



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE VIA MOLÉCULA DE CS EM
AMOSTRAS DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA
ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

MASSAI SILVA

Florianópolis
Janeiro/2018

Massai Silva

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE VIA MOLÉCULA DE CS EM
AMOSTRAS DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA
ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

TATIANE DE ANDRADE MARANHÃO

Florianópolis
Janeiro/2018

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1.	Indústria petroquímica e o impacto ambiental – Composição dos resíduos	10
2.2.	Problemática de compostos de enxofre nos resíduos petroquímicos	11
2.3.	Espectrometria de absorção atômica.....	12
2.4.	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua .	14
2.5.	Vaporização por chama e por forno de grafite	17
3.	OBJETIVOS.....	18
3.1.	Objetivo Geral	18
3.2.	Objetivos Específicos	18
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1.	Instrumentação	19
4.2.	Materiais e reagentes.....	20
4.3.	Procedimento analítico.....	21
4.3.1.	Procedimento experimental por HR-CS F MAS.....	21
4.3.1.1.	Solubilização alcalina com TMAH.....	21
4.3.1.2.	Solubilização por sinterização com Na ₂ O ₂ em forno tipo Mufla	22
4.3.1.3.	Digestão ácida assistida por micro-ondas e bloco de aquecimento.....	24
4.3.2.	Procedimento experimental por HR-CS GF MAS	26
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1.	Determinação de enxofre por HR-CS F MAS	27
5.1.1.	Escolha do comprimento de onda mais sensível e parâmetros de chama	27
5.1.2.	Estudo da amostragem discreta versus amostragem contínua	30
5.1.3.	Comparação entre fonte orgânica e inorgânica de enxofre	32
5.1.4.	Preparo da amostra para aplicação na chama	34
5.2.	Determinação de enxofre por HR-CS GF MAS	35
5.2.1.	Estudo do programa de temperatura.....	35

5.2.2.	Determinação do enxofre nas borras.....	38
5.2.2.1.	Preparos com adição de ácido nítrico, n-propanol e calibração por adição de analito.....	40
5.3.	Estudo de interferente espectral.....	41
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	45
7.	REFERÊNCIAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Amostras de borra de petróleo analisadas na pesquisa, LR02.569 à esquerda e LR.02593 à direita.	11
Figura 2 – Representação HR-CS MAS. No esquema, estão representados: 1 lâmpada de arco curto de Xe; 2 espelhos elipsoidais focalizadores; 3 atomizadores (chama ou forno de grafite); 4 fenda de entrada; 5 espelhos parabólicos; 6 prisma; 7 fenda intermediária ajustável; 8 rede echelle e 9 detector de carga acoplada CCD. Fonte: Borges <i>et al</i> (2005).....	15
Figura 3 - Espectro tridimensional (Absorbância x Tempo x Comprimento de onda) gerado para o tripleto de Vanádio. Adaptado de BORGES et al., 2005.	16
Figura 4 – Espectro sem correção (à esquerda), espectro de referência para o interferente espectral (centro) e espectro do analito corrigido à direita (subtração do primeiro pelo segundo espectro). Adaptado de Borges et al (2005).	17
Figura 5 – Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena).	19
Figura 6 - Exemplo de três cadinhos com amostra + peróxido de sódio.	23
Figura 7 - Comparação entre amostra digerida em micro-ondas (frasco à esquerda) e bloco de aquecimento (frasco à direita).	25
Figura 8 - Estudo dos volumes de injeção para amostragem discreta.	30
Figura 9 - Funil para introdução de volumes discretos com perda ao aplicar-se volumes grandes.	31
Figura 10 - Diferença entre espectros obtidos na HR-CS F MAS com a sucção contínua de amostra (espectro superior) e com a injeção de volumes discretos (espectro inferior).	32
Figura 11 - Curvas de calibração confeccionadas a partir de enxofre orgânico e inorgânico.....	33
Figura 12 - Curva de calibração por adição de analito.	34
Figura 13 - Estudo da temperatura de pirólise com e sem modificador para amostra e padrão de S.....	36
Figura 14 - Estudo da temperatura de vaporização com e sem modificador para amostra e padrão de S.	37

Figura 15 - Curvas de calibração por simulação de matriz a partir de diferentes fontes de enxofre.	38
Figura 16 - Curvas de calibração aquosa e simulação de matriz por nova estratégia de preparo.	40
Figura 17 – Correção LSBC para observação da interferência espectral: A) Espectro obtido para a amostra de borra; B) Espectro de referência de CS corrigido pelo modo LSBC; C) Molécula remanescente da correção LSBC, espécie interferente desconhecida.	42
Figura 18 - Curva de calibração por adição de analito após correção do interferente.	43
Figura 19 - Estudo da intensidade da interferência da presença de silício no sinal de CS.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de aquecimento utilizado para digestão assistida por micro-ondas.	24
Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado para aplicação do modificador químico permanente.	26
Tabela 3 - Estudo do sinal de CS em 257,5950.....	28
Tabela 4 - Estudo do sinal de CS em 257,9580.....	28
Tabela 5 - Estudo do sinal de CS em 258,0560.....	29
Tabela 6 - Concentrações encontradas pela curva de calibração aquosa.....	34
Tabela 7 - Programa de temperatura para estudo da temperatura de pirólise.	36
Tabela 8 - Concentrações de enxofre determinadas pelas duas curvas de calibração para GF MAS.	39
Tabela 9 - Testes de adição e recuperação para amostra com diferentes fontes de enxofre.	39

RESUMO

O presente trabalho visou desenvolver estudar metodologia para determinação de enxofre em amostras de borra de tanque de petróleo através da espectrometria e absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS) com vaporização por chama (F) e forno de grafite (GF) estudando-se diferentes estratégias de preparo de amostra e de calibração. Foi observado que para a HR-CS F MAS foi possível determinar enxofre em amostra de material certificado através da estratégia de calibração por adição de padrão devido ao efeito da matriz sobre o sinal do analito. Para essa técnica obteve-se $LD = 0,381 \text{ gL}^{-1}$ e $LQ = 1,27 \text{ gL}^{-1}$ que se mostrou mais de dez vezes maior que os valores fornecidos pela literatura de forma a não atender a maioria das legislações ambientais. Para essa técnica a digestão ácida assistida por micro-ondas mostrou-se a melhor opção de preparo de amostra para a matriz de rocha de sulfato, visto que as borras de petróleo não possuíam concentração o suficiente de enxofre para ser determinada pela técnica, não tendo perdido enxofre na forma de compostos ácidos voláteis. A melhor proporção de ácidos e peróxido de hidrogênio sobre 500 mg de amostra foi de 1 mL de HCl + 3 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ + 0,5 mL de HF. Para a técnica de HR-CS GF MAS obtivemos $1,35 \text{ mgL}^{-1}$ e $4,52 \text{ mgL}^{-1}$ de limite de detecção e quantificação respectivamente para fonte inorgânica de enxofre e os valores de $1,95 \text{ mgL}^{-1}$ e $6,51 \text{ mgL}^{-1}$ de limite de detecção e quantificação respectivamente para fonte orgânica de enxofre. O programa de temperatura otimizado considera as temperaturas de 1000 °C e 2600 °C de temperaturas de pirólise e vaporização respectivamente usando KOH como modificador químico. Vale salientar que apesar das otimizações e auxílio da literatura não foi possível desenvolver metodologia para determinar enxofre nestas amostras de borra de tanque de petróleo, devido as peculiaridades da própria amostra. Conforme estudo desenvolvido observou-se a influência da presença do silício atuando como interferente espectral e abstraindo o enxofre, causando a supressão do sinal para a molécula CS. Para melhor compreensão do que foi observado mais estudos deverão ser contemplados.

Palavras-chave: *Determinação de enxofre; Espectrometria de absorção molecular de alta resolução; Borra de tanque de petróleo.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com o desenvolvimento da indústria petroquímica, o petróleo não é mais apenas matéria prima para a produção energia (combustíveis). O mesmo é precursor na produção de compostos de uso cotidiano, assim como: borrachas sintéticas, plásticos, adesivos, solventes orgânicos, cosméticos, óleos hidratantes, produtos farmacêuticos e vários outros. Mesmo tendo começado como fonte de energia, hoje o petróleo é essencial para proporcionar o conforto que suas tecnologias trouxeram à vida moderna (Thomas *et al*, 2004).

O petróleo é constituído de uma matriz complexa e por isso o processo de refino demanda de muitas etapas até que se chegue nos produtos desejados. A presença de compostos de enxofre representa um acréscimo na complexidade do refino pois oferecem muitos riscos por se acumularem e formarem espécies ácidas resultando na corrosão das tubulações e catalisadores utilizados no craqueamento. Entre outros problemas, esses compostos também oferecem riscos se lançados ao meio ambiente, pois são danosos à saúde. Dessa maneira é necessário que se tenha um controle da composição dos resíduos advindos da indústria petroquímica quanto à presença de enxofre (S) em suas diversas formas moleculares (Thomas *et al*, 2004; Speight *et al*, 2015).

A determinação de enxofre utilizando a espectrometria de absorção atômica nunca foi algo trivial em função da região espectral relacionado à excitação deste átomo. A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), uma técnica analítica sensível já consolidada desenvolveu um novo arranjo para a técnica permitindo a determinação indireta destes átomos através do monitoramento de espécies moleculares capazes de absorverem radiação, esta nova possibilidade permitiu o desenvolvimento da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS) que se mostrou qualificada quanto aos limites de quantificação e detecção, apresentando confiabilidade sobre interferentes para a análise de enxofre (Gundz *et al*, 2014; Butcher *et al*, 2013).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Indústria petroquímica e o impacto ambiental – Composição dos resíduos

Quando se fala de poluentes presentes em resíduos petroquímicos, deve-se compreender a complexidade da matriz, visto que, no processo de refino do petróleo também são geradas muitas substâncias que não estariam naturalmente presentes no óleo cru que é utilizado como matéria prima (Nizio *et al*, 2012).

Dentre esses poluentes nos diversos resíduos da indústria petroquímica há habitualmente a presença de substâncias como: compostos de fósforo (primordialmente alquil-fosfatos), hidrocarbonetos voláteis, óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S), metais, ácidos voláteis (como HCl) e compostos orgânicos tóxicos (como hidrocarbonetos aromáticos) (Nizio *et al*, 2012; Pereira *et al* 2009; Mariano, 2001). Dentre essas substâncias deve-se atentar aos problemas associados à presença de compostos de enxofre nos diversos resíduos, visto que os mesmos geram poluentes fortemente agressivos à vida humana e ao meio ambiente. Sendo responsáveis por trazer vários problemas à indústria, associados a problemas de incrustações e corrosões de tubulações e tanques, que resultam em prejuízos por aumentar a complexidade nos processos que utilizem produtos de origem petroquímica. As amostras de resíduo de borra de tanque de petróleo utilizadas nesse estudo estão demonstradas na Figura 1.

Figura 1 - Amostras de borra de petróleo analisadas na pesquisa, LR02.569 à esquerda e LR.02593 à direita.



2.2. Problemática de compostos de enxofre nos resíduos petroquímicos

Os compostos de enxofre presentes no petróleo são capazes de atingir em muitos níveis seus processos de aplicação e produção, tornando o refino ainda mais caro. O aumento da polaridade do petróleo durante os processos, devido à presença desses diversos compostos de enxofre, contribui para a estabilização de emulsões que interferem os processos de craqueamento e destilação. Esses produtos têm a capacidade de se acumular nas tubulações e, pela formação de espécies ácidas, ocasionam na corrosão das mesmas, assim como também pode acontecer com os motores à combustão, onde a formação de gomas ácidas resultam na perda de octanagem da gasolina (Speight *et al*, 2015; Nizio *et al*, 2012). Outro problema associado à presença desses compostos é também o envenenamento e corrosão, tanto de catalisadores automotivos, quanto de catalisadores nas torres de destilação (Pereira *et al*, 2009; Mariano, 2001).

Óxidos de enxofre são gases irritantes ao entrar em contato com olhos, via respiratórias (mucosas úmidas). Se exposto à pele em concentrações, devido a sua capacidade de reagir facilmente com água e formar ácido sulfúrico e sulfuroso, pode provocar além de queimaduras, possíveis reações alérgicas por hipersensibilidade. Em seres humanos a exposição prolongada por esses óxidos pode causar bronquite crônica e potencializar problemas cardíacos, entre vários outros problemas (Mariano, 2001; Hodgson, 1987).

A determinação das quantidades de enxofre com precisão e exatidão de maneira eficaz e rápida para que haja tempo de se tomar as devidas ações preventivas nos processos que envolvam esses resíduos é de extrema importância. Como demonstra CADORIM *et al* em sua pesquisa, a quantificação rotineira de enxofre, principalmente em combustíveis fósseis, é de interesse em muitas áreas e por isso tem sido amplamente reportada na literatura através de diversas técnicas instrumentais. Dentre as técnicas baseadas em determinação espectrométrica tem-se a espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda, espectrometria de fluorescência ultravioleta, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e também técnicas como a cromatografia gasosa e métodos clássicos como a gravimetria e volumetria.

A maioria dessas técnicas requerem um pré-tratamento da amostra laborioso, envolvendo várias etapas, podendo assim contribuir para erros sistemáticos por contaminação e, para o analito em questão, levar à formação de compostos voláteis que resultem na perda do enxofre (Hogdson, 1987).

2.3. Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica amplamente utilizada na determinação de elementos químicos em baixas concentrações, tendo a vantagem de poder ser aplicada em diferentes matrizes onde geralmente é necessário nenhum ou mínimo preparo das amostras com atomização em forno de grafite, como no caso da análise direta de sólidos. No caso de atomização em chama maior atenção é necessária quanto ao preparo de amostras já que a introdução de sólidos é vetada, em ambos modos de atomização condições otimizadas permite que o elemento esteja livre (estado gasoso) para que interaja com a radiação da fonte de luz e a radiação transmitida seja lida pelo detector e correlacionada ao fenômeno de absorção (Cadorim, 2016; Amorim *et al*, 2008).

A técnica é baseada no princípio da lei de Beer, onde relaciona-se a quantidade de luz absorvida pela amostra em relação à quantidade emitida pela fonte espectral em função da concentração. As estratégias de calibração são embasadas na aplicação e leitura de padrões conhecidos do analito (podendo estar medidos na forma de massa ou concentração, dependendo da unidade desejada para a curva de calibração). Plotando-se os sinais obtidos versus a quantidade de padrão obtém-se a curva de calibração, que é dada por uma função matemática linear. Os parâmetros de mérito são determinados pelos coeficientes da reta e assim calcula-se os limites de detecção e quantificação (LD e LQ respectivamente) (Skoog, 2009; Cienfuegos *et al*, 2000).

Átomos livres (no estado gasoso) têm a capacidade de absorver ou emitir frequências relacionadas às suas transições eletrônicas. Esses comprimentos de onda são específicos para cada transição, graças a isso, cada elemento terá um espectro de absorção e de emissão único, constituído de linhas fortes e fracas. Com base nisso, foi necessário o desenvolvimento de fontes de radiação e conjunto ótico capaz de emitir e selecionar comprimentos de onda específicos para cada tipo de analito, a fim de se diminuir ruídos e interferências. Tal como o desenvolvimento e otimização dos processos de atomização que tem como propósito gerar uma população de átomos que seja totalmente representativa em relação à composição da amostra no estado que foi injetada (Skoog, 2009; Cienfuegos *et al*, 2000). Por ser uma técnica com grande especificidade é necessário que o comprimento de onda seja bem selecionado.

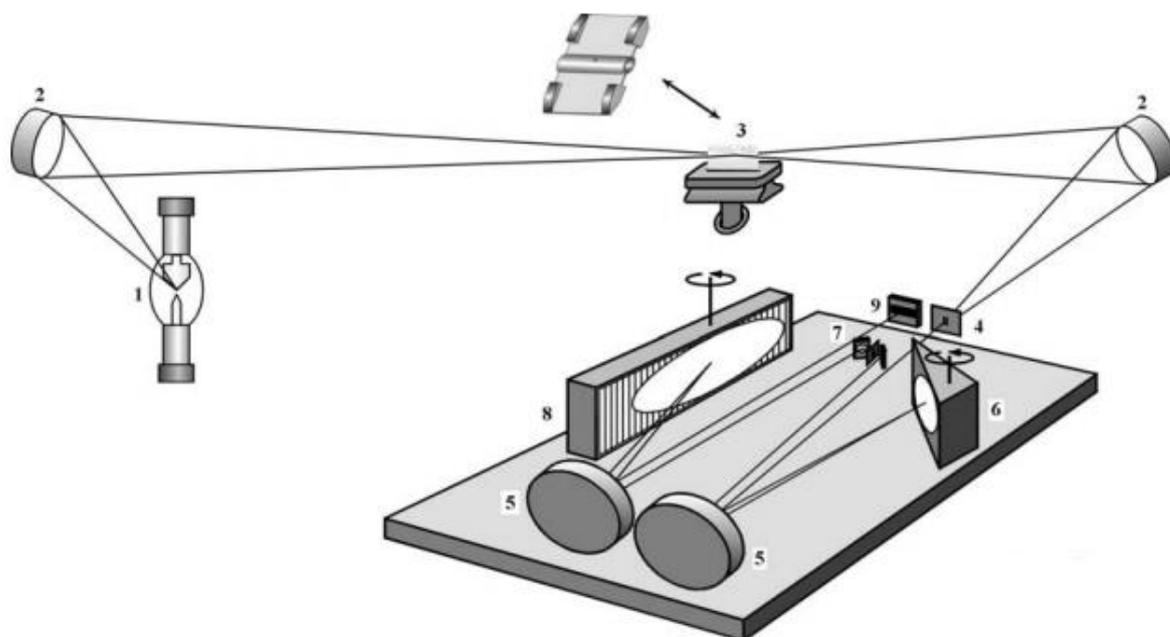
Uma das fontes de radiação comumente utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas (LS) são as lâmpadas de cátodo oco. Essa lâmpada é constituída de um sistema de baixa pressão onde há a presença de cátions do elemento (metálico) que se deseja analisar. Assim cada lâmpada emite linhas específicas para seu elemento e não exige uma rede de seleção de linhas robusta, pois só é necessário separar a linha de interesse para o analito, entre linhas discretas. Além das demais limitações da técnica, o uso de espectrômetros de absorção atômica com fontes de linhas (LS AAS) não é convencional para determinações de não-metals, por restrições espectrais e a dificuldade em obter fontes de linhas para estes elementos (Amorim *et al*, 2008).

2.4. Espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua

A análise de elementos não metálicos é possível através da absorção molecular de alta resolução. Nessa o sinal tem origem nas transições eletrônicas que ocorrem em orbitais característicos da espécie molecular que é criada durante etapa de vaporização. Essa espécie molecular deve conter o elemento que se deseja analisar, assim podendo ser feita a análise indireta (através do sinal da molécula se obtém a concentração do elemento na amostra).

A determinação pelo sinal de espécies moleculares já havia sido proposta para o espectrofotômetro de absorção atômica com fonte de linhas, porém, para esse haviam muitos interferentes e não se conseguia uma seleção fina da linha espectral, já que nesse método não haviam monocromadores para pequenos intervalos de comprimento de onda, pois a fonte espectral dessa técnica emite linhas discretas, distantes e bem definidas para a leitura dos metais. Em resposta às limitações das fontes de radiação do tipo cátodo oco e da resolução de detecção foi desenvolvido o espectrofotômetro de alta resolução com uso de uma fonte contínua (lâmpada de alta pressão – 15 bar quando fria - de arco curto de xenônio). Nesse equipamento a fonte é capaz de emitir um sinal contínuo em todo o espectro de interesse (de absorção dos elementos) que é selecionado através de um monocromador duplo de alta resolução que é composto por um prisma *Littrow* e uma rede de difração *echelle*. Estima-se que o monocromador tenha a resolução para selecionar na faixa de 2 a 8 pm (Boscheti *et al*, 2016; Welz *et al*, 2003). A esquematização de um espectrômetro de alta resolução e fonte contínua está representada na Figura 2:

Figura 2 – Representação HR-CS MAS. No esquema, estão representados: 1 lâmpada de arco curto de Xe; 2 espelhos elipsoidais focalizadores; 3 atomizadores (chama ou forno de grafite); 4 fenda de entrada; 5 espelhos parabólicos; 6 prisma; 7 fenda intermediária ajustável; 8 rede echelle e 9 detector de carga acoplada CCD. Fonte: Borges *et al* (2005).

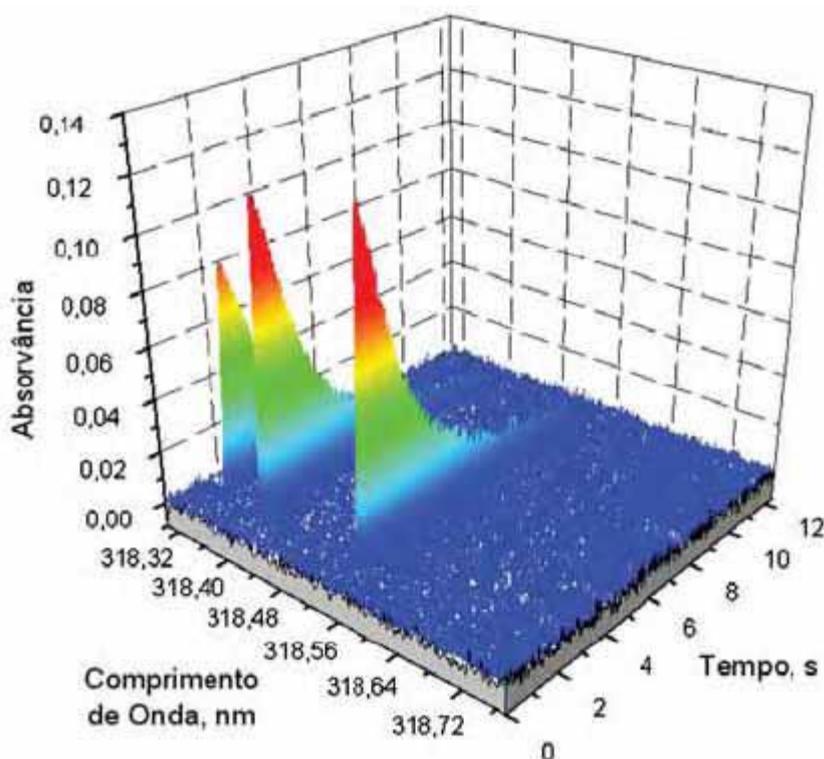


O uso da lâmpada de arco curto de Xenônio como fonte contínua combinada com o monocromador de alta resolução e a tecnologia do detector de carga acoplada (CCD) torna possível graficar-se, como a terceira dimensão gráfico gerado pelo software do equipamento, o comprimento de onda. Devido à isso, essa técnica permite o monitoramento detalhado da região próxima à linha analítica selecionada, assim, pode-se obter mais informações de uma amostra complexa quando compara-se a técnica à absorção atômica e molecular com uso de fonte de linhas clássica que se obtinha apenas um gráfico do tipo absorvância *versus* tempo. O uso do comprimento de onda como terceira dimensão torna possível a análise multielementar e estudo de bandas características de moléculas (Boscheti *et al*, 2016; Welz *et al*, 2003).

O espectro de absorção de espécies moleculares resulta de transições eletrônicas que ocorrem em diferentes estados, possuindo basicamente duas componentes: vibracional (região do infravermelho) e rotacional (região de infravermelho remoto e micro-ondas) apresentando um elevado grau de complexidade e número de estados possíveis. Por consequência, o espectro de absorção molecular apresenta um número maior de bandas que o atômico. A HR-CS MAS é possível para estruturas moleculares diatômicas que sejam estáveis em altas temperaturas e que

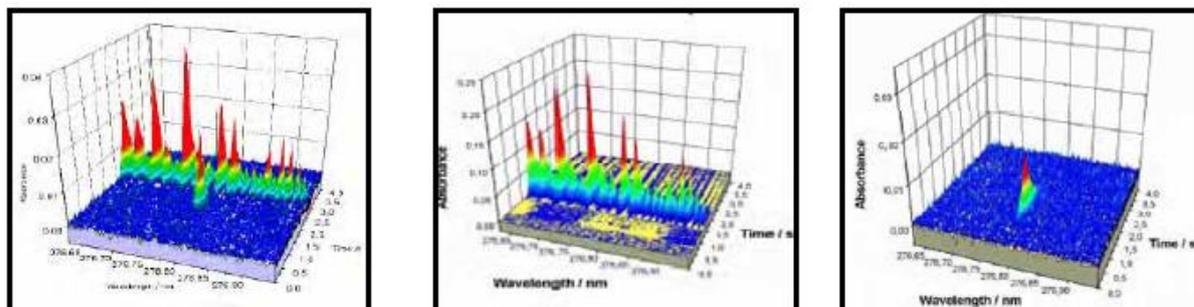
possuam estrutura rotacional fina como CS, SH e PO, podendo ser comparadas a linhas atômicas, sendo assim possíveis de serem resolvidas pelo espectrômetro de alta resolução. Com isso surge a possibilidade de análise para elementos não-metals pelo equipamento de HR-CS AAS (Welz *et al.*,2005). O espectro gerado pelo software utilizado no equipamento está demonstrado na Figura 3:

Figura 3 - Espectro tridimensional (Absorbância x Tempo x Comprimento de onda) gerado para o tripleto de Vanádio. Adaptado de BORGES et al., 2005.



As informações obtidas através dos espectros tridimensionais sobre a região espectral do analito podem ser utilizadas pelo software para a correção da absorção de fundo. O programa utiliza o algoritmo de mínimos quadrados (do inglês: Least Squares Background Correction – LSBC) para criar um espectro de referência que é subtraído do espectro original que é obtido quando se tem apenas a absorção pelo analito de interesse. Assim sendo possível detectar e corrigir o efeito de interferentes espectrais durante a análise, diminuindo-se erros sistemáticos e melhorando a sensibilidade e precisão da técnica. Como demonstra a Figura 4:

Figura 4 – Espectro sem correção (à esquerda), espectro de referência para o interferente espectral (centro) e espectro do analito corrigido à direita (subtração do primeiro pelo segundo espectro). Adaptado de Borges et al (2005).



2.5. Vaporização por chama e por forno de grafite

A etapa de vaporização pode definir importantes características da HR-CS MAS como a frequência analítica, custo de operação, sensibilidade e geração de resíduos associada ao preparo da amostra.

A vaporização por forno de grafite já é consolidada por alcançar limites de detecção e quantificação menores quando comparada à chama. Para a absorção molecular o confinamento dos elementos que formam a molécula lida no forno de grafite contribui para a formação de uma população maior de moléculas dispostas no caminho ótico conferindo maior sensibilidade. O forno possui também o tempo de permanência do analito frente ao detector maior quando comparado à chama, além de permitir o estudo do uso de modificadores químicos permanentes e em solução, podendo-se melhorar a estabilidade térmica e/ou sensibilidade do analito durante o programa de temperaturas.

A vaporização na chama por sua vez é uma opção de vaporização que reduz muito o tempo de operação, demorando na faixa de segundos para cada leitura. Essa permite o estudo das condições de chama, podendo-se variar a proporção dos gases combustível/oxidante proporcionando o ambiente que favoreça a formação e estabilização da molécula lida. O oxidante também pode ser substituído de ar atmosférico por óxido nitroso, possibilitando assim temperaturas mais elevadas e um ambiente mais oxidante, que é interessante para moléculas com oxigênio (como PO). Outra vantagem da chama é seu baixo custo de operação quando comparado ao forno de grafite que se desgasta e deve ser regularmente substituído por um novo.

Frente à complexidade da matriz de amostras de resíduos da indústria petroquímica e a necessidade de se desenvolver uma metodologia precisa e de alta sensibilidade, propôs-se então a avaliação e desenvolvimento de métodos usando a espectrometria de absorção molecular de alta resolução como técnica analítica para determinação da concentração de enxofre via espécie molecular CS.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar a possibilidade de desenvolver metodologias para determinação de enxofre em amostras de resíduos petroquímicos utilizando a técnica de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua via molécula CS considerando a vaporização em chama (HR-CS F MAS) e forno de grafite (HR-CS GF MAS).

3.2. Objetivos Específicos

- Otimização das condições instrumentais como estequiometria da chama
- Avaliação da exatidão e precisão da metodologia por HR-CS F MAS
- Otimização com relação ao preparo prévio das amostras para o HR-CS F MAS.
 - Estudar a solubilização alcalina da borra por TMAH.
 - Estudar a solubilização pela fusão alcalina com Na_2O_2 em forno.
 - Estudar a digestão ácida assistida por bloco de aquecimento e micro-ondas e se há a perda de enxofre na formação compostos ácidos voláteis.
- Obtenção dos parâmetros de mérito para as metodologias propostas, pela técnica HR-CS F MAS
- Otimização do programa de temperaturas para o forno de grafite.
- Validação das metodologias propostas através da avaliação da exatidão e precisão obtidas.
- Determinação de enxofre em amostras de resíduos da indústria petroquímica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

Os estudos foram realizados utilizando um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700, da AnalytikJena (Jena, Alemanha), equipado com atomizador forno de grafite com aquecimento transversal e atomizador chama em compartimentos separados montados de forma linear, demonstrado na Figura 5. Os comprimentos de onda utilizados são 258,0330nm e 257,9580nm para as GF MAS e F MAS, respectivamente.

Figura 5 – Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena).



Fonte: O autor

Para a digestão e preparo das amostras analisadas via HR-CS F MAS utilizou-se forno micro-ondas modelo MLS 1200 mega da marca Milestone e bloco de aquecimento. As soluções e suspensões emulsificadas preparadas para o HR-CS GF MAS utilizaram banho ultrassônico Thorntom 40 kHz para solubilização e homogeneização. Para medir as massas utilizadas para soluções e preparos de amostra utilizou-se uma balança eletrônica com 4 casas decimais.

4.2. Materiais e reagentes

Para a confecção das curvas de calibração utilizaram-se reagentes com, no mínimo, grau de pureza analítico. A água é deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm. Os padrões monoelementares de enxofre foram preparados a partir de (NH₄)₂SO₄ (Merck, Alemanha), H₂SO₄ (P.A. 90% - LabSynth, Brasil) e H₂NCSNH₂ (tiourea - Merck, Alemanha).

Alguns diferentes preparos de amostras foram testados para determinação com otimização em chama. Foi realizado tratamento utilizando-se uma solução 25% (m/v) preparada a partir de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH - Merck, Alemanha). Digestão ácida também foi avaliada, neste procedimento utilizou-se HCl (P.A. 37% - Alphatec, Brasil), HF (P.A. 48% - Merck, Alemanha) e HNO₃ (P.A. 65% - Merck, Alemanha) bidestilados e H₂O₂ (supra puro 32% - Merck, Alemanha). Utilizou-se também Na₂O₂ (peróxido de sódio) para preparar a amostra por sinterização em forno tipo mufla.

Para o preparo das amostras analisadas via GF MAS optou-se por trabalhar com suspensões emulsificadas frente as características da amostra e maior versatilidade da técnica quanto à introdução de amostra, utilizou-se tolueno (AppliChem - Espanha), Triton X-100 (Merck, Alemanha) e n-propanol (Merck, Alemanha). Para o estudo de interferente espectral utilizou-se o padrão analítico de silício 1000 ppm para absorção atômica (SpecSol, Brasil).

Para os testes de exatidão utilizou-se os materiais certificados de referência para enxofre:

- Carvão SARM - 20 com (0,48% - 0,53%) - 95% de confiabilidade (SA Bureau of standards - MINTEK).
- Carvão SARM - 19 com (1,42% - 1,55%) - 95% de confiabilidade (SA Bureau of standards - MINTEK).
- Lodo de esgoto BE-1-28201 mg/Kg - 95% de confiabilidade (Geological Survey of Canada - Yukon, Canada).
- Rocha WMS-1 com 33% - 99% de confiabilidade (Geological Survey of Canada - Yukon, Canada).

Foram analisadas cinco amostras diferentes de borra de petróleo nesse estudo, onde as cinco contêm diferentes características de estocagem e diferentes origens,

sendo essas: LR02.559/2016, LR02.569/2016, LR02.577/2016, LR02.592/2016 e LR02.593/2016 (códigos internos do laboratório).

4.3. Procedimento analítico

A pesquisa foi inteiramente desenvolvida tomando-se todos os cuidados ao manusear os reagentes e amostras. Fez-se uso constante de luvas e avental de mangas longas feito 100% de algodão. As soluções ácidas e o manejo de solventes voláteis foram feitos em capela de exaustão, as amostras de borra de petróleo e reagentes danosos à saúde (como TMAH) foram manuseados somente com auxílio de óculos de segurança e máscaras de respiração com filtro adequado (classe 1, para vapores orgânicos e ácidos – Sperian, Brasil). Durante as etapas de vaporização por chama evitou-se olhar diretamente para a mesma, pois a radiação ultravioleta emitida pode ser nociva à visão.

Os reagentes utilizados nessa pesquisa foram armazenados à temperatura ambiente, exceto pelo peróxido de hidrogênio que é sensível ao calor e luz e por isso é mantido em geladeira. As soluções foram preparadas em tubos tipo Falcon de polipropileno de 15 mL e de 50 mL.

4.3.1. Procedimento experimental por HR-CS F MAS

Para o teste de sensibilidade e escolha da linha analítica da molécula CS para o HR-CS F MAS preparou-se duas soluções estoque padrão 50,00 g L⁻¹ de S, uma a partir de (NH₄)₂SO₄ e outra a partir de H₂SO₄. A solução de sulfato de amônio foi preparada pela dissolução de 10,303 g do mesmo para 50 mL em água, a de H₂SO₄ foi a partir da dissolução 7,80 mL do ácido P.A. 98% para 50 mL em água. Nesse teste o equipamento faz uma otimização automática dos parâmetros da chama, como altura do queimador, estequiometria da chama acetileno/ar e fluxo do gás. O software seleciona os parâmetros que obtenham a maior sensibilidade para o analito.

4.3.1.1. Solubilização alcalina com TMAH

Nos primeiros preparos buscou-se evitar a digestão ácida da amostra por ser conhecido que enxofre é capaz de formar compostos voláteis, como H₂S e se perder nesse tipo de processo. Assim, baseando-se em estudos como o de Torres *et al* (2009), Batista *et al* (2008), Viégas *et al* (2017), Ghisi *et al* (2011) e Soares *et al* (2013), foram investigados preparos da amostra a partir de uma solução 25% m/v de TMAH sobre 100 mg de amostra de resíduo de taque da indústria petroquímica. Nesse

estudo preparou-se a borra LR02.569/2016 e as amostras certificadas: Carvão SARM – 20, Carvão SARM – 19 e Lodo de esgoto (BE-1-2) para testes de exatidão

Foram estudados diferentes volumes dessa solução, tendo sido preparados 3 diferentes frascos com a aplicação de 500 μL , 1000 μL e 2500 μL da solução de TMAH 25% (m/v). As misturas de TMAH com amostra foram levadas a aquecimento de $90 \pm 3^\circ\text{C}$ por cinco minutos e posteriormente o volume é completado com água até 5 mL, os preparos foram feitos em tubos do tipo Falcon de 15 mL (Viégas *et al*, 2017).

Observou-se que o melhor volume da solução de TMAH utilizado foi o de 500 μL para o estudo, porém, mesmo com a massa de 100 mg de amostra o resultado obtido foi de uma suspensão bastante heterogênea, não ocorrendo a solubilização completa da borra. Isso poderia comprometer a qualidade da análise afetando a precisão entre as leituras (se o enxofre estiver disponível de maneira diferente entre a fase sólida suspensa ou a líquida, diferentes amostragens poderiam gerar sinais diferentes). Outro problema nessa tentativa de solubilização é que apesar de a massa de 100 mg não conseguir solubilizar-se completamente, não conteve a quantidade necessária de enxofre para atingir os limites de detecção e quantificação obtidos para a técnica.

Para conferir se haveria mesmo enxofre presente na suspensão preparada, investigando-se a hipótese de ter-se perdido o analito durante alguma etapa do preparo (como o aquecimento), levou-se a suspensão prepara ao HR-CS GF MAS em mesmo comprimento de onda, sem uso de modificadores químicos, apenas para conferir se apareceria o sinal espectral característico da molécula CS, visto que já é consolidado que essa técnica possui maior sensibilidade frente à chama. Nessa leitura não foi feito estudo dos programas de temperatura do forno, utilizou-se um programa padrão para molécula CS do laboratório, já que essa análise teria fim apenas qualitativo de observar o enxofre. Nessa leitura obteve-se um sinal de CS, que apareceu como um sinal alargado (característico por não se ter otimizado o programa de temperatura) mas indicava qualitativamente que havia sim enxofre presente na solução porém estava abaixo dos limites para a chama.

4.3.1.2. Solubilização por sinterização com Na_2O_2 em forno tipo Mufla

Baseando-se num estudo desenvolvido por Bayon *et al* (2015) e Yu *et al* (2001), desenvolveu-se um estudo de preparo de amostra pela fusão alcalina com Na_2O_2 em forno tipo mufla. Para teste de exatidão preparou-se, a borra LR02.596/2016, a amostra certificada de rocha WMS-1 e grafite ultrapuro como branco de amostra para

garantir que não tenha enxofre contaminando o Na_2O_2 ou o papel alumínio. A amostra certificada escolhida nesse e nos próximos estudos para o HR-CS F MAS foi a rocha WMS-1 pois era única disponível com tão alta concentração de enxofre no laboratório, dados os altos níveis de detecção e quantificação da técnica especulou-se que tal concentração seria necessária.

Os preparos foram feitos adicionando-se 100 mg de cada amostra em uma folha de papel alumínio, sobre isso adiciona-se 600 mg de Na_2O_2 e o papel é embalado e posto em um cadinho de porcelana. Os cadinhos são levados à mufla à 480 ± 10 °C por 30 minutos. Após frios o produto da fusão alcalina é levado a um tubo tipo Falcon de 50 mL, adiciona-se 5 gotas de HCl concentrado, 2 mL de HNO_3 bidestilado e é avolumado para 50 mL com água ultrapura. Como demonstrado na Figura 6:

Figura 6 - Exemplo de três cadinhos com amostra + peróxido de sódio.



Fonte: O autor

Os resultados obtidos após a fusão alcalina em mufla não foram analisados pois não foi possível a solubilização de nenhuma das amostras, algumas inclusive ainda possuíam o Na_2O_2 sem ter reagido, fazendo com que promovesse reações bastante energéticas no contato com ácido, além de algumas amostras terem sido perdidas por corroer o papel alumínio e fundir-se com o cadinho, não sendo possível dissolver sem perder material.

Como as tentativas de solubilização alcalina com TMAH e por sinterização em forno não se mostraram adequadas para a HR-CS F MAS as mesmas foram dispensadas no estudo e por isso não serão discutidos demais resultados a respeito.

4.3.1.3. Digestão ácida assistida por micro-ondas e bloco de aquecimento

Por ser uma metodologia de pré-tratamento de amostra já bastante consolidada no laboratório para análise de metais em matrizes de composição parecida com a borra de petróleo (resíduos oleosos, coque verde etc) e também por ser uma técnica de preparo revisada em diversos estudos, como os de Pereira *et al*, Dos Anjos *et al* e Barela *et al*, a digestão ácida assistida por microondas foi uma proposta para o preparo da amostra. Dada a baixa sensibilidade da metodologia que otimizamos (valores altos de LD e LQ) as digestões foram feitas apenas para a amostra certificada de rocha com 33% de enxofre por ser a única que se espera, após o preparo, estar na faixa de concentração quantificável da curva.

Foram utilizados o bloco de aquecimento e forno micro-ondas como duas técnicas diferentes de aquecimento para o preparo por digestão ácida. Esse estudo foi feito com o objetivo de comparar a diferença entre esses instrumentos para a digestão proposta.

Foram preparados quatro frascos para cada uma das proporções de ácidos e peróxido de hidrogênio:

- Digestão 1: 3 mL de HCl + 1 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂
- Digestão 2: 3 mL de HCl + 1 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ + 0,5 mL de HF
- Digestão 3: 1 mL de HCl + 3 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂
- Digestão 4: 1 mL de HCl + 3 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ + 0,5 mL de HF

Dois frascos de cada proporção foram separados para servirem como branco de enxofre, nos demais adicionou-se 500 mg da amostra certificada de rocha WMS-1. Quatro amostras e seus respectivos brancos foram encaminhadas ao bloco de aquecimento, em frascos de politetrafluoretileno (PTFE) vedados, por 1 hora à 90 °C e as outras quatro e seus respectivos brancos foram encaminhados ao micro-ondas onde aplicou-se o programa de aquecimento na Tabela 1. O equipamento não fornece a temperatura de operação, podendo-se controlar apenas a potência.

Tabela 1 - Programa de aquecimento utilizado para digestão assistida por micro-ondas.

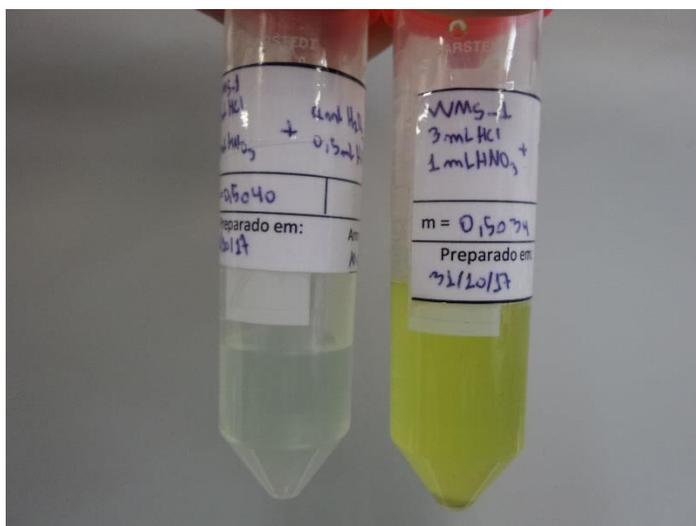
Tempo (min)	Potência (Watts)
06	250
06	400
06	650
06	250

Após digeridas as amostras, observou-se que nenhum dos frascos levados ao bloco de aquecimento havia solubilizado a amostra de maneira satisfatória, havendo sólidos precipitados e alguns até retidos no fundo como pode-se observar na Figura

7. Assim dispensou-se esse preparo e seguiu-se com as amostras assistidas por micro-ondas.

As digestões em micro-ondas solubilizaram completamente a amostra, sendo que a proporção que se mostrou mais eficiente (resultando em um líquido translúcido cristalino incolor) foi a digestão 4 com as proporções de 1 mL de HCl + 3 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ + 500µL de HF. Após retiradas dos frascos de PTFE foram dispensadas em tubos tipo Falcon de 50 mL sendo avolumadas para 20 mL.

Figura 7 - Comparação entre amostra digerida em micro-ondas (frasco à esquerda) e bloco de aquecimento (frasco à direita).



A fim de se compreender melhor a ação da chama sob o analito foi proposto um estudo de comparação de sensibilidade do sinal para diferentes fontes de enxofre (entre enxofre orgânico e inorgânico). Para isso preparou-se uma solução padrão estoque 25,00 g L⁻¹ de enxofre a partir da dissolução de tioureia em água. A solução de tioureia foi preparada a partir da dissolução de 2,9725 g do sal para 50 mL em água.

As estratégias de calibração para determinação de enxofre via CS por HR-CS F MAS considerou curvas de calibração aquosa confeccionadas a partir da diluição de soluções estoque contendo 50,00 g L⁻¹ e 25,00 g L⁻¹ de enxofre preparadas a partir de (NH₄)₂SO₄ e tioureia respectivamente

Para confecção da curva de calibração por adição de analito preparou-se uma nova solução padrão estoque de concentração 100,00 g L⁻¹ de enxofre a partir de (NH₄)₂SO₄, tendo sido preparada a partir da dissolução de 20,606 g do sal para 50 mL em água. Essa foi a solução utilizada como padrão de enxofre a ser adicionado sobre a amostra.

Todas as aplicações de amostra no equipamento foram feitas utilizando-se micropipeta de 100 μL e funil para amostragem discreta de PTFE, conforme Figura 8. As aplicações são feitas imediatamente após o último segundo de contagem regressiva que o software fornece. As aplicações devem ter velocidade semelhante para não haver o alargamento ou estreitamento do pico gerado no sinal de absorvância integrada vs tempo.

4.3.2. Procedimento experimental por HR-CS GF MAS

Recobrimento de tungstênio foi utilizado para possibilitar aumento no tempo de vida útil do tubo. Uma massa de 1000 μg de W foi depositada sobre a plataforma de grafite pela injeção sequencial de 50 μL de uma de uma solução 1 gL^{-1} submetendo o tubo ao programa de temperatura descrito na tabela 2, este procedimento foi repetido 20 vezes. O modificador químico em solução utilizado foi uma solução de hidróxido de sódio 1% (m/v).

Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado para aplicação do modificador químico permanente.

Etapas	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa (s)	Tempo (s)
Secagem	110	6	20
Secagem	120	3	25
Pirólise	1000	300	20
Gás de Purga	1000	0	5
Vaporização	2600	FP	3
Limpeza	2650	500	4

Com base na pesquisa de Camera (2015), objetivando-se reproduzir seus estudos sobre a determinação de enxofre por HR-CS GF MAS, preparou-se uma solução estoque de concentração 1,0 g L^{-1} de enxofre a partir da dissolução da massa de 0,1189 g de tioureia em 50 mL de água. A partir da diluição da solução estoque preparou-se uma solução contendo 1% (v/v) de Triton X-100, 10% (v/v) de tolueno e 20 mgL^{-1} de enxofre, passando por 10 minutos de banho de ultrassom e agitação manual até que a emulsão se demonstrasse homogênea (aspecto leitoso e de cor branca). A curva de calibração por semelhança de matriz foi preparada em mesmas condições apenas variando o volume adicionado da solução estoque de tioureia para se obter as concentrações de enxofre.

Foram preparadas as amostras a partir das cinco borras: *LR02.559/2016*, *LR02.569/2016*, *LR02.577/2016*, *LR02.592/2016* e *LR02.593/2016*. Para esse preparo pesou-se, em tubos Falcon de polietileno de 50 mL, 10 mg de cada amostra, adicionou-se 2,5 mL de tolueno e levou-se ao banho ultrassônico por 5 minutos. Após isso foi adicionado 250 µL de Triton X-100 e avolumou-se com água até 25 mL, a suspensão foi agitada manualmente por 2 minutos e então levada para banho ultrassônico por mais 5 minutos.

Devido ao caráter oleoso da matriz de borra de tanque, investigou-se a estratégia de calibração por semelhança de matriz com base nos estudos de Oliveira (2017), que analisou enxofre em amostras de óleo pela mesma técnica. Essa curva foi confeccionada a partir da diluição da solução estoque de tioureia 1 g L^{-1} de enxofre em soluções onde mantiveram-se constantes as concentrações: HNO_3 0,83% (v/v), tolueno 16,7% (v/v), Triton X-100 11,1% (v/v) e n-propanol 55,5% (v/v). Variou-se apenas a concentração final de enxofre, indo 0 à 25 mg L^{-1} sendo acrescentados 5 mg L^{-1} em cada ponto. Os padrões de enxofre foram adicionados sobre 150 mg da amostra. O volume final para cada ponto foi de 3 mL.

As demais amostras utilizadas nos estudos de adição e recuperação foram preparadas, assim como a curva de adição de analito, adicionando-se sobre 150 mg de cada borra as suspensões com mesmas concentrações de HNO_3 , tolueno, Triton X-100 e n-propanol que a curva de calibração, obtendo volume final de 3 mL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação de enxofre por HR-CS F MAS

5.1.1. Escolha do comprimento de onda mais sensível e parâmetros de chama

Para o estudo e obtenção do espectro da molécula CS para determinação de enxofre selecionou-se três comprimentos de onda baseando-se nos estudos de VIRGÍLIO *et al* (2011), sendo esses: 257,5950 nm; 257,9580 nm e 258,0560 nm.

Para a obtenção das melhores condições de chama, foram otimizados: a altura do queimador, o fluxo total e a estequiometria do gás (ar/acetileno), para isso o software faz a variação automática dos parâmetros e fornece o valor de absorvância como medida de sinal para comparação de sensibilidade. Esse estudo foi feito para os três comprimentos de onda utilizando a solução estoque de H_2SO_4 $50,00 \text{ g L}^{-1}$ de S, pois em testes prévios percebeu-se que pela alta concentração salina a solução de

(NH₄)₂SO₄ havia formado incrustações no cabeçote da chama resultando em *flashbacks*, fazendo com que a chama diminuísse rapidamente e retornasse de maneira energética para a câmara de mistura dos gases, interferindo na precisão da análise e podendo oferecer risco ao instrumento e ao operador. O tipo de amostragem utilizado para esse estudo foi por aspiração direta, de maneira contínua. Os resultados obtidos para os três comprimentos de onda estão representados nas tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 - Estudo do sinal de CS em 257,5950.

Estudo do sinal da molécula CS em 257,5950			
Fluxo de gás (L/h)	Altura do queimador (mm)	Razão acetileno/ar	Sinal (Absorvância)
110	7	0,250	0,0158
100	7	0,227	0,0196
90	7	0,205	0,0222
80	7	0,182	0,0224
70	7	0,159	-0,0153
80	6	0,182	0,0075
80	8	0,182	0,0306
80	9	0,182	0,0336
80	10	0,182	0,0305
75	9	0,170	-0,0142
85	9	0,195	0,0558
90	9	0,205	0,0668
95	9	0,216	0,0587
90	9	0,205	-0,0036

Tabela 4 - Estudo do sinal de CS em 257,9580.

Estudo do sinal da molécula CS em 257,9580			
Fluxo de gás (L/h)	Altura do queimador (mm)	Razão acetileno/ar	Sinal (Absorvância)
110	7	0,250	0,0159
100	7	0,227	0,0207
90	7	0,205	0,0301
80	7	0,182	0,0392
70	7	0,159	-0,0141
80	6	0,182	0,0147
80	8	0,182	0,0537
80	9	0,182	0,0576
80	10	0,182	0,0508
75	9	0,170	-0,0054
85	9	0,193	0,0707
90	9	0,205	0,0730
95	9	0,216	0,0692
90	9	0,205	0,0724

Tabela 5 - Estudo do sinal de CS em 258,0560.

Estudo do sinal da molécula CS em 258,0560			
Fluxo de gás (L/h)	Altura do queimador (mm)	Razão acetileno/ar	Sinal (Absorvância)
110	7	0,250	0,0113
100	7	0,227	0,0138
90	7	0,205	0,0184
80	7	0,182	0,0233
70	7	0,159	-0,0141
80	6	0,182	0,0072
80	8	0,182	0,0313
80	9	0,182	0,0273
75	8	0,170	-0,0107
85	8	0,193	0,0341
90	8	0,205	0,0317
85	8	0,193	0,0323

Os resultados demonstraram que as diferentes linhas da espécie molecular CS apresentam diferentes intensidades de sinal de absorvância, sendo a linha mais sensível a do comprimento de onda 257,9580 nm, assim esta linha foi selecionada para os estudos posteriores. Vale ressaltar que o espectro de absorção do CS é amplo, a excitação eletrônica de uma molécula como CS se assemelha a de um átomo, pois os orbitais atômicos mais externos se sobrepõem gerando os orbitais moleculares. As diferenças de energia entre os orbitais são comparáveis às energias atômicas. Assim, as transições eletrônicas de uma molécula e de um átomo ocorrem na região do ultravioleta-visível. A escolha de banda intensa para a medição permite maior sensibilidade e precisão nas medidas. As energias vibracionais envolvem o alongamento e o encurtamento das ligações entre os átomos que compõem uma molécula, esta quantidade de energia é geralmente uma ou duas ordens de grandeza menor que a energia eletrônica e são observadas na região do infravermelho. As bandas rotacionais são constituídas por um grande número de linhas de rotação, sendo duas ou três ordens de grandeza menor que a energia vibracional, pertencendo à região de micro-ondas. Para as moléculas diatômicas o movimento de rotação se limita a um eixo perpendicular ao eixo longitudinal da molécula (WELZ *et al.*, 2009).

Os parâmetros relacionados com a chama considerando a linha analítica de 257.9580 nm foram: Fluxo de gás acetileno de 90 L/h; Altura do queimador de 9 mm e razão Acetileno/Ar de 0,205.

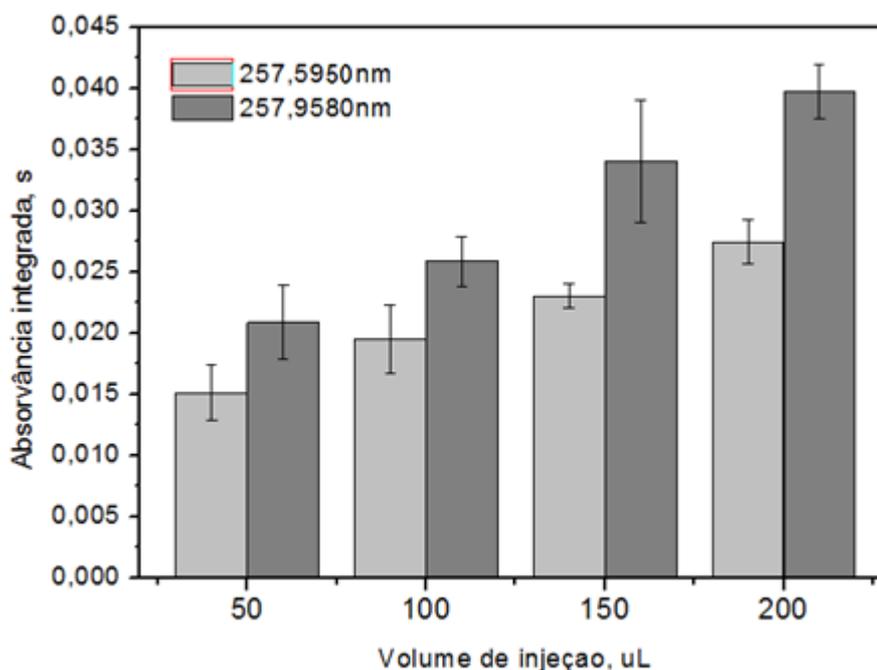
Apesar de gerar menos *flashback* quando comparado ao sulfato de amônio, a solução estoque de ácido sulfúrico também apresentou incrustações em alguns momentos que se formavam na fenda do cabeçote em função do ambiente muito refratário, e isso fez com que fosse escolhido outro método de amostragem para o

equipamento, decidindo-se assim utilizar o funil para introdução de volumes discretos de amostra com o uso de micro pipeta na chama.

5.1.2. Estudo da amostragem discreta versus amostragem contínua

Para a escolha do volume de aplicação resolveu-se avaliar os dois comprimentos de onda mais sensíveis observados no estudo anterior, desenvolveu-se um estudo para os comprimentos de onda 257,5950 nm e 257,9580 a fim de assim comparar novamente a diferença de sensibilidade entre as linhas analíticas agora considerando o efeito da introdução discreta de amostra, vale ressaltar que com a introdução discreta de amostra optou-se pelo uso de solução estoque de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50,00 gL^{-1} de enxofre por ser um sal sólido e assim mais confiável quanto à preparação da sua solução, visto que não há a necessidade de se utilizar a solução de ácido já que os pequenos volumes de aplicação não devem causar incrustação. As medidas foram feitas em triplicata e os resultados estão demonstrados na Figura 8.

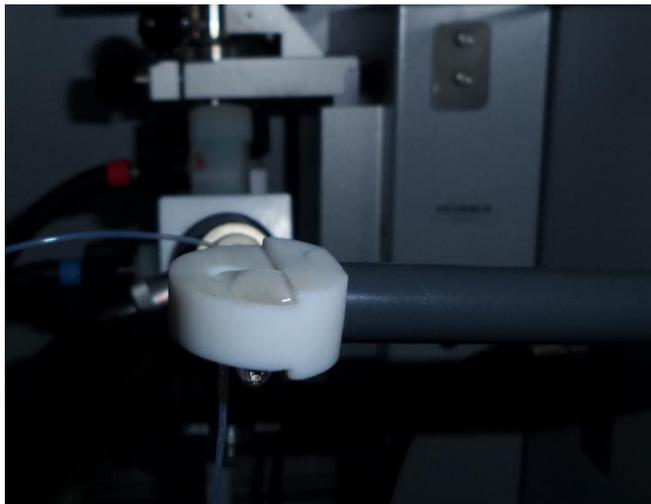
Figura 8 - Estudo dos volumes de injeção para amostragem discreta.



Os resultados obtidos indicam novamente que a linha de 257,9580 nm se mostra mais sensível para a molécula de CS frente à linha de 257,5950 nm, o que já era esperado. Quanto aos volumes de aplicação adotou-se nesse estudo o valor de 100 μL por ter apresentado maior sensibilidade frente à 50 μL . Seria desinteressante utilizar de volumes maiores como 150 μL ou 200 μL pois volumes muito grandes poderiam contribuir para incrustação, além de que, o volume de 100 μL se mostrou

mais adequado para o tamanho do funil de aplicação, evitando que se tenham perdas da solução aplicada que se move para a borda do mesmo ao invés de ser sugada pelo pela região central, demonstrado na Figura 9, e ao tempo de introdução que era de apenas 3s, além do mais o volume de 100 μ L apresentou intensidade adequada à quantificação.

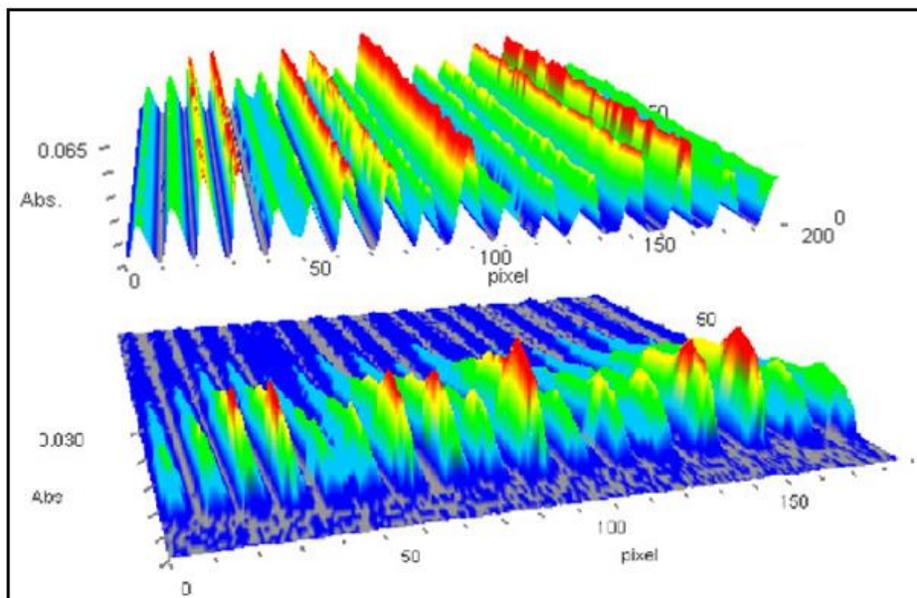
Figura 9 - Funil para introdução de volumes discretos com perda ao aplicar-se volumes grandes.



Fonte: O autor

Outra observação que se pode fazer acerca da diferença entre os dois tipos de introdução de amostra para essa técnica é que quando a leitura é feita com sucção contínua da amostra obtém-se um valor médio de absorvância que resulta da média das alturas medidas durante o tempo de leitura. A partir do momento em que é feita a introdução de volumes discretos um sinal transiente é obtido. Esse pico simétrico em relação ao tempo é automaticamente integrado pelo software e é entregue o valor de absorvância integrada. A diferença entre os espectros obtidos pode ser observada na Figura 10.

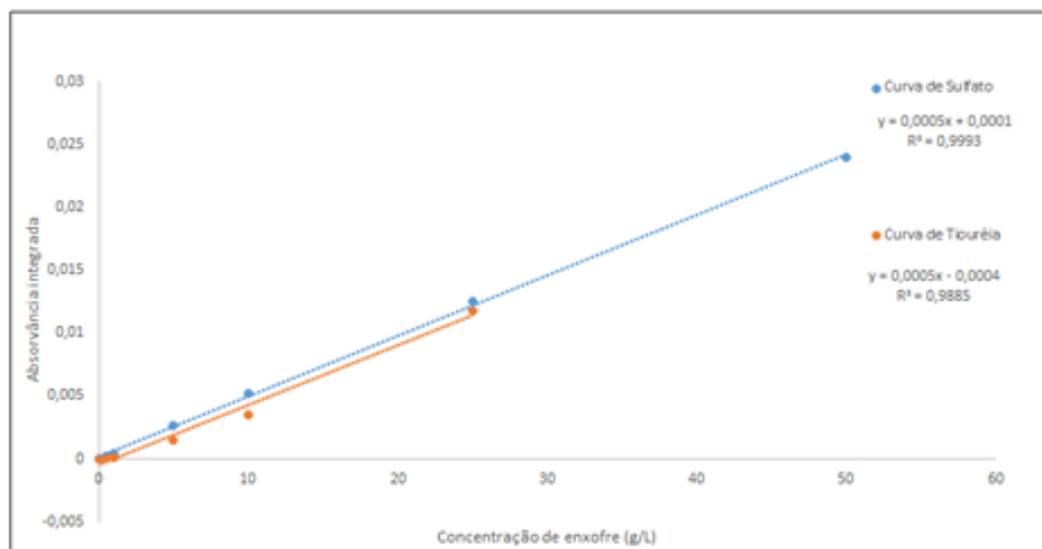
Figura 10 - Diferença entre espectros obtidos na HR-CS F MAS com a sucção contínua de amostra (espectro superior) e com a injeção de volumes discretos (espectro inferior).



5.1.3. Comparação entre fonte orgânica e inorgânica de enxofre

Por ser uma matriz bastante complexa, espera-se que na borra de petróleo exista enxofre em diferentes espécies. Desta maneira, é interessante compreender se há diferença na sensibilidade da técnica para molécula de CS dependendo da origem do enxofre. Assim desenvolveu-se o estudo a fim de comparar a sensibilidade de duas curvas de calibração, uma confeccionada a partir de uma solução de tioureia, como enxofre orgânico e ou a partir de uma solução de sulfato de amônio, como exemplo de enxofre inorgânico. As curvas obtidas estão representadas na Figura 11.

Figura 11 - Curvas de calibração confeccionadas a partir de enxofre orgânico e inorgânico.



A partir das equações das retas é possível observar que o coeficiente angular, que para a espectrometria representa a sensibilidade da curva, é estatisticamente o mesmo para ambas fontes de enxofre, indicando assim que ambas podem ser utilizadas para a determinação do enxofre sem precisar ser feito o estudo sobre as formas moleculares do enxofre na matriz. Com base nisso adotou-se a curva de calibração de sulfato de amônio para os cálculos de limite de detecção e quantificação.

Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para esse método foram calculados a partir da razão entre o desvio padrão obtido entre 10 leituras sucessivas da solução do branco e o coeficiente angular da curva de calibração, sendo este valor multiplicado por 3 para a obtenção do LD ou multiplicado por 10 para a obtenção do LQ. Obteve-se assim $0,381 \text{ gL}^{-1}$ para o LD e o valor de $1,27 \text{ gL}^{-1}$ para o LQ. Esses valores se mostraram muito acima do esperado com base na literatura e no requerido para a quantificação de enxofre nas amostras de resíduos da indústria petroquímica, sendo a maioria das legislações ambientais com valores regulatórios na ordem de mg/L, como por exemplo a norma de classificação de resíduos (ABNT NBR 10004:2004) traz valor regulatório de 250 mg/L de SO_4 que em termos de enxofre elementar reflete um valor ainda menor, sendo assim o método da chama conforme os LD e LQ obtidos não atenderiam.

Bechlin et al (2013) em sua pesquisa demonstra que investigou a determinação de enxofre por HR-CS F MAS pelo sinal de CS. A sensibilidade para diferentes comprimentos de onda foi monitorada na chama de ar-acetileno. Para enxofre, com o somatório das linhas em 257.595 nm e 257.958 nm obteve-se o menor LD de $30,5 \text{ mgL}^{-1}$

1. No tempo que foi disponível ao trabalho não houve tempo investigar mais a fundo esta aplicação, mas a reprodução do artigo não foi possível pois as condições descritas não geravam sinal analítico.

5.1.4. Preparo da amostra para aplicação na chama

As amostras foram lidas em triplicata e analisadas na curva de calibração confeccionada a partir do sulfato de amônio obtendo as concentrações em porcentagem massa/massa de enxofre conforme a tabela 6:

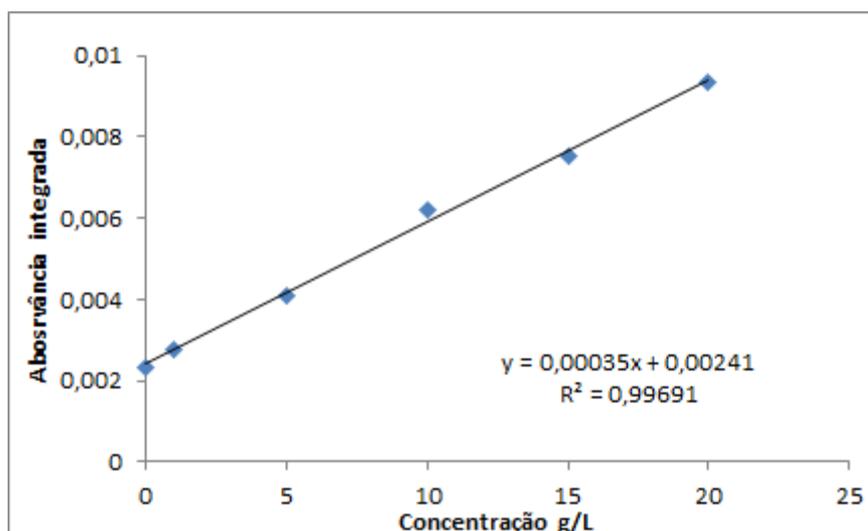
Tabela 6 - Concentrações encontradas pela curva de calibração aquosa.

Amostra WMS-1	Concentração m/m (%)	Desvio Padrão Relativo (%)
Digestão 1	14	5,2
Digestão 2	13	7,4
Digestão 3	13	10,7
Digestão 4	12	8,1

Pelos valores encontrados utilizando a curva de calibração externa observa-se que os valores encontrados estão muito abaixo do esperado, que seria 33%. Com base nisso foi feita uma curva de calibração por adição de analito a partir da amostra “digestão 4” para conferir se há diferença nas sensibilidades das curvas, podendo indicar algum efeito de matriz ou de transporte.

Foi feita então uma curva de calibração pela estratégia de adição de analito. Foram feitas três curvas diferentes e cada uma tendo sido lida em triplicata, onde a curva média obtida está representada na Figura 12.

Figura 12 - Curva de calibração por adição de analito.



Pela curva de adição de analito é possível observar-se que há grande diferença entre a sensibilidade dessa e da curva de calibração externa. Nessa a sensibilidade (coeficiente angular) é de 0,00035 e na externa é 0,0005. Isso representa um

acréscimo de 43% de sensibilidade da curva externa frente à essa, indicando que deve haver efeito de matriz, possivelmente associado ao transporte, suprimindo o sinal. Calculando-se a concentração final em porcentagem m/m na amostra certificada, pela extrapolação da equação da reta, encontrou-se o valor de $35 \pm 4\%$ que demonstra então que foi possível encontrar o valor certificado da amostra que é de $33 \pm 1\%$, o desvio de 4% se deve ao fato de que as amostragens são feitas manualmente podendo levar a erros sistemáticos.

A otimização de um método para determinação de enxofre via CS usando a chama como vaporização e com introdução discreta de amostra era a proposta inicial do trabalho por ser uma demanda do grupo de pesquisa e dos projetos vinculados à Petrobrás, a ideia seria gerar procedimento analítico de rotina para determinação de enxofre nestas amostras, no entanto os LD e LQ obtidos não permitem essa possibilidade por estarem muito acima do que as legislações ambientais preconizam, vale ressaltar que a proposta se baseou em literatura especializada que afirma que baixos LD e LQ foram obtidos porém estes foram reproduzidos sem sucesso. Com base nisso e tendo como ideia ampliar o aprendizado relacionado a execução de um trabalho de conclusão de curso ampliou-se a pesquisa à outra técnica de vaporização, forno de grafite, através de metodologia já consolidada e aplicada às amostras da Petrobrás no grupo de pesquisa.

5.2. Determinação de enxofre por HR-CS GF MAS

5.2.1. Estudo do programa de temperatura

Frente aos altos valores de LD e LQ encontrados na técnica anterior uma abordagem que se mostra promissora é a HR-CS GF MAS. Os estudos para determinação de enxofre utilizando o forno de grafite como etapa de vaporização da amostra se basearam na pesquisa de doutorado de Camera (2015), que foi desenvolvido no mesmo laboratório e se tornou um procedimento padrão interno para análise de enxofre via molécula CS utilizando a HR-CS GF MAS para amostras de Coque e teve se mostrado eficiente com variações no preparo de amostras para amostras de resíduos.

O intuito do estudo sobre o programa de temperaturas do forno é considerar as características das amostras de borra e assim decidir se deve ser feita alguma mudança em relação ao programa de temperaturas que foi desenvolvido nas

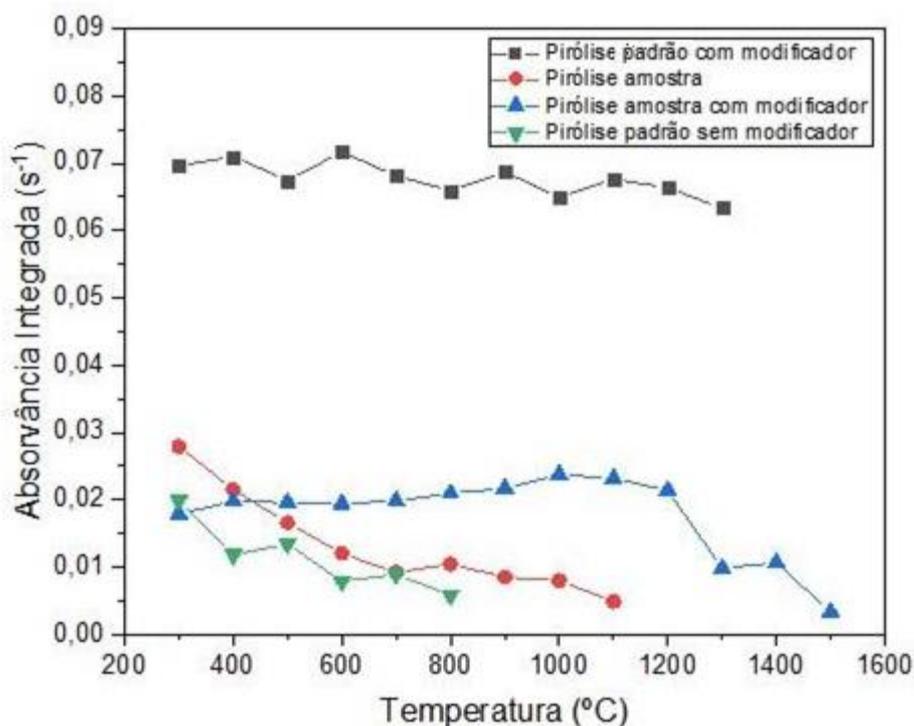
pesquisas de Camera (2015). Como a amostra de borra apresenta um caráter oleoso grande agregado à areia a matriz termina por apresentar-se trifásica considerando também a água. Com base nesta peculiaridade deste tipo de amostra optou-se por prepararmos suspensões emulsificadas para serem analisadas no forno de grafite.

Os estudos de temperatura de pirólise e vaporização foram realizados para um padrão de enxofre 20 mgL^{-1} preparado sob a forma de emulsão contendo 1% (v/v) de Triton X-100 e 10% (v/v) de tolueno e para uma amostra de borra LR02.569/2016 preparada como a emulsão, mas devido a presença de material sólido, a amostra é então considerada uma suspensão emulsificada. Os estudos foram feitos com e sem modificador químico em solução (10 μL de KOH 10% m/v):

Tabela 7 - Programa de temperatura para estudo da temperatura de pirólise.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo (s)
Secagem	110	6	20
Secagem	120	3	25
Pirólise	300-1300	300	20
Gás de Purga	300-1300	0	5
Vaporização	2600	FP	3
Limpeza	2650	500	4

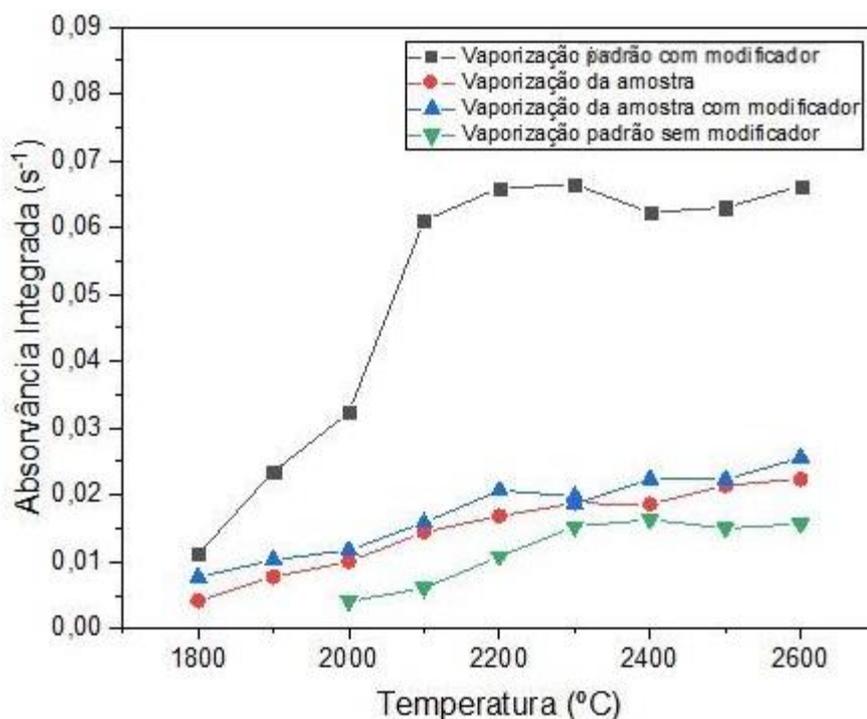
Figura 13 - Estudo da temperatura de pirólise com e sem modificador para amostra e padrão de S.



Conforme indica a Figura 13, as curvas sem modificador químico evidenciam que a espécie molecular CS não possui estabilidade térmica considerável apresentando tanto para o padrão como para amostra um perfil decrescente, com KOH como modificador já preconizado em estudos anteriores (Camera, 2015) observa-se que há um considerável ganho em estabilidade térmica a até 1200 °C, tanto para o padrão aquoso quanto para a amostra, então escolheu-se por manter a temperatura em 1000 °C por ser uma faixa de temperatura onde ainda não há a diminuição no sinal. É importante conseguir a temperatura mais alta possível para essa etapa para que se elimine toda a matriz, diminuindo os interferentes na etapa de vaporização, porém deve-se evitar a perda do analito.

A temperatura de vaporização foi estudada e encontra-se na Figura 14 com mesmo padrão de enxofre e amostra, com e sem modificador químico em solução, mantendo-se a temperatura de pirólise em 1000 °C e variando-se a temperatura de vaporização de 1800 a 2600 °C,

Figura 14 - Estudo da temperatura de vaporização com e sem modificador para amostra e padrão de S.



Conforme indica a Figura 14 o melhor sinal para a molécula de CS é obtido, para todas as análises, em temperaturas elevadas, acima de 2300 °C, isso é explicado pois a espécie molecular requer elevada temperatura para se excitar, a temperatura de 2600 °C foi selecionada como ótima.

5.2.2. Determinação do enxofre nas borras

Para a determinação do enxofre nas amostras foram confeccionadas duas curvas de calibração emulsionada considerando os reagentes da emulsão e foram preparadas considerando duas distintas fontes de enxofre: padrão de sulfato de amônio e a outra o padrão de tioureia. Tanto as soluções que confeccionaram as curvas quanto as amostras possuíam a mesma composição de 1% de Triton X-100 (v/v) e 10% de tolueno (v/v). As borras preparadas foram: LR02.559/2016, LR02.569/2016, LR02.577/2016, LR02.592/2016 e LR02.593/2016.

As curvas de calibração obtidas estão demonstradas na Figura 15 e os valores de concentração encontrados para cada amostra na Tabela 8:

Figura 15 - Curvas de calibração por simulação de matriz a partir de diferentes fontes de enxofre.

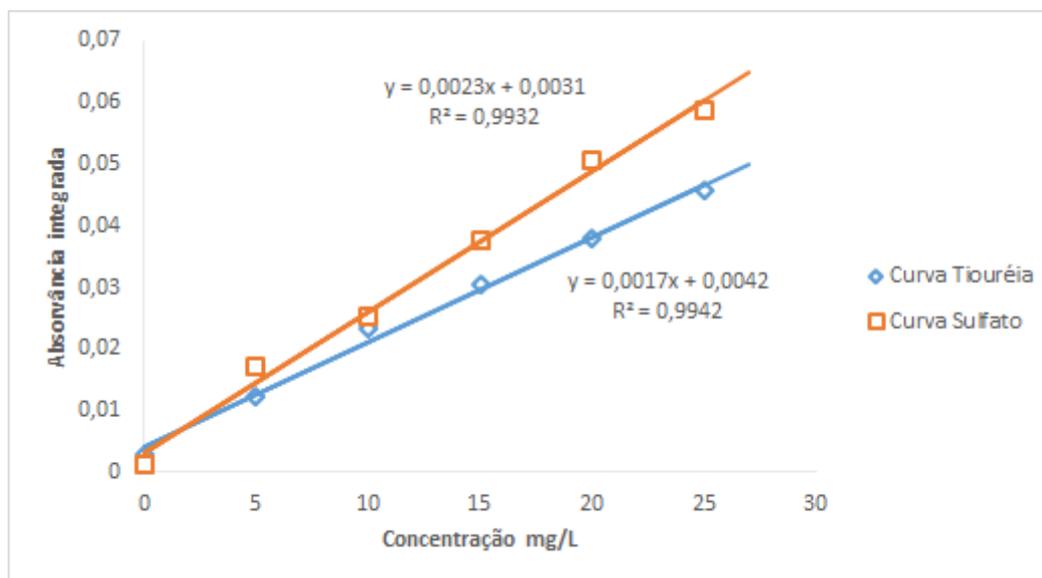


Tabela 8 - Concentrações de enxofre determinadas pelas duas curvas de calibração para GF MAS.

Nome da amostra	Concentração obtida pela curva de Sulfato (mgL^{-1})	Concentração obtida pela curva de Tiourea (mgL^{-1})	Desvio padrão relativo (%)
LR02.569/2016	9,500	12,21	4
LR02.577/2016	0,1174	Abaixo do LD	61
LR02.559/2016	16,29	21,39	17
LR02.592/2016	2,187	2,312	25
LR02.593/2016	1,096	0,8353	29

Para a curva de sulfato obteve-se os valores de LD = $1,35 \text{ mgL}^{-1}$ e LQ = $4,52 \text{ mgL}^{-1}$. A curva de tiourea obteve os valores de LD = $1,95 \text{ mgL}^{-1}$ e LQ = $6,51 \text{ mgL}^{-1}$.

Dada a diferença entre a sensibilidade das duas curvas evidenciam que a fonte de enxofre é um ponto crítico no mecanismo de vaporização da espécie molecular, possivelmente relacionado com a forma do enxofre no padrão. Foram feitos então testes de adição e recuperação, onde escolheu-se a amostra LR02.559/2016. Nos testes foram aplicados sobre uma massa, 150 mg de amostra, padrões conhecidos de enxofre (volumes das soluções estoque de sulfato de amônio e tiourea). Nesse teste a curva que obtivesse a recuperação mais próxima de 100% deveria ser a que fosse mais apropriada para a análise. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 9:

Tabela 9 - Testes de adição e recuperação para amostra com diferentes fontes de enxofre.

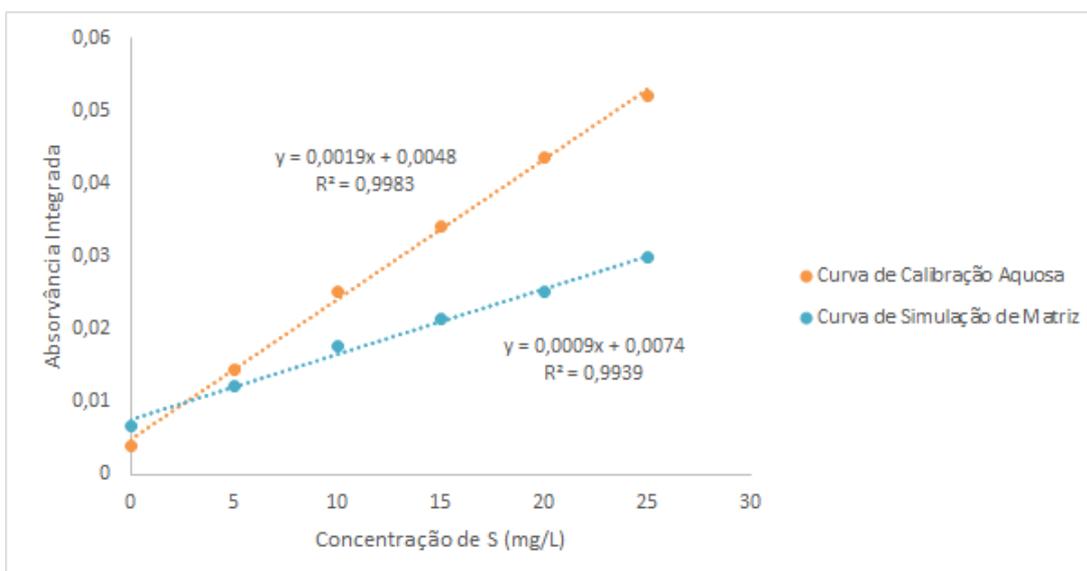
Amostra	Fonte de enxofre com a qual foi enriquecida	Curva na qual foi lida	Recuperação (%)
LR02.569/2016	Sulfato	Tiourea	56
LR02.569/2016	Sulfato	Tiourea	12
LR02.569/2016	Tiourea	Tiourea	-2
LR02.569/2016	Tiourea	Tiourea	-4
LR02.569/2016	Sulfato	Sulfato	39
LR02.569/2016	Sulfato	Sulfato	60
LR02.569/2016	Tiourea	Sulfato	-2
LR02.569/2016	Tiourea	Sulfato	-3

Frente aos resultados obtidos concluiu-se que não seria possível determinar enxofre por essa metodologia, acreditou-se que a perda de enxofre pudesse estar relacionada ao preparo da amostra, estabilidade das emulsões/ suspensões proporcionando assim baixas recuperações então buscou-se outra abordagem.

5.2.2.1. Preparos com adição de ácido nítrico, n-propanol e calibração por adição de analito

Foi proposta uma nova metodologia para o preparo de amostra, conforme estudo de Oliveira *et al.* (2017). A proposta considerou avaliar três estratégias de calibração distintas: uma curva de calibração externa com padrão aquoso de enxofre a partir da tioureia, uma curva de semelhança de matriz que considerou os reagentes associados ao preparo de amostras proposto por Oliveira *et. al.* e uma curva de calibração por adição de padrão a qual em cada ponto da curva há presença da própria amostra na massa de 150 mg e padrão é adicionado. Nesta estratégia considera-se todos os reagentes envolvidos no preparo de amostra. Tanto a curva de semelhança de matriz quanto a de adição de analito mantiveram em sua composição, em todos os pontos, as concentrações: HNO₃ 0,83% (v/v), tolueno 16,7%(v/v), Triton X-100 11,1% (v/v) e n-propanol 55,5% (v/v). A curva de calibração por adição de analito não foi plotada pois não obteve-se uma relação linear entre os pontos. A curva de semelhança de matriz e a curva de padrão aquoso de enxofre (a partir de tioureia) estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16 - Curvas de calibração aquosa e simulação de matriz por nova estratégia de preparo.



Pela Figura 16 é possível observar a grande diferença que existe entre a sensibilidade das duas estratégias de calibração, onde a curva feita apenas a partir

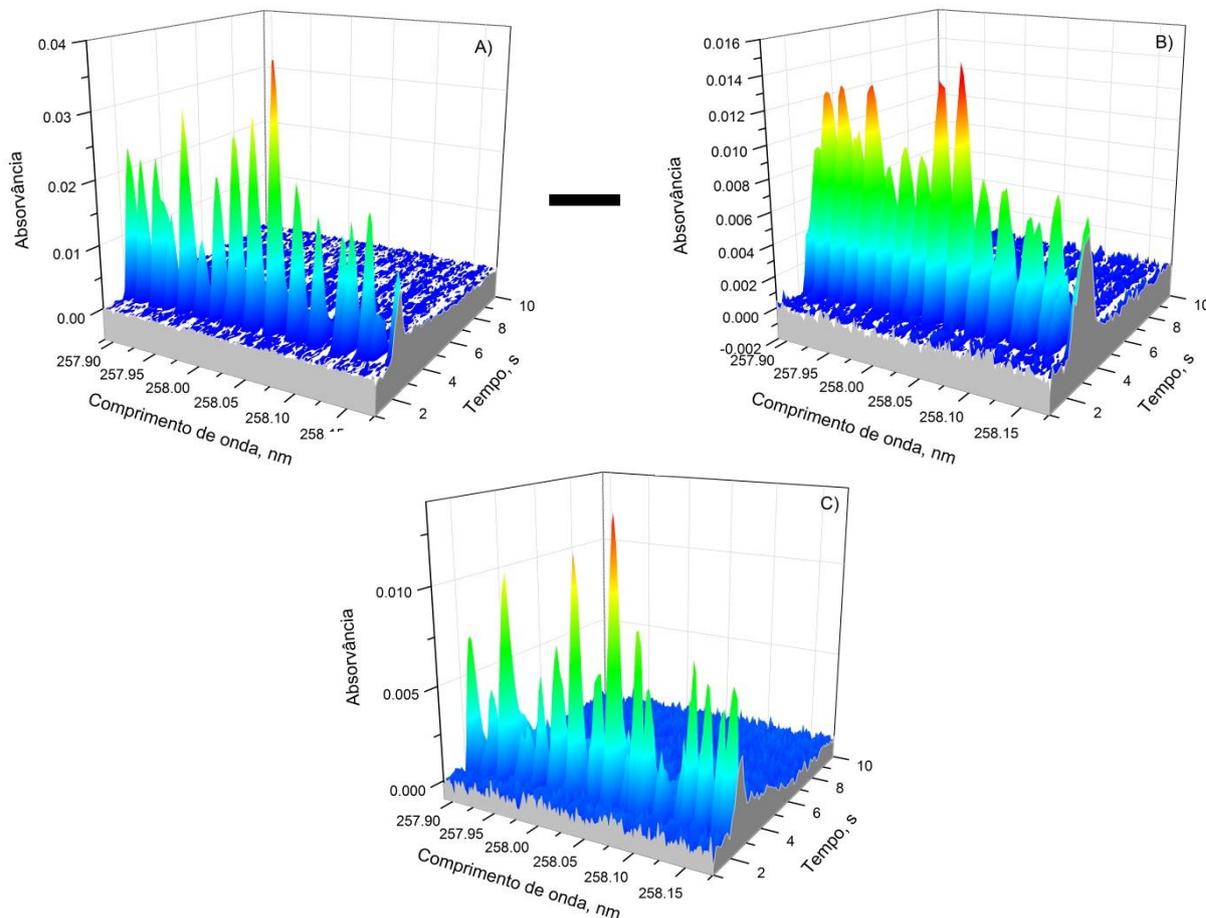
da diluição do padrão aquoso apresenta sensibilidade 47% maior frente a curva por semelhança de matriz. Assim é necessária a comparação com a curva de calibração por adição de analito para compreender se essa supressão do sinal ocorre da mesma maneira com a matriz da amostra presente na solução.

A curva de calibração pela estratégia de adição de analito, por esse preparo de amostra, se comportou de maneira diferente da esperada pela teoria, não foi observado um perfil crescente e sim um patamar. O sinal (absorvância integrada) informado pelo equipamento não aumentava conforme se adicionava o enxofre ao analito, fazendo com que cada ponto da curva tenha sido refeito algumas vezes. Os resultados obtidos não eram precisos, a cada leitura se obtinha um sinal diferente, grande parte deles aparecia um sinal menos intenso quando o enxofre era adicionado quando comparado à amostra não enriquecida.

5.3. Estudo de interferente espectral

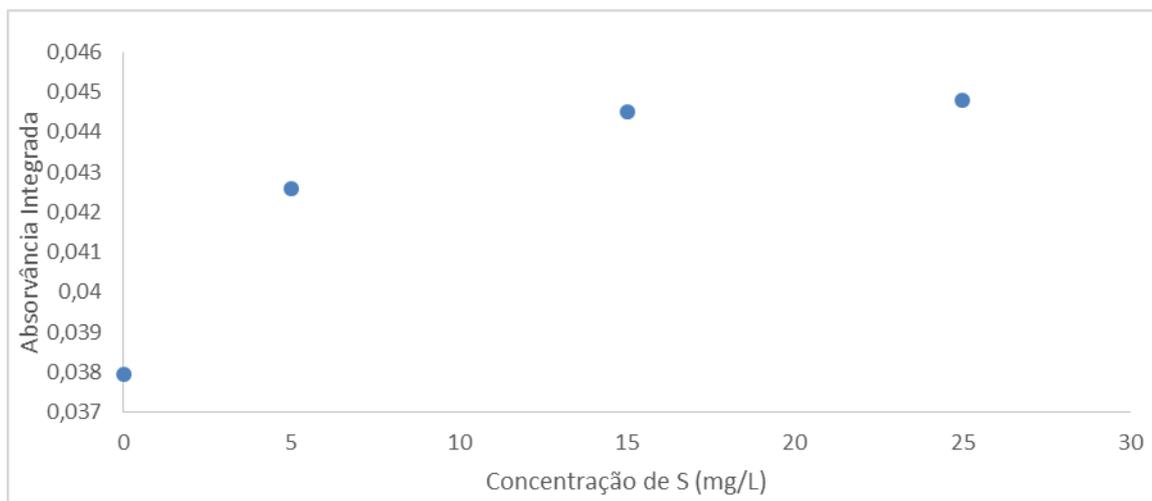
Como esses resultados se mostraram ilógicos em relação ao esperado pela teoria, foi feita uma investigação a respeito da possibilidade de algum interferente espectral. Comparando-se os espectros da molécula de CS gerados nas leituras de enxofre nas diferentes amostras observou-se que a altura relativa dos picos característicos dessa molécula mudava quando havia a presença da amostra de borra. Para poder separar o sinal da molécula CS do sinal do possível interferente utilizou-se o espectro gerado pelo padrão aquoso de tioureia (espectro da molécula CS isenta de interferente) e subtraiu-se esse espectro daquele gerado quando a borra é lida, com isso sobrando um sinal de uma espécie molecular desconhecida que agora pode ser salvo no banco de dados de interferentes do software, conforme Figura 17. Passou-se então a suspeitar que algum componente majoritário na amostra pode abstrair o enxofre de forma a não se ter a espécie CS passível de ser gerada sem interferência. O software do equipamento possui um banco de dados de interferentes espectrais, porém nesse banco de dados não havia nenhuma molécula conhecida que possuía o sinal igual ao obtido, foi apenas sugerido a possibilidade de haver também o interferente SiO no momento da leitura.

Figura 17 – Correção LSBC para observação da interferência espectral: A) Espectro obtido para a amostra de borra; B) Espectro de referência de CS corrigido pelo modo LSBC; C) Molécula remanescente da correção LSBC, espécie interferente desconhecida.



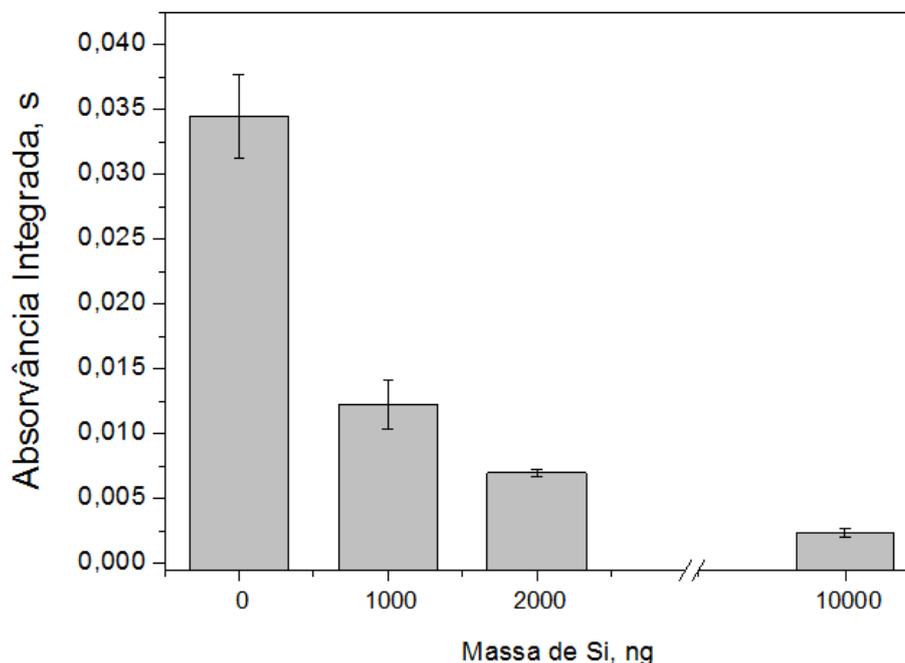
Assim especulou-se que durante a leitura o possível interferente estaria aparecendo como espectro de fundo e sendo corrigido pelo software justificando as variações aleatórias que aconteciam na intensidade do sinal entre as leituras. Com isso esperava-se que ao subtrair-se o sinal o espectro do interferente anteriormente salvo no banco de dados do sinal lido nas amostras haveria a formação de uma reta crescente na confecção da curva de calibração por adição de analito. A curva obtida após a correção do interferente está representada na Figura 18:

Figura 18 - Curva de calibração por adição de analito após correção do interferente.



Com a curva gerada é possível observar que há o aumento no sinal conforme a amostra é enriquecida com enxofre, porém ainda assim se comporta diferente do esperado por não ser linear. Especulou-se que o interferente possa ser uma espécie molecular que se forma e que tenha a capacidade de abstrair o enxofre que forneceria o sinal pela molécula CS. Utilizando a informação do software do equipamento de que a região e a posição relativa entre os picos do espectro do interferente é próximo do esperado para a molécula SiO, sendo a amostra rica em areia supõe-se que o silício estaria em grande quantidade nesta amostra, investigou-se então a influência da concentração de silício no meio supondo-se formar a espécie molecular SiS que seria, além de interferente espectral, uma espécie molecular competitiva que abstrai o enxofre suprimindo o sinal da molécula CS.

Para investigar a influência da presença de silício nas análises pelo sinal da molécula CS por HR-CS MAS fez-se a leitura apenas de um padrão aquoso 15 mgL^{-1} de enxofre com a adição de diferentes massas de silício para observar. A análise foi feita amostrando-se em todas as leituras o mesmo volume de padrão aquoso de enxofre, sendo modificado apenas a quantidade de padrão de silício que é adicionada. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 19:

Figura 19 - Estudo da intensidade da interferência da presença de silício no sinal de CS.

Conforme o gráfico demonstra é possível concluir que a presença de silício é capaz de interferir diretamente no sinal da molécula CS, onde especula-se então a formação de uma espécie capaz de abstrair o enxofre fazendo com que o sinal seja suprimido conforme maior seja a concentração de silício na matriz. Isso demonstra a necessidade que há no desenvolvimento de estudos sobre esse tema para que se compreenda melhor o mecanismo de vaporização e possível interferência espectral de compostos de silício sobre a molécula CS, sendo então necessário mais estudos que não contemplam este trabalho de conclusão de curso devido ao tempo. Vale ressaltar que essa borra é um resíduo peculiar da indústria petroquímica com linhas de pesquisa atuais em desenvolvimento no grupo de pesquisa LARES/LEMA do Departamento de Química da UFSC justamente por ser demasiada complexa, várias teses e dissertações têm sido dedicadas a melhor compreendê-la.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A técnica de HR-CS F MAS mostrou-se inicialmente promissora para a determinação de enxofre pelo sinal de CS dada sua alta frequência analítica e facilidade de operação, além de baixo custo operacional, mostrando-se eficiente quanto à exatidão e precisão. Devido aos altos valores obtidos de LD e LQ para a mesma, não foi possível a quantificação do enxofre para as amostras de borra de petróleo, indicando assim a possibilidade de novas abordagens de estudo como investigar técnicas de pré-concentração, visto que é possível de se operar pequenos volumes pela amostragem discreta, no entanto esta possibilidade fica como perspectiva pois requeria mais tempo que o previsto. O preparo de amostra para uma amostra de rocha, única com nível de concentração passível de quantificação pela metodologia otimizada para chama, por digestão ácida assistida por micro-ondas mostrou-se muito eficiente não tendo perdido enxofre na forma de H_2S , podendo ser adotado como procedimento padrão para futuros estudos sobre determinação de enxofre em matrizes semelhantes.

A HR-CS GF MAS por sua vez mostrou-se bastante robusta e apresentou boa precisão e alta sensibilidade para o sinal de CS nos estudos desenvolvidos, porém não foi possível desenvolver uma metodologia para determinação de enxofre nas amostras alvo deste trabalho, borra de tanque de petróleo, resíduo da indústria petroquímica, por essa técnica devido possivelmente a presença de elevadas concentrações de Si, foi observada a presença de um interferente espectral que a correção LSBC não foi eficiente e aparentemente a presença de silício suprimiu o sinal de CS. Esse estudo demonstra a importância que existe em se desenvolver pesquisas para entender melhor a ação desses interferentes, visto que não foi encontrado nas referências utilizadas nenhuma informação a respeito da influência do silício no sinal de CS. Existe então uma área da ciência ainda não explorada que deve receber atenção para que não sejam produzidos resultados não confiáveis em análises de enxofre por HR-CS MAS via molécula de CS em matrizes que contenham silício. Estudos posteriores poderiam elucidar também quanto à possibilidade de outros tipos de interferentes, para que cada vez mais a absorção molecular de alta resolução se torne uma técnica amplamente difundida, confiável e robusta.

7. REFERÊNCIAS

VIRGILIO, Alex et al. Determination of total sulfur in agricultural samples by high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2197-2201, 2011.

BATISTA, Bruno L. et al. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: comparison with ETAAS. **Talanta**, v. 76, n. 3, p. 575-579, 2008.

VIÉGAS, H. D. C. et al. A rapid and sensitive voltammetric determination of sulphur in biodiesel in samples no treated and treated with TMAH. **Fuel**, v. 202, p. 464-469, 2017.

GHISI, Mirela et al. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 62-65, 2011.

SOARES, Aline Rodrigues; NASCENTES, Clésia Cristina. Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 105, p. 272-277, 2013.

TORRES, Daiane Placido; FRESCURA, Vera LA; CURTIUS, Adilson José. Simple mercury fractionation in biological samples by CV AAS following microwave-assisted acid digestion or TMAH pre-treatment. **Microchemical Journal**, v. 93, n. 2, p. 206-210, 2009.

BAYON, Germain et al. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 33, n. 1, p. 51-62, 2009.

YU, Zongshou; ROBINSON, Philip; MCGOLDRICK, Peter. An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 25, n. 2-3, p. 199-217, 2001.

PEREIRA, Juliana SF et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 4-11, 2010.

DOS ANJOS, Shirlei L. et al. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. **Talanta**, v. 178, p. 842-846, 2018.

BARELA, P. S. et al. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS. **Fuel**, v. 204, p. 85-90, 2017.

CAMERA, Adriana Simaneet al. Determinação de mercúrio total por CV AFS e enxofre via molécula de CS por HR-CS MAS em amostras de coque verde de petróleo: uma abordagem metrológica. 2015.

OLIVEIRA, Izabel K. S. et al. Determination of Chlorine in Crude Oil Emulsiified via the MgCl Molecule by HR-CS MAS. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 29, No. 3, 2017

VALE, Maria Goreti R.; WELZ, Bernhard. Spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in environmental materials using electrothermal atomization and vaporization techniques—a case study. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1821-1834, 2002.

BORGES, Daniel Lázaro Gallindo et al. Determinação de elementos traço em carvão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica. 2005.

WELZ, Bernhard et al. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, n. 2, p. 137-148, 2009.

VIRGILIO, Alex. Determinação de enxofre em amostras agroindustriais por espectrometria de absorção molecular com fonte contínua e alta resolução. 2010.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712 p.

BECHLIN, Marcos André; NETO, José Anchieta Gomes; NÓBREGA, ¹⁶Joaquim Araújo. Evaluation of lines of boron, phosphorus and sulfur by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for plant analysis. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 134-138, 2013.

RIBEIRO, Maria Aparecida. Determinação de Fósforo e Enxofre em Petróleo Por IcpOes: Comparação de Diferentes Preparos de Amostras. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, n. 18, p. 58-67, 2005.

NAKADI, Flávio Venâncio; SOARES, Ana Luísa Carcinoni; DA VEIGA, Márcia Andreia Mesquita Silva. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 10, p. 1871-1879, 2014.

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, n. 5, p. 2662-2665, 2011.

BARONI JR, Maurício; BARBOSA, Rosinéia M.; DOS SANTOS, Samuel R. FT 001 Análise Físico-Química de Amostras Ambientais: Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de água e solo. Métodos de coleta, amostragem e preparo.

WELZ, Bernhard et al. High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry. John Wiley & Sons, 2006.

THOMAS, JEAP et al. ES; GOUVÊA, PCVM; CARVALHO, RS e BARRAGAN, RV Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro. **Interciência**, 2004

Speight, James G. *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley & Sons, 2015.

GUNDUZ, Sema; AKMAN, Suleyman. Sulfur determination in some nuts and dried fruits sold in Turkey by high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry. **LWT-Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 718-723, 2014.

BUTCHER, David J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 804, p. 1-15, 2013.

NIZIO, K. D.; HARYNUK, J. J. Analysis of alkyl phosphates in petroleum samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and post-column Deans switching. **Journal of Chromatography A**, 1252, 171–176, 2012.

PEREIRA, J. S. F. DIEHL, L. O.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F.P.; GUIMARÃES R. C. L.; DRESSLER, V. L.; FLORES, É. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, 64, 554–558, 2009.

MARIANO, Jacqueline Barboza. Impactos ambientais do refino de petróleo. 2001. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

HODGSON, Ernest et al. Textbook of modern toxicology. Elsevier, 1987.

CADORIM, Heloisa Rosangela. Determinação de enxofre em óleo cru utilizando espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua via molécula sns em forno de grafite. 2016. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

AMORIM, Fábio Alan Carqueija et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. 2008.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo S. Análise instrumental. Interciência, 2000.

BOSCHETTI, Wiliam. Espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite: possibilidades e aplicações analíticas. 2016.

WELZ, Bernhard et al. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: what can we expect?. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220-229, 2003.

ARCÊNIO, Patricia Passos et al. Desenvolvimento de métodos para a determinação de cloro e bromo por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite em amostras de interesse ambiental por suspensão. 2016.