homogeneidade das amostras sólidas e pela pesagem de pequenas alíquotas [49].

A aplicação do conceito STPF é um pré-requisito para análises diretas de sólidos [50, 51], pois a matriz possui uma influência considerável, principalmente na altura e forma do pico [52].

## 1.9 Espectro de absorção molecular do CS em alta resolução

A molécula de monossulfeto de carbono, CS, tem uma banda espectral forte numa faixa entre 257,5 nm e 259 nm que corresponde à sequência de  $\Delta v = 0$  da transição eletrônica  $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ . [33]

Entre as transições rotacionais disponíveis para medição da absorção molecular, a maioria dos autores utilizou a linha 258,056 nm, [41,46,48] que é uma das linhas mais intensas. No entanto, Ferreira et al. [47] utilizaram a linha próxima em 258,033 nm por causa de uma ligeira interferência espectral que foi observada anteriormente, devido a altas concentrações de Fe. Como carvão pode conter concentrações relativamente altas de ferro (pirita), a última linha foi escolhida para este estudo.

Ao contrário das moléculas OH e PO, CS não é um radical livre, mas sim uma molécula de tempo de meia vida curto, a qual é termodinamicamente estável, embora altamente reativa.

Em GF MAS duas condições analíticas têm de ser consideradas para se obter os melhores resultados. Em primeiro lugar, o analito tem de ser estabilizado para temperaturas suficientemente elevadas de pirólise, sem perdas do analito, como no GF AAS. Em segundo lugar, a formação da molécula alvo tem de ser promovida a fim de obter máxima sensibilidade; isto é significativamente diferente da tarefa de promover atomização do analito, que normalmente só inclui a escolha de uma temperatura de atomização ideal.

Utilizando chama, a formação da molécula de CS pode ser promovida por meio de um excesso de acetileno, o qual produz uma chama redutora com um excesso de carbono [42,43]. Num forno de grafite, pode-se presumir que há carbono suficiente no carvão para promover a formação da molécula CS, e no entanto, há uma reação competitiva, que é a formação de dissulfeto de carbono, CS<sub>2</sub> [47]. A reação entre o enxofre e o coque em temperatura elevada é efetivamente utilizado para a produção de CS<sub>2</sub>, o que é muito volátil e facilmente

perdido em baixas temperaturas, quando ele é formado no forno de grafite. Heitmann et al. [46] tentaram evitar esta reação competitiva por revestimento da plataforma do tubo de grafite com Ru como modificador permanente e através da introdução de metano como um gás alternativo na fase de pirólise.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O principal objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam a determinação acurada e sensível de enxofre em carvão utilizando a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF MAS) e análise direta de sólido.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Investigação das temperaturas ótimas de pirólise e de vaporização na ausência e na presença de diferentes modificadores químicos sob a forma permanente e suas misturas.
- Construção de curvas de pirólise e de vaporização para padrão aquoso e amostras, por HR-CS GF MAS com diferentes modificadores, para auxiliar nos mecanismos de formação e de vaporização da espécie de enxofre no forno de grafite;
- Determinação por HR-CS GF MAS do concentração de enxofre em amostras de carvão por análise direta de sólidos.
- Avaliação da calibração com padrões aquosos para determinação de enxofre em amostras de carvão por HR-CS GF MAS.
- Determinação dos parâmetros analíticos de mérito para as metodologias propostas neste trabalho.
- Verificação da exatidão e da precisão do método desenvolvido por HR-CS GF MAS, pela análise de materiais certificados de referência para amostras de carvão.





### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas usando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 600 ou 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). A diferença entre os dois equipamentos é que o ContrAA 700 tem dois compartimentos separados de aquecimento da amostra, um deles com chama e o outro por forno de grafite, e o ContrAA 600 só está equipado com um forno de grafite com aquecimento transversal. Apenas o forno de grafite, que é idêntico para os dois instrumentos, foi usado para este trabalho. Uma lâmpada de arco curto de xenônio, operando em modo hot-spot, foi usada como fonte de radiação contínua com variação do comprimento de onda de 190 a 900 nm.

Os espectrômetros modelo contrAA 600 e 700 são equipados com um monocromador duplo de alta resolução que é usado para a dispersão da radiação. O sistema ótico é muito parecido com o sistema apresentado na Figura 5, descrito nas páginas 13 e 14.

O programa de temperatura otimizado e empregado para todas as determinações de enxofre em carvão via molécula CS usando HR-CS GF MAS é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Programa de temperatura do forno de grafite para amostragem sólida usando plataforma com recobrimento de rutênio utilizado na determinação de S via CS em carvão; vazão do gás argônio 2.0 L min<sup>-1</sup> em todas as etapas, exceto na etapa de vaporização, quando o fluxo de gás foi interrompido.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura /°C</b>	<b>Rampa /°C s<sup>-1</sup></b>	<b>Permanência /s</b>
Secagem	90	3	15
Pirólise	500	300	10
Vaporização	2200	1000	5
Limpeza	2650	500	4

Em 258,033 nm (o comprimento de onda utilizado para a determinação de enxofre “via” molécula diatômica CS), a resolução foi de 2,0 pm por *pixel*, e as medidas foram realizadas somente pelo *pixel* central  $\pm 1$ , ou seja, sobre um intervalo espectral de cerca de 6 pm.

As amostras de carvão foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) diretamente nas plataformas de análise direta de sólido (AnalytikJena AG, Part No. 407-152.023)..

Um sistema manual para introdução de amostras sólidas SSA 6 (Analytik Jena AG), consistindo em uma pinça pré-ajustada, foi usado para introduzir as plataformas em tubos de grafite para análise sólida sem o orifício de injeção (Analytik Jena AG, Part No. 407-A81.303).

### 3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de pureza adequada. Ácido nítrico 2% foi utilizado para preparar as soluções (Merck, Darmstadt, Germany). A água ultra pura utilizada para fazer soluções padrões e diluições, foi obtida através de um sistema de purificação modelo Mega ROUP (Equisul, Pelotas, Brasil) com uma resistividade de 18 M $\Omega$ cm. A solução padrão de L-cisteína foi preparada através de 19,0 mg de L-cisteína (Merck), contendo 10,0  $\mu$ g de S, dissolvidos em 10 mL de água para preparar a solução padrão de calibração.

Argônio com pureza de 99,996% (Oxilar, Florianópolis, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga.

### 3.3 Materiais de referência e amostras

Os materiais certificados de referência de carvão NIST 1635 e NIST 1630 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA), SARM 18 e SARM 19 (South Africa Reference Material, Randbourg, Africa), BCR 040, BCR 180, BCR 181 e BCR 182 (Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium) foram utilizados neste trabalho para verificar a exatidão do método proposto. Além disso, duas amostras reais de carvão foram investigadas, Mintek (África do Sul) e Camada Bonito (Rio Grande do Sul, Brasil).

### 3.4 Modificadores testados

Para os métodos desenvolvidos foram utilizados modificadores químicos permanentes que permitem o uso de maiores temperaturas durante a etapa de pirólise. Os modificadores testados foram: Ru 1000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka, Buchs, Suíça), Pd 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck), Pd /Mg 0,05 e 0,03% respectivamente (Merck) em Triton X-100 (Union Carbide), Zr 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck) e W 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck). Na Tabela 2 está disposto o programa de temperatura utilizado para o recobrimento dos modificadores na plataforma de grafite.

**Tabela 2:** Programa de Temperatura para o recobrimento dos modificadores estudados, na plataforma de grafite.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s <sup>-1</sup>	Permanência / s
Secagem	130	10	40
Secagem	160	10	50
Pirólise	250	20	25
Vaporização	1000	100	5
Limpeza	2000	100	5

### 3.5 Limpeza dos materiais

Todos os frascos foram descontaminados com 10% (v/v) de ácido nítrico por 24 horas e depois enxaguados com água deionizada três vezes antes da utilização.

### 3.6 Procedimento

Massas entre 100 – 150 µg das amostras de carvão foram pesadas diretamente nas plataformas recobertas com os modificadores permanentes estudados. As absorvâncias integradas foram normalizadas em relação à massa, em µg, de carvão de cada medida.

Rutênio foi utilizado como modificador químico permanente e o procedimento de deposição foi realizado com 10 injeções de aliquotas

de 40  $\mu\text{L}$ , a fim de se obter uma massa de modificador permanente de 400  $\mu\text{g}$  depositado sobre as plataformas de grafite.

Para a calibração com amostra sólida foi utilizado o CRM NIST 1630. Foram pesadas diretamente na plataforma massas de carvão, para esta calibração foi utilizada a faixa linear foi de 0,3 a 3,5  $\mu\text{g}$  S. A calibração com padrões aquosos foi realizada com um padrão de L-cisteína e a faixa linear estudada foi de 0,1 a 5,0  $\mu\text{g}$  de S em solução ácida 2%  $\text{HNO}_3$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

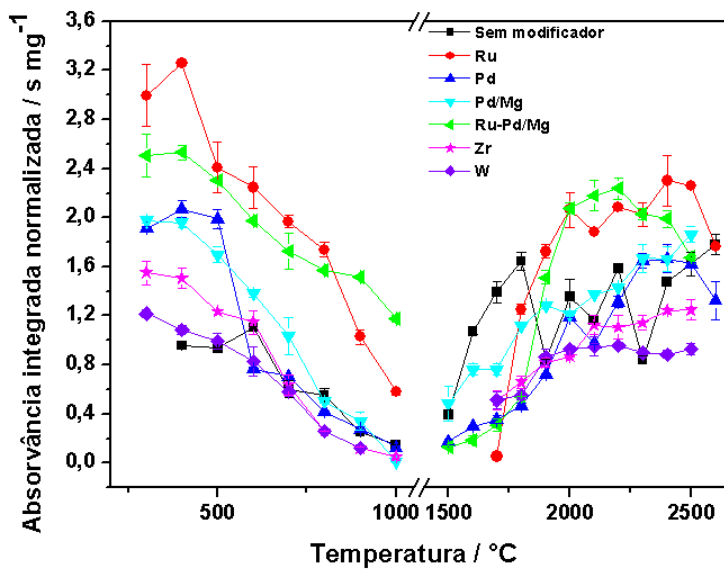
### 4.1 Avaliação e comparação dos modificadores

Primeiramente, para efeito de comparação do comportamento térmico da molécula CS, e a fim de encontrar as condições de melhor sensibilidade, três CRM foram submetidas a um programa de aquecimento de forno utilizando plataformas recobertas com diferentes modificadores químicos permanentes. Substâncias formadoras de carvão, tais como, rutenio, zircônio, tungstênio e outros modificadores químicos permanentes como paládio e paládio/magnésio em solução de triton, e adição direta de paládio/magnésio em solução de triton na amostra, foram empregados como modificadores químicos. Uma plataforma sem recobrimento também foi estudada.

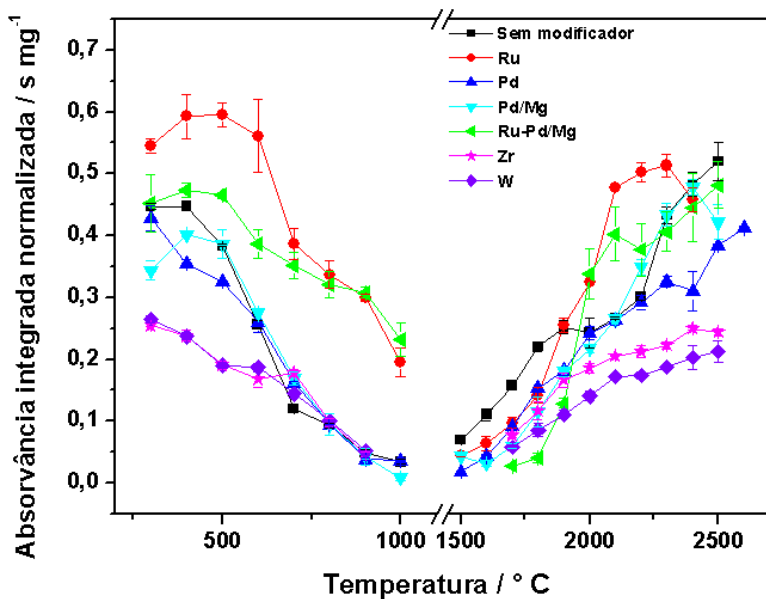
Com os resultados obtidos foram construídas curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS nas CRM NIST 1635, NIST 1630 e SARM 19. As Figuras 6 - 8 mostram uma melhora na sensibilidade quando se utiliza o Ru como modificador químico permanente. Esta é mais pronunciada para o CRM SARM 19, quando se tem um aumento de quase 100% em relação aos outros modificadores químicos em determinadas temperaturas.

O mecanismo em que os elementos formadores de carvão agem para aumentar a sensibilidade não é totalmente compreendido ainda, no entanto, conhece-se o procedimento para formar CS<sub>2</sub> através de vapor de enxofre do carvão vegetal a 800 -1000°C [41].

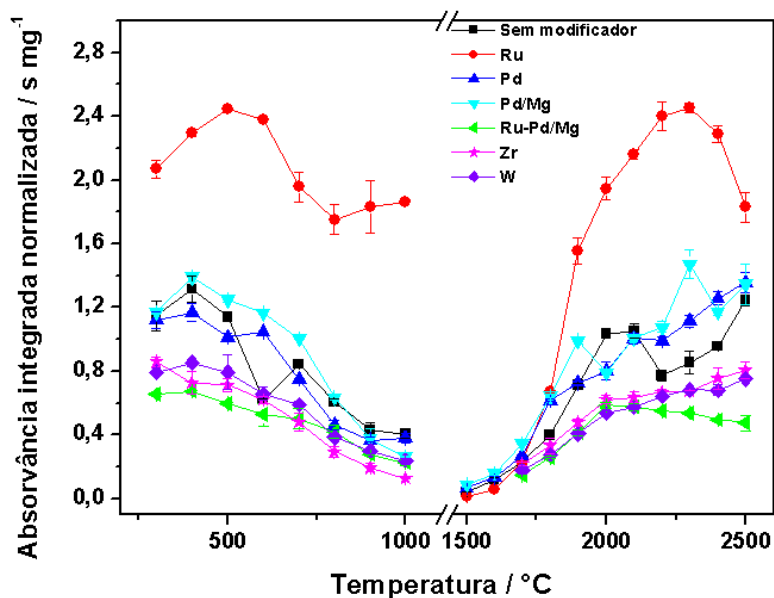
Em relação à faixa de temperatura de pirólise estudada para as três CRM, foi observado um compromisso entre duas curvas obtidas (Fig. 7 e 8) em uma temperatura de 500 °C. Entretanto, para o CRM NIST 1630 (Fig. 6), um máximo de absorvância foi observado em uma temperatura de 300 °C. Porém, em temperaturas muito baixas de pirólise pode ocorrer queima insuficiente da matriz. Por isto optou-se por fixar a temperatura de pirólise em 500 °C; nesta temperatura a perda do sinal analítico para o CRM NIST 1630 é em torno de 20 %, que foi considerado aceitável.



**Figura 6:** Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS a 258.033 nm, com 400  $\mu\text{g}$  de cada modificador usando amostragem sólida e HR-CS MAS; carvão CRM: NIST 1630;  $T_{\text{vap}} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$  para a pirólise e  $T_{\text{pir}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  para a vaporização.



**Figura 7:** Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS a 258.033 nm, com 400  $\mu\text{g}$  de cada modificador usando análise direta de sólido e HR-CS MAS; carvão CRM: NIST 1635;  $T_{\text{vap}} = 2200$  °C para a pirólise e  $T_{\text{pir}} = 500$  °C para a vaporização.



**Figura 8:** Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS a 258.033 nm, com 400  $\mu\text{g}$  de cada modificador usando análise direta desólidoe HR-CS MAS; carvão CRM: SARM 19;  $T_{\text{vap}} = 2200$  °C para a pirólise e  $T_{\text{pir}} = 500$  °C para a vaporização.

Após a otimização das temperaturas de pirólise e de vaporização para as três CRM de carvão, foi realizada a otimização das temperaturas para o padrões aquosos inorgânicos e orgânicos.

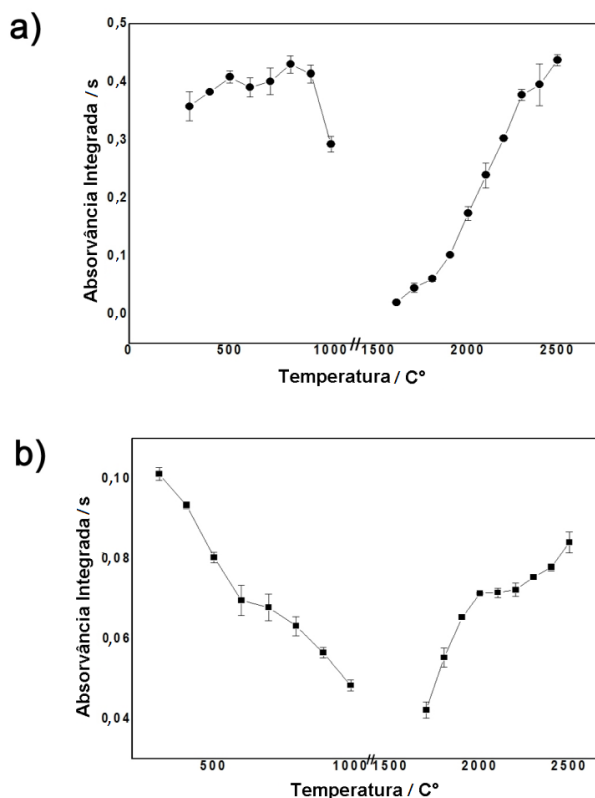
## 4.2 Soluções padrão para calibração

Foram estudados quatro padrões aquosos, dois inorgânicos,  $\text{MgSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , e L-cisteína e tiourea como padrões orgânicos, na presença de 400  $\mu\text{g}$  de Ru como modificador permanente. Enquanto o sinal de absorvância para o enxofre CRM (sob a forma de CS) podia ser controlado utilizando o modificador de rutênio, os padrões aquosos de calibração foram mais problemáticos. Fig. 9 b mostra o comportamento térmico dos dois padrões de enxofre estudados.

Nos testes preliminares, o sulfato de amônio recomendado por Heitmann et al. [46] e a tiourea estudada por Ferreira et al. [47] mostraram-se insatisfatórios neste caso, pois não apresentaram sinal analítico. Entretanto, o padrão inorgânico de  $\text{MgSO}_4$  e o padrão orgânico



de L-cisteína apresentaram resultados satisfatórios, conforme Figura 9. Apesar de o padrão inorgânico ser estabilizado pelo Ru, perdendo sensibilidade somente após 900°C, o que não se percebe no padrão orgânico, optou-se pela L-cisteína, pois, como pode ser visto na Figura 9, apresenta comportamento semelhante às amostras de carvão, perfil decrescente, mediante o uso de Ru e apresenta sensibilidade semelhante quando comparadas as curvas de pirólise das amostras de carvão.



**Figura 9:** Curvas de pirólise e de vaporização para a molécula CS em padrões aquosos de enxofre usando HR-CS GF MAS, contendo 5,0  $\mu\text{g S}$ , usando 400  $\mu\text{g Ru}$  como modificador permanente (a) composto inorgânico de enxofre,  $\text{MgSO}_4$ ; (b) composto orgânico de enxofre, L-cisteína;  $T_{\text{vap}} = 2200\text{ }^\circ\text{C}$  para a pirólise e  $T_{\text{pir}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$  para a vaporização.

Após determinadas as temperaturas ótimas de pirólise e de vaporização para a solução padrão de L-cisteína, foi construída uma curva de calibração para a L-cisteína e para o CRM NIST 1630, a fim de tornar a determinação de enxofre em carvão mais prática e rápida.

Para a escolha das temperaturas ótimas de pirólise e de vaporização para amostras sólidas e para o padrão aquoso L-cisteína, foram analisadas as curvas construídas, com o compromisso entre os resultados, e escolheu-se 500 °C para pirólise e 2300 °C para vaporização.

### 4.3 Comparações dos parâmetros analíticos de mérito

Com a curva de calibração da amostra sólida de NIST 1630 e a curva com padrão aquoso L-cisteína construídas, foi possível comparar as inclinações da reta de ambas. Na Tabela 3 estão dispostos os valores encontrados para as inclinações das duas curvas analíticas e os parâmetros analíticos de mérito.

**Tabela 3:** Comparação dos parâmetros analíticos de mérito obtidos pela curva de calibração com NIST 1630 ( $14,62 \pm 0,51 \text{ mg g}^{-1}$ ) como amostra sólida e calibração com padrão aquoso L-cisteína para a determinação de S via a molécula CS por HR-CS GF MAS utilizando Ru como modificador químico permanente.

Parâmetro	Amostra sólida	L-cisteína
Sensibilidade	$0,1830 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$	$0,1832 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$
Coefficiente de correlação linear	0,9993	0,9987
Limite de detecção	0,08 $\mu\text{g}$	0,03 $\mu\text{g}$
Limite de quantificação	0,3 $\mu\text{g}$	0,1 $\mu\text{g}$
Faixa linear	0,3- 3,5 $\mu\text{g}$	0,1 - 5,0 $\mu\text{g}$

LOD e LOQ foram calculados a partir de, respectivamente, três vezes e dez vezes o desvio padrão de dez leituras do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração da L-cisteína. Para a determinação do LOD e LOQ da curva de calibração da amostra sólida, foram calculados a partir de, respectivamente, três vezes e dez vezes o desvio padrão da inclinação da curva construída com a amostra sólida, dividido pela inclinação da curva.

#### **4.4 Análise das amostras de carvão**

Um total de nove amostras de carvão foi analisado, três CRM com valor certificado para enxofre, quatro CRM sem valor certificado para enxofre e duas amostras reais. Os resultados obtidos para as amostras com valor certificado de enxofre estão de acordo com os valores certificados informados, segundo um teste t de Student com um nível de confiança de 95%. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 4.

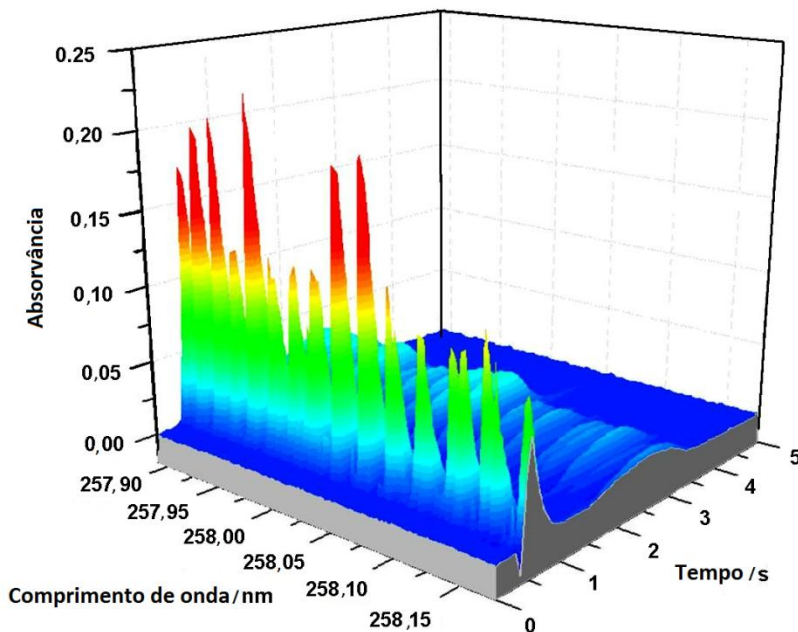
**Tabela 4:** Resultados obtidos para a determinação de enxofre em carvão por HR-CS SS-GF MAS; comparação de calibração entre NIST 1630 como padrão sólido e L-cisteína em solução aquosa, respectivamente; todos os valores em  $\text{mg g}^{-1}$ .

Amostra	Amostra Sólida		L-cisteína	
	Valor Certificado ( $\text{mg g}^{-1}$ )		Valor Obtido ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
NIST 1635	$3,616 \pm 0,017$		$3,6 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$
SARM 18	$5,75 \pm 0,45$		$5,8 \pm 1,1$	$5,7 \pm 1,3$
SARM 19	$14,62 \pm 0,51$		$14,9 \pm 0,5$	$14,6 \pm 0,5$
BCR 040	-		$10,6 \pm 1,1$	$10,5 \pm 1,0$
BCR 180	-		$30,7 \pm 2,0$	$30,4 \pm 1,9$
BCR 181	-		$12,5 \pm 0,3$	$12,4 \pm 0,3$
BCR 182	-		$4,5 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$
Mintek	-		$5,0 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,6$
Camada Bonito	-		$33,7 \pm 5,9$	$33,4 \pm 5,7$

#### 4.5 Fundo e interferências espectrais

Uma das características da HR-CS AAS é a correção automática para eventos espectrais que são considerados "contínuos", ou seja, que afetam o fluxo de radiação em todos os *pixels* ao mesmo tempo e de mesma maneira [42]. O mesmo obviamente serve para a HR-CS MAS, e corrige qualquer flutuação na intensidade da fonte de radiação e de absorção contínua de fundo. Após a correção automática para eventos espectrais contínuos, permanecem visíveis todos os eventos espectralmente descontínuos, como a absorção atômica e molecular com estrutura fina, bem como a absorção da molécula de CS utilizado neste trabalho para a determinação do enxofre. Linhas de absorção atômica poderiam causar interferência espectral na determinação do enxofre, no caso de serem sobreposição à linha de rotação da molécula CS utilizada para esta finalidade.

A Figura 10 mostra parte do espectro da molécula CS em carvão para a amostra sólida NIST 1635 na vizinhança da linha analítica em 258,033 nm, em função do comprimento de onda e do tempo.



**Figura 10:** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e do tempo para a molécula CS nas vizinhanças da linha rotacional a 258.033 nm, usando como temperatura de pirólise 500°C e temperatura de vaporização 2200 °C para a amostra sólida CRM NIST 1635.

#### 4.6 Características de vaporização do enxofre na molécula de CS

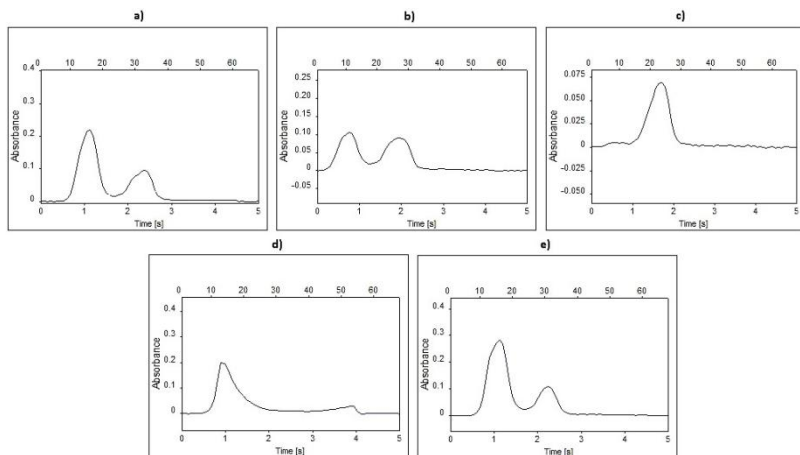
Ficou claro desde o início, considerando as curvas de pirólise dos três CRM de carvão e também para o padrão de L-cisteína, que pode haver perdas de analito ainda em temperaturas relativamente baixas de pirólise, mesmo na presença dorutênio como modificador permanente.

Foi observado para praticamente todas as amostras de carvão um pico duplo pronunciado na etapa de vaporização, como é mostrado na Figura 10 para o CRM NIST 1635. Ocorre um picoque aparece relativamente rápido, seguido de um outro, mais largo, ambos atribuíveis à molécula CS. Isto sugere a presença de, pelo menos, duas espécies de enxofre de volatilidade significativamente diferente. Esta suposição é também confirmada pela diminuição brusca do sinal analítico no início da curva de pirólise, a qual é seguida por um tipo de platô, dependendo da amostra de carvão.

Esta suposição é ainda mais confirmada pelos sinais de absorvância em função do tempo sob condições diferentes, como se mostra na Figura 11.

Com o aumento da temperatura de pirólise, acima de 500 °C (Fig. 11-a), o primeiro sinal de absorção para a molécula CS diminui e, finalmente, desaparece a uma temperatura de pirólise de 1000 °C (Fig. 11-c). O segundo sinal de absorvância, em contraste, permanece inalterado para todas as temperaturas de pirólise, exceto para um aparecimento mais cedo, devido ao menor intervalo entre as temperaturas de pirólise e de vaporização.

Outra indicação é a comparação de diferentes temperaturas de vaporização; a uma temperatura de vaporização de 1800 °C, essencialmente, apenas o primeiro pico aparece (Fig. 11-d), ao passo que, para volatilizar a segunda espécie de enxofre, são necessárias temperaturas de vaporização muito maiores (Fig. 11-e).



**Figura 11:** Absorvância em função do tempo para a molécula de CS em 258,033 nm; carvão CRM NIST 1630 com 400  $\mu\text{g}$  Ru como modificador permanente; (a)  $T_{pir} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T_{pir} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T_{pir} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T_{vap} = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (e)  $T_{vap} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (a-c)  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (d, e)  $T_{pir} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .





## 5. CONCLUSÕES

Uma diferença significativa na estabilidade térmica e também na sensibilidade foi observada entre o padrão de enxofre inorgânico ( $\text{MgSO}_4$ ) e o padrão orgânico (L-cisteína), mesmo na presença de Ru como modificador permanente, o qual mostrou-se mais eficiente para a aplicação. Verificaram-se, também, dois espectros para a molécula de sulfeto de carbono, que aparecem em tempos distintos na etapa de vaporização de todas as amostras de carvão, o que resultou em um pico duplo. Os dois picos foram associados a compostos de enxofre "orgânico" e "inorgânico". Há uma suspeita de que parte do enxofre ligado organicamente é perdida na fase de pirólise, o que explicaria tanto a diferença na sensibilidade quanto a diferença de estabilidade térmica entre os padrões de enxofre orgânico e inorgânico. Obviamente, experimentos adicionais são necessários, a fim de encontrar respostas para esta situação complexa e, possivelmente, identificar o mecanismo de perda.

No entanto, o método proposto mostrou ser simples e viável para a determinação de enxofre no carvão utilizando HR-CS GF MAS e a molécula CS. Deve também ser ressaltado que o enxofre pode ser determinado diretamente em amostras sólidas, que praticamente não requer a preparação da amostra, minimizando o risco de perdas de analito e contaminação da amostra. Além disso, as soluções aquosas podem ser usadas para a calibração, o que é uma vantagem. Por fim, os parâmetros de análise, tais como o LOD e LOQ, foram adequados à finalidade proposta.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YU, L. L.; KELLY, W. R.; FASSETT, J. D.; VOCKE, R. D.; Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 16, p.140-145, 2001.
- [2] HUXTABLE, R.J.; Taurine and the oxidative metabolism of cysteine. Biochemistry of sulfur. New York: **Plenum Press**, 1986.
- [3] THISDALE, S. L.; RENEAU, R. B.; PLATOU, J. S.; TABATABAI, M. A.; Em Sulfur in agriculture. ed.; **American Society of Agronomy: Madson**, p. 295, 1986.
- [4] JALILEHVAND, F.; Sulfur: not a “silent” element any more. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 1256-1268, 2006.
- [5] HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M.; Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 181-188, 2006.
- [6] SPEIGHT, J. G.; The chemistry and technology of coal. 2° ed.; **Marcel Dekker**: New York, 1994.
- [7] GOLDEMBERG, J.; LUCON, O.; Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, p. 59, 2007.
- [8] XIAOYANG, X.; MCDONALD L. M.; MCGOWAN, C. W.; GLINSKI, R. J.; Examination of sulfur forms in coal by direct pyrolysis and chemiluminescence detection. **Fuel**, v. 74, p. 1499-1504, 1995.
- [9] O'NEIL, P.; Environmental Chemistry, 2°ed. **Chapman and Hall**, London, 1993.
- [10] BATISTA, S. M.; GONZALES, A. U.; Catalisadores Metal/Zeólita para a redução Seletiva de NO com Hidrocarbonetos em Efluentes Gasosos Contaminantes. V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.

- [11] REIS DE JESUSE, F.; A importância do estudo das chuvas ácidas no contexto da abordagem climatológica. **Sitientibus**, v.14, p. 143-153, 1996.
- [12] BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.
- [13] L'VOV, B.V.; The analytical use of atomic absorption spectra. **Spectrochim. Acta**, v. 17 p. 761-770, 1961.
- [14] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental. 5<sup>o</sup> ed., Porto Alegre: **Bookman**, 2002.
- [15] WELZ, B.; SPERLING, M.; Atomic Absorption Spectrometry, 3<sup>o</sup> ed., **Wiley-VCH, Weinheim**, 1999.
- [16] SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNRICK, G. R.; The stabilized temperature platform furnace. **At. Spectrosc.**, v. 2, p. 137-145, 1981.
- [17] DARJAA, T.; YAMADA, K.; SATO, N.; FUJINO, T.; WASEDA, Y.; Determination of sulfur in metal sulfides by bromine water-CCl<sub>4</sub> oxidative dissolution and modified EDTA titration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 361, p. 442-444, 1998.
- [18] CAMPILLO, N.; PENALVER, R.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; CÓRDOBA, M. H.; Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile organic sulphur and selenium compounds in beers, wines and spirits using gas chromatography and atomic emission detection. **J. Chromatography A**, v. 1216, p. 6735-6740, 2009.
- [19] MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A.; Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. **J. Chromatography A**, v.1218. p. 3200-3207, 2011.
- [20] CATALAN, L.J.J.; LIANG, V.; JIA, C.Q.; Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection. **J. Chromatography A**, v. 1136, p. 89-98, 2006.

- [21] ZHONG, Z.;LI, G.;ZHU, B.;LUO, Z.;HUANG,L.;WU, X.; A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods. **Food Chem.**, v.131, p. 1044-1050,2012.
- [22] NECEMERA, M.; KUMPA, P.; RAJCEVIC, M.; JACIMOVIC, R.; BUDIC, B.; PONIKVAR, M.; Determination of sulfur and chlorine in fodder by X-ray fluorescence spectral analysis and comparison with other analytical methods. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 58,p. 1367-1373, 2003.
- [23]SAFAVI, A.; HAGHIGHI, B.; Flow injection analysis of sulphite by gas-phase molecular absorption UV/VIS spectrophotometry. **Talanta**, v. 44, p. 1009-1016, 1997.
- [24]ATANASSOV, G. T.; LIMA, R. C.; MESQUITA, R. B. R.; RANGEL, A. O. S. S.; TÓTH, I.V.; Spectrophotometric determination of carbon dioxide and sulphur dioxide in wines by flow injection. **Analisis**, v. 28,p. 77-82, 2000.
- [25] YOUNGA, C. G.; AMAIS, R. S.; SCHIAVO, D.; GARCIA, E. E.; NÓBREGA, J. A.; JONES, B.T.; Determination of sulfur in biodiesel microemulsions using the summation of the intensities of multiple emission lines. **Talanta**, v. 84, p. 995-999, 2011.
- [26] SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. de F.; Bezerra, FREIRE, M. A. A. S.;Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 63, p. 800–804, 2008.
- [27] CRADDOCK, P. R.; ROUXEL, O. J.; BALL, L. A.; BACH, W.; Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS. **Chem. Geol.**, v.253, p. 102-113, 2008.
- [28] SANTAMARIA-FERNANDEZ, R.; HEARN, R.; WOLFF, J. C.; Detection of counterfeit antiviral drug Heptodin and classification of counterfeits using isotope amount ratio measurements by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) and

isotope ratio mass spectrometry (IRMS). **Sci. Justice**,v. 49, p. 102-106, 2009.

[29] JIMA, G.; KATSKOV, D.; TITTARELLI, P.; Sulfur determination in coal using molecular absorption in graphite filter vaporizer. **Talanta**v. 83, p. 1687-1694, 2011.

[30] BECKER-ROSS, H.; FLOREK,S.; HEITMANN, U.; WEISSE, R.; Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Fresenius J. Anal. Chem.**,v. 355,p. 300-303, 1996.

[31] HEITMANN, U.; SCHÜTZ, M.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochim. Acta Part B**,v. 51,p. 1095-1105, 1996.

[32] WELZ, B., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U.; High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, **Weinheim: Wiley VCH**, 2005.

[33] BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.;HUANG, M. D.;ORKRUSS, M.;RADZIUK, B.; Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 61, p. 1015-1030, 2006.

[34] WELZ, B.;BECKER-ROSS, H.;FLOREK, S.; HEITMANN,U.; VALE, M. G. R.; High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry - What Can We Expect?.**J. Braz. Chem. Soc**, v. 14, p. 220-229, 2003.

[35] LEPRI, F. G.; Investigações sobre a determinação de enxofre em materiais biológicos, estabilização, atomização e correção de fundo baseada no efeito Zeeman para o fósforo e determinação de elementos traço em carvão utilizando espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução com fonte contínua. **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2009.

- [36] BAYSAL, A.; AKMAN S.; A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 85, p. 2662-2665, 2011.
- [37] DITTRICH, K.; Molecular absorption with electro-thermal volatilization in a graphite tube. **Prog. Anal. At. Spectrosc.**, v. 3, p. 209-275, 1980.
- [38] PARVINEN, P.; LAJUNEN, L.H.J.; Determination of sulphur by tin, aluminium and indium monosulphide molecular absorption spectrometry using sharp line irradiation sources. **Anal. Chem. Acta**, v. 295, p. 205-210, 1994.
- [39] TITTARELLI, P.; LANCIA, R.; ZERLIA, T.; Simultaneous molecular and atomic spectrometry with electrothermal atomization and diode array detection. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 2002-2005, 1985.
- [40] OZBEK, N.; AKMAN, S.; Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer. **Spectrochim. Acta Part B**; v. 69, p. 32-37, 2012.
- [41] WELZ, B.; LEPRI, F. G.; ARAUJO, R. G. O.; FERREIRA, S.L.C.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M.; BECKER-ROSS, H.; Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces-A review. **Anal. Chem. Acta**, v. 647, p. 137-148, 2009.
- [42] HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M.; Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 61, p. 181-188, 2006.
- [43] HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M.; PATZ, C. D.; Determination of sulfur forms in wine including free and total sulfur dioxide based on molecular absorption of carbon monosulfide in the air-acetylene flame. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 390, p. 361-367, 2008.

[44] VIRGILIO, A.; RAPOSO Jr. J.L.; CARDOSO, A. A.; NÓBREGA, J. A.; Gomes Neto, J.A.; Determination of Total Sulfur in Agricultural Samples by High-Resolution Continuum Source Flame Molecular Absorption Spectrometry. **Agric. Food Chem.**,v. 59,p. 2197-2201, 2011.

[45] BECHLIN, M.A.;NETO, J. A. G.; NÓBREGA, J.A.; Evaluation of lines of boron, phosphorus and sulfur by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for plant analysis. **Microchem. J.**, v. 109, p. 134-138, 2013.

[46] HEITMANN, U.;BECKER-ROSS, H.;FLOREK, S.;HUANGM. D.;OKRUSS,M.;Determination of non-metalsviamolecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 21,p. 1314-1320, 2006.

[47] FERREIRA, H.S.;LEPRI, F.G.;WELZ,B.;CARASEK, E.; HUANG,M.D.; Determination of sulfur in biological samples using high-resolution molecular absorption spectrometry in a graphite furnace with direct solid sampling. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 25, p.1039-1045, 2010.

[48] KOWALEWSKA,Z.; Feasibility of high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame and furnace for sulphur determination in petroleum products. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 66,p. 546-556, 2011.

[49]WELZ, B., VALE, M. G. R.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 389,p. 2085-2095, 2007.

[50] DÜRNBERGER, R.; ESSER, P.; JANSSEN,A.;**Fresenius Z. Anal. Chem.**,v.327,p. 343-346, 1987.

[51] LOW, P. S.; HSU, G. J.; **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 337,p. 299-305,1990.

[52] SCHLEMMER, G.; WELZ, B.; Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS.**Fresenius Z. Anal. Chem.**, v. 328, p.405-409, 1987.