

Heloisa Rosangela Cadormim

DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM ÓLEO CRU UTILIZANDO  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA  
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA VIA MOLÉCULA SnS  
EM FORNO DE GRAFITE

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

Orientador: Prof. Dr.  
Bernhard Welz

Florianópolis

2016

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

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 /Heloisa Rosangela Cadorim ; orientador, Bernhard Welz - Florianópolis, SC, 2016.

60 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. Absorção molecular. 3. Enxofre. 4. Óleo cru. I. Welz, Bernhard . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Substituir



*À minha família*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho todos os dias.

Agradeço aos meus pais, Daniel e Rosângela, à minha irmã, Vanessa, à meu cunhado Thiago e minhas sobrinhas, Mariah e Isadorah, pelo amor que me deram a vida toda e pelo apoio e confiança com que sempre lidaram com minha vida acadêmica.

Agradeço ao meu namorado, Bruno, por toda ajuda, paciência e incentivo nos momentos de desânimo e pelo amor e carinho.

Agradeço ao professor Dr. Bernhard Welz pela oportunidade concedida e pela orientação, sempre disposto a ajudar, com bom humor e dedicação

Agradeço também aos membros da banca examinadora Dra. Maria Goreti R. Vale, Dr. Daniel L. G. Borges, Dr. Ivan G. de Souza e Dra. Tatiane de A. Maranhão, por terem aceitado prontamente nosso convite e por estarem dispostos a contribuir com este trabalho.

A todos os amigos do laboratório Cromaas, Adriana, Mauana, Ivan, Daniela, Gabriela, Josias, Milena, Ana, Camila, Daiane, Naysla, Sângela, Vanessa, Anderson, Éderson, Francielle, Lucas Murara e Lucas Morés, agradeço pela convivência e pelos momentos de descontração. Todos contribuíram de diferentes formas para realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao Éderson, pela paciência, pelos valiosos ensinamentos e inúmeras colaborações neste trabalho.

À Analytik Jena AG, à Capes e ao INCT de Energia e Meio Ambiente agradeço pelo auxílio e suporte financeiro. Ao Departamento de Química e à UFSC, pelo espaço que tive à disposição.



## RESUMO

Um método analítico foi desenvolvido para a determinação de enxofre como molécula de monossulfeto de estanho (SnS) em óleo cru usando espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF MAS). A absorvância molecular da molécula SnS foi medida usando o comprimento de onda em 271,624 nm e as amostras de óleo cru foram preparadas como microemulsões devido a sua alta viscosidade. Vários modificadores químicos (Ir, Pd, Ru e Zr) foram avaliados e Pd foi escolhido por apresentar o melhor desempenho. O programa de temperatura foi otimizado por comparação entre as curvas de pirólise e vaporização obtidas para o padrão aquoso de S e uma microemulsão de material de referência certificado (CRM) de óleo cru. As temperaturas ótimas de pirólise e vaporização foram 600 e 2000 °C, respectivamente. O limite de detecção e a massa característica encontrados para o método desenvolvido foram 5,8 e 13,3 ng S. A exatidão e a precisão do método foram avaliadas usando dois CRM de óleo cru (NIST SRM 2721 e NIST SRM 2722) e mostraram boa concordância entre os valores encontrados e certificados.

Palavras-chave: HR-CS GF MAS. Determinação de enxofre. Óleo cru. Monossulfeto de estanho. Absorção molecular.



## ABSTRACT

An analytical method for the determination of sulfur, as the tin mono-sulfide (SnS) molecule, in crude oil has been developed using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). The molecular absorbance of the SnS has been measured using the wavelength at 271.624 nm and the crude oil samples were prepared as micro-emulsions due to their high viscosity. Several chemical modifiers (Ir, Pd, Ru, Zr) were tested and palladium was chosen, because it exhibited the best performance. The heating program was optimized by comparing the pyrolysis and vaporization curves obtained for an aqueous sulfur standard and a micro-emulsion of a certified reference material. The optimum pyrolysis and vaporization temperatures were found to be 600 and 2000 °C, respectively. The limit of detection (LOD) and the characteristic mass ( $m_0$ ) using micro-emulsion analysis of crude oil samples were 5.8 and 13.3 ng S. Accuracy and precision of the method has been evaluated using certified crude oil reference materials (NIST SRM 2721 and NIST SRM 2722), showing good agreement with the informed or certified values.

Keywords: HR-CS GF MAS. Sulfur determination. Crude oil. Tin sulfide. Molecular absorption.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua: (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) jogo de espelhos elípticos, (3) atomizador/vaporizador, (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária, (8) rede echelle e (9) detector CCD (WELZ et al., 2005).....18
- Figura 2.** Espectros moleculares na vizinhança da linha 271,578 nm, obtidos via software ASpect CS<sup>®</sup>. (A) Espectro molecular de SnS; (B) comparação entre os espectros moleculares de SnS (azul) e OH (vermelho); (C) comparação entre os espectros moleculares de SnS (azul) e CS (vermelho); e (D) comparação entre os espectros moleculares de SnS (azul) e SnO (vermelho).....34
- Figura 3.** Espectro molecular de SnS obtido da vaporização de 500 ng de S (como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com adição de 200 µg de Sn<sup>2+</sup> (como SnCl<sub>2</sub>), em torno de 271,624 nm. Foi utilizada temperatura de pirólise (T<sub>pir</sub>) de 600 °C, temperatura de vaporização (T<sub>vap</sub>) de 2000 °C e tubo de grafite recoberto com paládio.....35
- Figura 4.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com padrão aquoso por HR-CS GF MAS para a molécula SnS (500 ng de S e 200 µg de Sn<sup>2+</sup>) a 271,624 nm. Para a otimização da temperatura de pirólise, T<sub>vap</sub> foi fixada em 1600 °C, enquanto que para a otimização da temperatura de vaporização T<sub>pir</sub> foi fixada em 600 °C para (▲) paládio e (★) zircônio; 700 °C para (○) rutênio, (□) sem modificador e (◆) irídio.....36
- Figura 5.** Comparação entre curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas para padrões aquosos de enxofre (500 ng de S e 200 µg de Sn<sup>2+</sup>) (▲) e microemulsão de SRM NIST 2722 (cerca de 500 ng de S e 200 µg de Sn<sup>2+</sup>) (■) por HR-CS GF MAS para a molécula de SnS a 271,624 nm, com paládio como modificador permanente. A T<sub>vap</sub> para a curva de pirólise foi fixada em 1600 °C e a T<sub>pir</sub> para a curva de vaporização foi fixada

em 600 °C para a microemulsão e 700 °C para o padrão aquoso.....40

**Figura 6.** Avaliação do efeito da massa de agente formador da molécula Sn<sup>2+</sup> (em 20 µL de microemulsão com cerca de 500 ng de S) na sensibilidade da absorção da molécula de SnS na fase gasosa.....42

**Figura 7.** Comparação entre curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) para NIST SRM 2722 como microemulsão (cerca de 0,06 g em 5 mL) com (■) e sem (●) ácido nítrico, em tubo de grafite recoberto com paládio. A T<sub>vap</sub> para a curva de pirólise foi fixada em 1600 °C e a T<sub>pir</sub> para a curva de vaporização foi fixada em 600 °C para as microemulsões com e sem ácido nítrico.....43

**Figura 8.** Digestão assistida por microondas realizadas com adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> + 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para 0,2 g de amostra CM: (A) aparente divisão de fases na amostra digerida após diluição e (B) resíduo de aparência sólida no fundo do frasco.....49

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Programa de temperatura usado para a determinação de S via molécula de SnS em microemulsões de amostras de óleo cru usando HR-CS GF MAS; vazão de gás argônio de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  foi usada em todas as etapas exceto durante a vaporização, na qual a vazão foi desligada.....28
- Tabela 2.** Programa de temperatura usado para a deposição térmica dos modificadores químicos permanentes dentro do tubo de grafite. Vazão de gás argônio de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  foi usada em todas as etapas exceto durante a vaporização, na qual a vazão foi desligada.....29
- Tabela 3.** Inclinação da reta (S), coeficiente de correlação linear (R), massa característica ( $m_0$ ) e limites de detecção (LOD) para enxofre usando diferentes linhas e diferentes números de pixels.....44
- Tabela 4.** Parâmetros de mérito publicados na literatura para comparação com os parâmetros calculados neste trabalho.....45
- Tabela 5.** Resultados obtidos para a determinação de enxofre em materiais de referência certificados. Os valores representam a média de 5 medidas  $\pm$  desvio padrão (SD).....46
- Tabela 6.** Determinação de enxofre em quatro amostras de óleo cru como microemulsão por HR-CS GF MAS. A incerteza é baseada em um nível de confiança de 95% ( $n = 5$ ).....47



## LISTA DE ABREVIATURAS

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

**CCD:** Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

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

**GC:** Cromatografia gasosa (gas chromatography)

**GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)

**HCL:** Lâmpada de cátodo oco (hollow cathode lamp)

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

**HR-CS MAS:** Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry)

**HR-CS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

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

**ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

**ISAS:** Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (Institute for Spectrochemistry and Applied Spectroscopy)

**IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

**LOD:** Limite de detecção (limit of detection)

**LOQ:** Limite de quantificação (limit of quantification)

**LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

**LS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e forno de grafite (line source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

**RSD:** Desvio padrão relativo (relative standard deviation)

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

**T<sub>pir</sub>:** Temperatura de pirólise

**T<sub>at</sub>:** Temperatura de atomização

**UV:** Ultravioleta (ultraviolet)

**UVF:** Espectrometria de fluorescência ultravioleta (ultraviolet fluorescence spectrometry)

**WD XRF:** Espectrometria de fluorescência de raio X e dispersão de comprimento de onda (wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. ENXOFRE E ÓLEO CRU .....	11
1.2. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE .....	12
1.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (MAS).....	13
1.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTÍNUA (HR-CS MAS).....	17
1.5. INTRODUÇÃO DA AMOSTRA.....	22
2. OBJETIVOS .....	25
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	27
3.2. REAGENTES E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS .....	28
3.3. PREPARO DE AMOSTRAS .....	29
3.4. DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS .....	30
3.5. PROCEDIMENTO EM HR-CS GF MAS .....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE SnS.33	
4.2. OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO .....	35
4.3. ESCOLHA DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA.....	38

4.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO ANALITO EM PADRÃO AQUOSO E EM MICROEMULSÃO .....	40
4.5. CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO.....	44
4.6. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM ÓLEO CRU POR HR-CS GF MAS .....	46
5. CONCLUSÃO .....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. ENXOFRE E ÓLEO CRU

O enxofre é o décimo quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, com um conteúdo de aproximadamente 0,05%. Grandes depósitos vulcânicos de enxofre elementar estão localizados no hemisfério norte, porém o elemento também pode estar associado a ferro, cobre, chumbo e zinco. Juntamente com oxigênio e silício, é o principal constituinte de minerais, podendo ser encontrado não apenas sob sua forma elementar, mas também nos seus principais estados de oxidação (HUXTABLE, 1986; SPEIGHT, 2002; SPEIGHT, 2014).

Em suas diferentes formas, o enxofre está presente em diversas áreas. Como um elemento bioativo, faz parte da estrutura de diversas biomoléculas que constituem os organismos vivos, entre elas: aminoácidos, coenzimas e vitaminas. Nos vegetais, apresenta papel essencial, pois é encontrado fazendo parte de biomoléculas como a ferredoxina, que atua diretamente na fotossíntese e na fixação biológica do N<sub>2</sub>; ou como a cisteína e a metionina, que auxiliam no seu metabolismo. Diferentemente dos animais, os vegetais conseguem sintetizar essas biomoléculas a partir de enxofre inorgânico, e por isso passam a constituir fonte essencial de enxofre para a nutrição e saúde humana (ANDERSON, 1990; KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003; KOMARNISKY; BASU, 2005). Além de seu papel biológico, o enxofre é uma importante matéria prima na indústria, fazendo parte da formulação de diversos produtos como ácido sulfúrico, fertilizantes, fungicidas e pesticidas, produtos farmacêuticos, papel e celulose, entre outros. Em 2013, a produção nacional de enxofre foi de 560.000 toneladas e o consumo aparente foi de mais de 2.700.000 toneladas (NEVES; LIMA, 2014).

Grande parte da produção nacional e mundial de enxofre provém do refino de combustíveis fósseis, pois neles pode ser encontrado em altas concentrações, especialmente em gás natural e óleo cru (KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003). O termo “óleo cru” tem sido utilizado para descrever os

hidrocarbonetos que constituem a parte líquida do petróleo *in natura*; é assim denominado para distingui-lo do óleo refinado (SELLEY, 1997).

Óleo cru é uma mistura que contém principalmente compostos orgânicos, com uma menor quantidade de espécies inorgânicas. O enxofre é o heteroátomo mais abundante no óleo cru, que pode conter de 0,04 até 5% desse elemento nas frações leves e médias, respectivamente. O conteúdo de enxofre pode variar também com o tempo e com a região geográfica em que foi formado. As principais classes de compostos de enxofre identificadas em óleo cru são tiois, sulfetos, dissulfetos, tiofeno, dibenzotiofeno e alquil derivados dessas moléculas (SPEIGHT, 2002; SPEIGHT, 2014; WELZ et al., 2009).

Alguns compostos de enxofre presentes em óleo cru causam problemas em refinarias, provocando a corrosão de equipamentos, envenenamento catalítico, precipitação de sedimentos e alteração nas propriedades dos produtos finais. Dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio, produzidos pela queima de combustíveis ricos em enxofre, são dois dos principais precursores da chuva ácida, que pode inibir o crescimento das plantas e acelerar o intemperismo químico de estátuas e edifícios (SPEIGHT, 2002; SPEIGHT, 2014). Eles também contribuem para o desenvolvimento e agravamento de doenças respiratórias, pois a sua emissão na atmosfera pode ter grande impacto no balanço de enxofre no meio ambiente. O dióxido de enxofre é considerado um dos seis principais poluentes do ar e sua toxicidade combinada com a dos demais poluentes pode causar bronquite, broncoconstrição, diminuir a função pulmonar e agravar alergias. Pode até mesmo causar o desenvolvimento de doenças crônicas sérias e levar à morte prematura (KOMARNISKY; CHRISTOPHERSON; BASU, 2003; ANDERSON; THUNDIYIL; STOLBACH, 2011). Dessa forma, a determinação do enxofre é importante em diferentes áreas, principalmente na indústria petroquímica, na medicina e no meio ambiente.

## 1.2. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

A determinação rotineira de enxofre é de interesse para muitas áreas, especialmente sua quantificação em combustíveis fósseis, e tem sido reportada na literatura através de diversas

técnicas instrumentais, muitas das quais são baseadas em determinação espectrométrica: espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WD XRF) (KOWALEWSKA; LASKOWSKA, 2012), espectrometria de fluorescência ultravioleta (UVF) (KOWALEWSKA; LASKOWSKA, 2012) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (AMAIIS et al., 2014); bem como cromatografia gasosa (GC) (AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014) e métodos clássicos, dentre eles gravimetria (PADMA, 1986) e volumetria (DARJAA et al., 1998). No entanto, a maioria dessas técnicas exige pré-tratamento da amostra, que pode contribuir significativamente para erros nas determinações, principalmente devido à formação de compostos voláteis de enxofre.

A análise de óleo cru através da espectrometria de absorção atômica (AAS) apresenta sérias dificuldades geradas pela matriz orgânica do óleo cru, que apresenta propriedades características como alta densidade e alta viscosidade de difícil remoção, impossibilitando a utilização de temperaturas de pirólise menores que 600°C (SPEIGHT, 2014; WELZ et al., 2007). Outro fator que dificulta a determinação de enxofre utilizando AAS é devido às suas linhas de ressonância na região do ultravioleta de vácuo (180,7, 182,0 e 182,6 nm), que não são acessíveis para espectrômetros de absorção atômica comerciais (WELZ et al., 2009). Alguns poucos trabalhos sobre determinação direta de enxofre foram realizados, porém utilizando um espectrômetro de AAS modificado (KIRKBRIGHT, 1973; ADAMS; KIRKBRIGHT, 1976). Durante a década de 1970, dois grupos de pesquisadores (HARAGUCHI; FUWA, 1975; HUMAN; ZEEGERS, 1975) iniciaram estudos utilizando espectrometria de absorção molecular (MAS). Eles reportaram estudos detalhados sobre absorção molecular e ambos sugeriram que MAS poderia ser aplicada para a determinação de não metais.

### 1.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (MAS)

A absorção de radiação por moléculas diatômicas foi inicialmente estudada como uma fonte potencial de interferência espectral, no caso dessa absorção coincidir com as linhas de

absorção atômica do analito. Porém, veio a se descobrir depois que os espectros de absorção dessas moléculas poderiam também ser utilizados para a determinação analítica dos elementos que constituem as mesmas (WELZ et al., 2009; WELZ, et al., 2010; BUTCHER, 2013).

O instrumento utilizado em MAS é o mesmo instrumento utilizado em AAS convencional e consiste em fonte de radiação, atomizador, monocromador, detector e dispositivo de saída. Como fonte de radiação geralmente são utilizadas fontes de linha, principalmente lâmpadas de cátodo oco (HCL). Um atomizador, usualmente chama ou forno de grafite, é utilizado para converter o analito presente na amostra em átomos livres. Um monocromador, de média resolução, é responsável pela separação das linhas emitidas pela fonte, e a linha analítica, separada das demais, chega ao detector, que converte a energia radiante em energia elétrica (WELZ; SPERLING, 1999).

A espectrometria de absorção molecular com forno de grafite (GF MAS) apresenta consideráveis vantagens quando comparada com a utilização de outros atomizadores. Dentre essas, as mais significativas são maior sensibilidade, menor consumo de amostras e possibilidade de análise direta de sólidos. Essa técnica tem sua etapa de vaporização ocorrendo em um tubo de grafite aquecido pela resistência à passagem de corrente elétrica entre contatos elétricos de grafite. Um fluxo de gás inerte, geralmente argônio, é utilizado como proteção externa, evitando o contato do tubo com oxigênio atmosférico durante seu aquecimento, e também como gás de purga interno que remove vapores da matriz e do solvente, sendo interrompido durante a atomização para impedir perda de analito (WELZ; SPERLING, 1999).

Em GF MAS, a amostra dentro do tubo é submetida a um programa de temperatura, consistindo nas etapas de secagem, pirólise, vaporização e limpeza, com aumento gradual de temperatura e sobre o qual o operador tem autonomia. Na etapa de secagem ocorre a evaporação do solvente da amostra, seguida da eliminação dos concomitantes da matriz na etapa de pirólise. A vaporização é a etapa na qual ocorre a formação da nuvem de átomos ou moléculas do analito e a leitura do sinal de absorvância. A limpeza serve para eliminar qualquer resíduo ainda existente no tubo. Para melhorar a sensibilidade da técnica, é possível otimizar a temperatura das etapas de pirólise

e vaporização especificamente para cada analito em diferentes matrizes. Na etapa de pirólise, a temperatura ideal é a maior temperatura possível a que o analito pode ser submetido sem perdas, para eliminação da matriz; na vaporização, a temperatura ideal é a menor temperatura em que o máximo do sinal analítico é obtido (WELZ; SPERLING, 1999).

A técnica de GF MAS permite a utilização de modificadores químicos, que visa à melhora na sensibilidade. Injetados em solução ou por deposição térmica no tubo de grafite, eles atuam de forma a aumentar a estabilidade do analito, permitindo maiores temperaturas e evitando perdas na pirólise, e/ou de forma a aumentar a volatilização da matriz, facilitando sua eliminação e diminuindo os riscos de interferências (TSALEV et al., 2000). A técnica permite ainda fazer uso do conceito STPF (forno com plataforma e temperatura estabilizada) proposto por Slavin, Manning e Carnick (1981), que lista um conjunto de condições que devem ser usadas ao mesmo tempo visando melhorar a sensibilidade e reduzir ou até eliminar o risco de interferências.

A otimização do programa de temperatura, a utilização de modificadores químicos e a aplicação do conceito STPF tornam possível a análise de diversos tipos de amostras, até mesmo as de matrizes mais complexas. De modo diverso a outros atomizadores utilizados em MAS, em forno de grafite as amostras podem ser introduzidas na forma líquida (digestão, suspensão, emulsão ou microemulsão) ou mesmo por análise direta de sólidos, que reduz o tempo de análise e os riscos de perda ou contaminação, pois praticamente não há preparo de amostra (WELZ; SPERLING, 1999).

Em MAS, para que ocorra a formação da molécula de interesse, juntamente com o analito, é adicionado um reagente em excesso para formar a molécula diatômica cuja absorvância será monitorada de acordo com a lei de Beer. Algumas moléculas, como monossulfeto de carbono (CS), podem ser formadas espontaneamente na chama ou no forno de grafite, sem adição de reagente especial, quando o formador da molécula está presente na matriz da amostra ou nos componentes do atomizador (WELZ et al., 2009; WELZ, et al., 2010; BUTCHER, 2013). A partir desta descoberta, um novo

campo de pesquisa se abriu, em especial para a determinação de elementos não metálicos.

A determinação de enxofre, que até então era praticamente impossível utilizando AAS, ganhou novo impulso. Uma técnica alternativa foi primeiro proposta por Dittrich e Vorberg (1983), que reportaram a determinação de enxofre via MAS. Eles usaram um instrumento de AAS convencional equipado com uma HCL de hidrogênio como fonte de radiação, e forno de grafite para a vaporização da molécula GeS detectada a 215,2 nm. Poucos anos depois, Titarelli e Lavorato (1987) investigaram a determinação de enxofre via molécula CS em óleos combustíveis, utilizando forno de grafite como atomizador/vaporizador. Para tanto, os autores fizeram uma comparação entre HCLs de diferentes elementos e lâmpada de deutério como fontes de radiação. Os melhores resultados foram obtidos para esta última. Já na década de 1990, Parvinen e Lajunen (1994) investigaram a viabilidade da utilização das moléculas AIS, InS e SnS para determinação de enxofre via MAS. Eles fizeram uso de forno de grafite como atomizador/vaporizador e testaram diferentes modificadores químicos. O mesmo grupo de pesquisa realizou ainda um estudo sobre a utilização da molécula SO<sub>2</sub> na determinação de enxofre (PARVINEN; LAJUNEN; WIECZOREK-CIUROWA, 1994). Os autores usaram uma HCL de arsênio para medir a absorvância em 207,0 nm e um sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério.

Apesar de sua importância, estes primeiros estudos apresentaram diversas dificuldades devido aos limitados recursos do instrumento convencional de AAS utilizado. Algumas dessas dificuldades foram consequência das limitações geradas pelo uso de fonte de linha, como por exemplo, a visibilidade do ambiente espectral limitada à linha emitida pela lâmpada, o que reduz a quantidade de informações que se pode obter na análise. A utilização de uma fonte de linha também torna necessário o uso de uma lâmpada por analito, praticamente inviabilizando a determinação de mais de um elemento por vez. Um sistema de correção de fundo adicional, como lâmpada de deutério ou efeito Zeeman, precisa ser empregado para controlar possíveis interferências espectrais, aumentando o custo do instrumento (WELZ, et al., 2010; WELZ; SPERLING, 1999) .

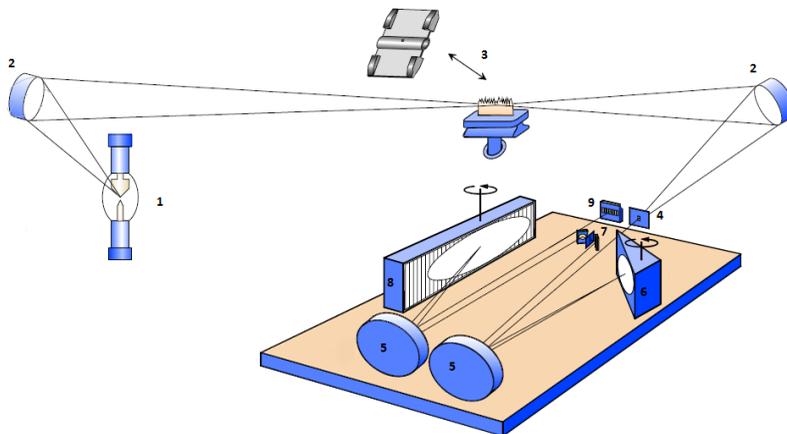
#### 1.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTÍNUA (HR-CS MAS)

No final do século XX, um grupo de físicos do Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (ISAS), Berlim, Alemanha, liderado por Helmut Becker-Ross, desenvolveu e construiu o primeiro espectrômetro de alta resolução para AAS. Eles conseguiram identificar e superar as limitações mais graves encontradas até então para o uso de fonte contínua em AAS, projetando e otimizando todos os componentes do instrumento para esse fim (WELZ et al., 2014).

Os componentes do instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua (HR-CS AAS), desenvolvido pelo grupo de Becker-Ross, consistem em uma fonte contínua, que, diferente das fontes de linha, emite radiação em um espectro contínuo sobre uma larga faixa de comprimentos de onda; um sistema de atomização, o mesmo usado em LS AAS (chama ou forno de grafite); um monocromador duplo de alta resolução; e um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) utilizado como detector (WELZ et al., 2005). Os componentes básicos do instrumento são mostrados na Figura 1.

Uma lâmpada de xenônio de arco curto e alta pressão é utilizada como fonte contínua em HR-CS AAS. Ela opera em modo *hot spot*, com uma potência de 300 W e emite radiação em uma faixa contínua, de 190 a 900 nm. A lâmpada é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre si, possui um sistema de resfriamento a água e é estabilizada e alinhada por um sistema controlado por computador. A intensidade de emissão desta fonte é, em média, cerca de duas ordens de magnitude maior do que a das linhas de emissão de uma HCL, o que aumenta a razão sinal/ruído (WELZ et al., 2005).

**Figura 1.** Representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua: (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) jogo de espelhos elípticos, (3) atomizador/vaporizador, (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária, (8) rede echelle e (9) detector CCD (WELZ et al., 2005).



A radiação emitida pela fonte contínua é atenuada pelo analito no atomizador e separada no monocromador. O monocromador duplo de alta resolução é formado por um prisma Littrow como pré-monocromador, que seleciona a parte de interesse do espectro, e uma rede echelle, que fornece a alta resolução, separando a linha analítica. A linha analítica é direcionada então para o detector CCD, sensível na região do UV, que é constituído por 512 pixels independentes, cada um com um amplificador individual. Desses 512 pixels, 200 são utilizados nas determinações de rotina. Em média, 3 pixels são utilizados para o cálculo de absorvância e os demais pixels possibilitam a visibilidade do ambiente espectral ao redor da linha analítica, proporcionando muito mais informações sobre a presença de fundo nesta região do que se pode obter através da técnica LS AAS (WELZ et al., 2005; WELZ et al., 2010).

Em HR-CS AAS, os espectros obtidos são tridimensionais e relacionam a absorvância em função não apenas do tempo, como nos instrumentos de AAS convencionais, mas também do comprimento de onda, na faixa espectral onde se encontra a

linha analítica. Este espectro tridimensional é considerado uma representação do potencial da técnica, no que diz respeito à visualização do ambiente espectral. Com a utilização dessa ferramenta, se torna muito fácil reconhecer possíveis interferências espectrais e corrigi-las (WELZ et al., 2005).

A correção de fundo em HR-CS AAS baseia-se na medida simultânea da absorção do analito e do fundo, o que minimiza erros. O fundo que não se sobrepõe com os pixels usados para medir a absorvância do analito não causa problemas, pois é resolvido pela alta-resolução do monocromador duplo. Os eventos espectrais contínuos são automaticamente corrigidos via software, através da seleção de pixels de referência de ambos os lados da linha analítica. Esta correção mantém o nível de ruído da linha base extremamente baixo e não influencia a precisão, limite de detecção (LOD) ou limite de quantificação (LOQ) do método utilizado. Nos raros casos de sobreposição direta ou parcial da absorção de concomitantes com a linha analítica, como no caso de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina, pode-se fazer uso da correção de fundo baseada no método dos mínimos quadrados. Esta correção se baseia na capacidade do software do equipamento de medir e armazenar espectros de referência e subtrair um ou mais desses espectros do espectro medido para a amostra real (WELZ et al., 2005).

Considerando todas as vantagens apresentadas, a introdução do espectrômetro de HR-CS AAS abriu novas possibilidades na determinação de elementos-traço. Essa técnica vem sendo cada vez mais estudada tendo em vista o desenvolvimento de novas aplicações (RESANO; MARAMENDÍA; BELARRA, 2014).

O grupo de Becker-Ross foi pioneiro também na pesquisa sobre a determinação de não metais via GF MAS, utilizando um equipamento de HR-CS AAS (WELZ et al., 2014). Com o advento da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS), as limitações encontradas nos instrumentos convencionais foram eliminadas e agora os elementos não metálicos podem ser determinados através da formação de moléculas diatômicas na fase gasosa, desde que apresentem estrutura rotacional fina completamente ou quase completamente resolvida pelo monocromador duplo e pelo detector CCD. Esta estrutura rotacional fina é idealmente

adequada para o espectrômetro de alta resolução, pois suas linhas rotacionais individuais exibem uma meia-largura comparável à de linhas atômicas. Cada uma destas linhas pode ser usada para fins analíticos e a absorvância medida em várias dessas linhas pode ser somada com o objetivo de melhorar a sensibilidade e a precisão (WELZ et al., 2009; SLAVIN; MANNING; CARNICK, 1981). Essas abordagens foram discutidas em detalhe por Welz et al., 2014, Becker-Ross et al., 1996 e Heitmann et al., 1996.

A determinação de enxofre usando HR-CS MAS foi inicialmente reportada por Huang et al., (2005 e 2006) através da absorção da molécula CS a 258,056 nm, que se forma espontaneamente em uma chama rica em carbono. Desde então, diversos estudos têm sido reportados para essa molécula. Heitmann et al., (2006) realizou a determinação de enxofre em amostras biológicas utilizando forno de grafite. Kowalewska (2011) investigou a viabilidade de se utilizar HR-CS MAS para determinar enxofre em produtos de petróleo com molécula CS gerada em chama e forno de grafite. Essa determinação não foi possível empregando-se F MAS para produtos de petróleo mais leves, pois os compostos de enxofre exibiram diferença significativa de volatilidade e eficiência de transporte na chama. Quando forno de grafite foi usado, a autora observou que compostos de carbono estáveis e voláteis poderiam ser formados, diminuindo a formação de moléculas CS na fase gasosa. Resano e Flórez (2012) investigaram o potencial da análise direta de amostras sólidas para monitorar o enxofre em diferentes materiais de referência certificados usando nanopartículas de Pd em combinação com Ru como modificador permanente. Também para a mesma molécula, Nakadi, Rosa e Veiga (2013) realizaram a determinação de enxofre sem modificador químico em carvão e cinzas como suspensão. O mesmo grupo de pesquisa, Nakadi, Soares e Veiga (2014), aplicaram nanopartículas de Pd como modificador químico em diesel. Ainda, diversos outros trabalhos realizaram a determinação de enxofre via molécula CS, seja usando como atomizador/vaporizador chama ou forno de grafite, em amostras de vinho (HUANG et al., 2007), carvão (BAYSAL; AKMAN, 2011; MIOR et al., 2013), alimentos (ZAMBRZYCKA; GODLEWSKA-ŻYŹKIEWICZ, 2014), plantas medicinais (BECHLIN; NETO; NÓBREGA, 2013), pesticidas agrícolas (VIRGILIO et al., 2011) e

amostras biológicas (FERREIRA et al., 2010; GUNDUZ; AKMAN, 2014). O mais recente trabalho foi realizado por Huber et al., (2015), que descreve um novo procedimento para determinação de enxofre via molécula CS utilizando a técnica HR-CS GF MAS para amostras de diesel diluídas com propanol. Os autores utilizaram uma mistura de Pd/Mg como modificador químico combinado com Ir como modificador permanente e L-cisteína como padrão em solução aquosa.

Apesar de sua viabilidade, o uso da molécula CS para a determinação de enxofre não está isento de problemas. Primeiramente, existe sempre o risco de que a molécula CS<sub>2</sub>, extremamente volátil, seja formada e perdida no estágio da pirólise. A fim de evitar esta reação, a superfície do tubo de grafite ou plataforma é geralmente coberta com um carvão de metal refratário. Por outro lado, a formação de CS requer que uma quantidade suficiente de carbono esteja disponível no estágio da vaporização para a formação da molécula. Isto pode não ser um problema na análise de carvão ou produtos de petróleo; no entanto, pode necessitar o uso de compostos orgânicos de enxofre, como a L-cisteína para calibração (MIOR et al., 2013; HUBER et al., 2015). Consequentemente, o uso de moléculas diatômicas alternativas formadas entre enxofre e um metal ou semimetal na fase gasosa é interessante do ponto de vista analítico. Nessa situação, a molécula é formada a partir da adição de um reagente formador da molécula em grande excesso e independe da fonte de carbono, diferente da molécula de CS. Dentre as moléculas que podem ser formadas em altas temperaturas, o monossulfeto de estanho (SnS) apresenta as características de uma molécula diatômica que pode ser usada em MAS: *i*) energia de dissociação maior que 400 kJ mol<sup>-1</sup> (467 kJ mol<sup>-1</sup>); *ii*) faixa de absorção isolada de outras linhas de absorção; *iii*) alto coeficiente de absorção quando evaporada ou gerada em fase vapor (DITTRICH et al., 1984).

Apenas poucas publicações têm tratado da determinação de enxofre usando a molécula SnS juntamente com HR-CS MAS. Baumbach, Limburg e Einax (2013) descreveram um procedimento para a determinação de enxofre em soluções aquosas usando tubo de grafite coberto com Zr e sem plataforma. O mesmo grupo de pesquisa analisou enxofre em amostras de carvão fazendo uso de plataformas recobertas com

Ir e solução de Pd pipetada sobre a amostra (BAUMBACH; EINAX, 2014). No entanto, até agora a molécula SnS não foi descrita na literatura para determinação de enxofre em óleo cru.

## 1.5. INTRODUÇÃO DA AMOSTRA

Vaporização em forno de grafite parece ser a melhor escolha para determinação de elementos traços em óleo cru, pois combina diversas características importantes. Seu sistema baseado em programa de temperatura otimizado e a possibilidade de aplicação do conceito STPF tem como consequência alta sensibilidade e tolerância a matrizes complexas. Como mostrado na Seção 1.5, a técnica HR-CS GF AAS apresenta alto poder de correção de fundo, que, aliado a outras características, torna possível a análise direta de amostras sólidas e/ou complexas sem qualquer pré-tratamento (RESANO; MARAMENDÍA; BELARRA, 2014). No entanto, a introdução direta de óleo cru em um forno de grafite é uma tarefa difícil.

Os hidrocarbonetos que compõem a matriz do óleo cru lhe conferem uma viscosidade extremamente alta a temperatura ambiente. Essa alta viscosidade resulta em aquecimento violento dentro do forno de grafite, com respingos e borrifos, o que leva a sérias dificuldades como efeito de memória e produção de fumaça. Para contornar esse problema, tem sido proposta a diluição de óleo cru com solventes orgânicos ou como uma emulsão ou microemulsão para introdução do mesmo no equipamento, com a vantagem adicional de favorecer a calibração com padrões aquosos (MELLO et al., 2012; BURGUERA; BURGUERA, 2012).

As técnicas espectrométricas vêm frequentemente aplicando microemulsões para análise de óleos e combustíveis, com o objetivo de simplificar os procedimentos de preparo de amostras na determinação de diferentes elementos (BURGUERA; BURGUERA, 2012).

As microemulsões são sistemas compostos por pelo menos três componentes: um solvente polar (água), uma fase líquida não polar (óleo) e um surfactante adequado. Esse surfactante facilita a emulsificação, reduzindo a tensão interfacial, e muitas vezes é combinado com um co-surfactante, que pode ser um álcool alifático (BURGUERA; BURGUERA, 2012).

A estrutura das microemulsões é classificada como (BURGUERA; BURGUERA, 2012):

1 - Água/óleo: em que fase aquosa é dispersa na fase oleosa contínua;

2 – Óleo/água: em que a fase de óleo é dispersa na fase aquosa contínua;

3 - Microemulsão bicontinua: em que as fases polar e não polar são conectadas aleatoriamente, com volume igual.

As gotículas (de água em sistemas água/óleo ou de óleo em sistemas óleo/água) são muito pequenas, fornecendo uma dispersão opticamente transparente e termodinamicamente estável (BURGUERA; BURGUERA, 2012).

Combinando um procedimento simples de preparo de amostras e espectrometria de absorção molecular em um forno de grafite, o objetivo deste trabalho foi propor um rápido, sensível e confiável método baseado em microemulsão para determinação de enxofre via molécula de SnS em óleo cru. Atenção especial foi dada para a otimização das condições analíticas, incluindo o uso de modificadores químicos e seleção de linhas sensíveis.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de método analítico que permita a determinação eficiente, rápida e sensível de enxofre em óleo cru utilizando a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF MAS).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigação e otimização das temperaturas de pirólise e de vaporização na ausência e na presença de diferentes modificadores químicos.
- Escolha do método de introdução de amostras;
- Avaliação da calibração com padrões aquosos para determinação de enxofre em amostras de óleo cru por HR-CS GF MAS.
- Determinação dos parâmetros analíticos de mérito para a metodologia proposta 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 óleo cru.
- Determinação por HR-CS GF MAS da concentração de enxofre em amostras de óleo cru.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Todas as medidas foram realizadas usando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 600 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), com atomização/vaporização em tubo de grafite aquecido transversalmente. O instrumento é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W, operando em modo *hot spot*, que serve como fonte de radiação contínua para os comprimentos de onda entre 189 e 900 nm; um monocromador duplo de alta resolução, que consiste em um pré-monocromador de prisma e um monocromador com rede echelle; e como detector, um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 588 pixels, 200 dos quais são utilizados para fins analíticos (HEITMANN et al., 1996). O espectrômetro é controlado por um computador com processador “AMD Athlon 64”, 2,21 GHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Analytik Jena.

A absorção molecular de SnS foi medida a 271,624 nm usando a absorvância integrada de 5 pixels (“peak volume selected absorbance”, PVSA,  $A_{\Sigma 5, \text{int}}$ ) (HEITMANN et al., 2007). Tubos de grafite com recobrimento pirolítico sem plataforma e com orifício de injeção (Analytik Jena, Part No. 407- A81.011) foram usados para a otimização do método com padrões aquosos e na análise das amostras. Padrões aquosos, soluções de modificadores químicos e microemulsões foram injetadas manualmente dentro do tubo de grafite usando uma micropipeta. Argônio com pureza elevada >99,98% (White Martins, Florianópolis, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga. O programa de temperatura otimizado, usado para todas as determinações com HR-CS GF MAS, é mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Programa de temperatura usado para a determinação de S via molécula de SnS em microemulsões de amostras de óleo cru usando HR-CS GF MAS; vazão de gás argônio de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  foi usada em todas as etapas exceto durante a vaporização, na qual a vazão foi desligada.

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/°C s <sup>-1</sup>	Permanência/ s
Secagem 1	130	20	20
Secagem 2	250	5	15
Pirólise	600	300	30
Vaporização	2000	3000	2
Limpeza	2100	500	4

Um banho de ultrassom da Unique-Thorton modelo USC-1450 (Thorton) operando com frequência de 25 kHz foi utilizado para o preparo das microemulsões. As amostras foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius) diretamente nos frascos Falcon.

Para comparação, as amostras foram submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas usando um forno de micro-ondas TOPwave (Analytik Jena AG) com temperatura e pressão controladas em cada um dos oito frascos digestivos e livre de contato.

### 3.2. REAGENTES E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Todos os reagentes usados neste trabalho possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Água ultrapura com resistividade de  $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , usada para diluição e preparo de padrões aquosos, foi obtida de um sistema de purificação Model Mega ROUP Megapurity (Equisul). N-propanol (Sigma-Aldrich), xileno (Nuclear), metilisobutilcetona (MIBK) (Vetec), Triton X-100 (Vetec) e ácido nítrico concentrado (Sigma-Aldrich) foram usados para preparar as microemulsões. Todos os frascos foram descontaminados com ácido nítrico  $2,2 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas e então lavados com água ultrapura por três vezes antes de serem usados.

Uma solução estoque com 1 g L<sup>-1</sup> de S foi preparada dissolvendo-se uma quantidade apropriada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Reagen) em água ultrapura. Similarmente, uma solução estoque de 10 g L<sup>-1</sup> de Sn<sup>2+</sup> foi preparada dissolvendo-se uma quantidade apropriada de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Nuclear) em ácido clorídrico 10% (Merck) para uso como reagente formador da molécula.

Os seguintes reagentes foram investigados como modificadores químicos permanentes: Ru 1 g L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich), Pd 1 g L<sup>-1</sup> (Fluka), Zr 1 g L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich) e Ir 1 g L<sup>-1</sup> (Fluka). Cada modificador foi depositado dentro dos tubos de grafite através de dez injeções repetidas de 40 µL, cada uma delas seguida por um programa de temperatura específico, mostrado na Tabela 2. Desta forma, o tubo foi recoberto com uma massa de 400 µg do modificador permanente ao fim do procedimento.

**Tabela 2.** Programa de temperatura usado para a deposição térmica dos modificadores químicos permanentes dentro do tubo de grafite. Vazão de gás argônio de 2,0 L min<sup>-1</sup> foi usada em todas as etapas exceto durante a vaporização, na qual a vazão foi desligada.

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/°C s <sup>-1</sup>	Permanência/ s
Secagem	90	30	15
Pirólise	250	20	35
Atomização	1000	1000	10
Limpeza	2000	200	5

Os materiais de referência certificados (CRM) NIST SRM 2721 “Crude Oil (Light-Sour)” e NIST SRM 2722 “Crude Oil (Heavy-Sweet)” (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA) foram usados para checar a exatidão do método proposto.

### 3.3. PREPARO DE AMOSTRAS

Quatro amostras de óleo cru foram armazenadas em frascos de vidro âmbar e mantidas a temperatura ambiente. As amostras AA e AB são provenientes do Brasil e as amostras CM e LP são provenientes da Venezuela. As amostras e CRMs de

óleo cru necessitaram de preparo para introdução no forno de grafite, pois sua alta viscosidade resulta em respingos e borrifos dentro do tubo quando as mesmas são submetidas a aquecimento.

Diferentes métodos de preparo de amostra foram testados:

- *Dissolução em xileno*: Para diminuir o tempo de preparo e a quantidade de reagentes utilizados, testes foram realizados dissolvendo a amostra (ou CRM) apenas em xileno. Para tanto, cerca de 0,06 g de amostra foi diluído em 5 mL de xileno com quantidade apropriada de  $\text{Sn}^{2+}$  dissolvido.

- *Emulsão*: A composição e o modo de preparo da emulsão foi baseado em um trabalho descrito por Damin et al., (2005). Cerca de 0,06 g de amostra (ou CRM) foi dissolvido em 0,5 mL de xileno e levado ao banho de ultrassom por 5 minutos. Uma alíquota de 50  $\mu\text{L}$  de Triton X-100 foi adicionada e o volume no frasco Falcon foi completado para 5 mL com a quantidade apropriada da solução estoque de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ . A mistura foi então vigorosamente agitada por 2 minutos e levada novamente ao banho ultrassom por 5 minutos. Ao fim do processo, a emulsão foi agitada por mais 2 minutos.

- *Microemulsão*: A composição e o modo de preparo da microemulsão foi baseado em um trabalho descrito por Amorim et al., (2007). Cerca de 0,06 g de amostra (ou CRM) foi dissolvido com 1 mL de xileno. Uma alíquota de 250  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado foi adicionada e a mistura foi deixada em banho de ultrassom por 5 minutos. Em seguida, 250  $\mu\text{L}$  de água ultrapura e 1 mL de MIBK foram adicionados, e o volume do frasco Falcon foi completado para 5 mL com quantidade apropriada de  $\text{Sn}^{2+}$  dissolvido em n-propanol. A mistura foi então agitada vigorosamente por 1 minuto.

### 3.4. DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS

As quatro amostras (AA, AB, CM e LP) e os dois CRMs (NIST SRM 2721 e NIST SRM 2722) foram submetidos à digestão assistida por microondas em sistema fechado, para efeito de comparação com o método de introdução de amostras escolhido.

Para as amostras e CRMs foi utilizada uma massa de cerca de 0,2 g. Duas proporções de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio concentrados foram avaliadas: 6 mL de  $\text{HNO}_3$  + 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 5 mL de  $\text{HNO}_3$  + 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foi testada também uma mistura de 6 mL de  $\text{HNO}_3$  + 2 mL de HCl concentrado.

### 3.5. PROCEDIMENTO EM HR-CS GF MAS

Inicialmente, o tubo de grafite foi recoberto com o modificador químico permanente escolhido (Seção 3.2). Em seguida, um volume de 20  $\mu\text{L}$  da amostra como microemulsão (Seção 3.3) foi introduzido dentro do tubo de grafite e o programa de temperatura otimizado foi aplicado (Seção 3.1, Tabela 1).

A curva de calibração foi realizada utilizando diferentes volumes da solução do padrão aquoso de 1  $\text{g L}^{-1}$  de S, juntamente com 20  $\mu\text{L}$  da solução de 10  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ , correspondendo a 200  $\mu\text{g}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ , injetados diretamente dentro do tubo de grafite pré-tratado com o modificador químico permanente apropriado e o programa de temperatura (Tabela 1) foi empregado.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE SnS

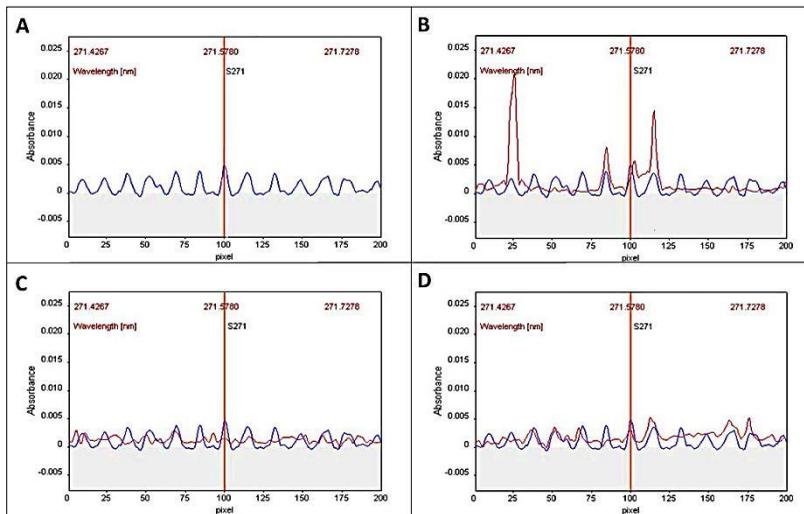
Como mencionado anteriormente, a molécula CS é a mais estudada para determinação de enxofre por MAS, sendo formada aparentemente de maneira fácil em chamas ricas em carbono (HUANG et al., 2005; HUANG et al., 2006). No entanto, essa molécula não se forma prontamente dentro do forno de grafite, dependendo do tipo de amostra. Isso pode ocorrer devido à presença de ácidos oxidantes na matriz ou por causa de reações competitivas, como a formação da molécula CS<sub>2</sub>, que é extremamente volátil e pode ser perdida no estágio da pirólise, antes da medida, diminuindo assim a concentração do analito (MIOR et al., 2013). Considerando-se esses problemas, tornou-se necessário encontrar outra molécula com formação estável a altas temperaturas e que não dependa do carbono como formador da molécula.

Dittrich e Vorberg (1983) descreveram em 1983 uma possível estrutura de banda de SnS em forno de grafite. Em 1994, Parvinen e Lajunen (1994) descreveram bandas de absorção para SnS entre 271 e 316 nm e entre 418 e 451 nm usando lâmpadas de cátodo oco de elementos metálicos.

Sabe-se que átomos absorvem radiação em comprimentos de onda específicos, comumente chamados de “linhas”, e que moléculas absorvem radiação em bandas. Neste trabalho, convencionou-se chamar de “linha” também o comprimento de onda utilizado para medir a absorção molecular, visto que esse comprimento de onda é discreto, como as linhas atômicas.

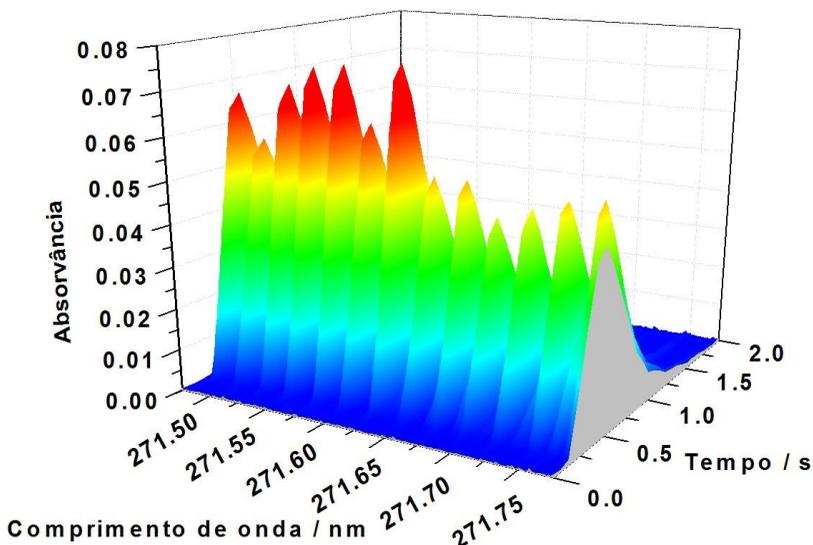
No presente trabalho, foi observado que a “linha” mais referenciada na literatura para medir a absorção da molécula de SnS em 271,578 nm coincide com fortes bandas de absorção de outras moléculas, incluindo OH, SnO e InCl. Na Figura 2 são apresentadas comparações entre os espectros moleculares destas moléculas e da molécula SnS. Os espectros das moléculas CS, OH e SnO foram obtidos a partir de espectros de referência disponíveis no software ASpect CS<sup>®</sup>, utilizado pelo espectrômetro ContraA 600.

**Figura 2.** Espectros moleculares na vizinhança da linha 271,578 nm, obtidos via software ASpect CS<sup>®</sup>. (A) Espectro molecular de SnS; (B) comparação entre os espectros moleculares de SnS (azul) e OH (vermelho); (C) comparação entre os espectros moleculares de SnS (azul) e CS (vermelho); e (D) comparação entre os espectros moleculares de SnS (azul) e SnO (vermelho).



Considerando-se que o óleo cru é uma matriz complexa, existem grandes chances de se encontrar pelo menos as moléculas CS, OH e SnO. Através dos espectros comparativos mostrados na Figura 2 pode-se observar que essas moléculas apresentam bandas de absorções na região trabalhada e máximos de absorção que coincidem com a linha 271,578 nm, podendo assim causar interferências na absorção de SnS. Desta forma, optou-se pela escolha de outra linha de absorção para realizar a análise. A linha de absorção de SnS em 271,624 nm não coincide com nenhum máximo de absorção de outras moléculas e foi a linha escolhida para este trabalho. A Figura 3 mostra o espectro de absorção molecular detectado de SnS em torno de 271,624 nm.

**Figura 3.** Espectro molecular de SnS obtido da vaporização de 500 ng de S (como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) com adição de 200  $\mu\text{g}$  de  $\text{Sn}^{2+}$  (como  $\text{SnCl}_2$ ), em torno de 271,624 nm. Foi utilizado temperatura de pirólise ( $T_{\text{pir}}$ ) de 600 °C, temperatura de vaporização ( $T_{\text{vap}}$ ) de 2000 °C e tubo de grafite recoberto com paládio.



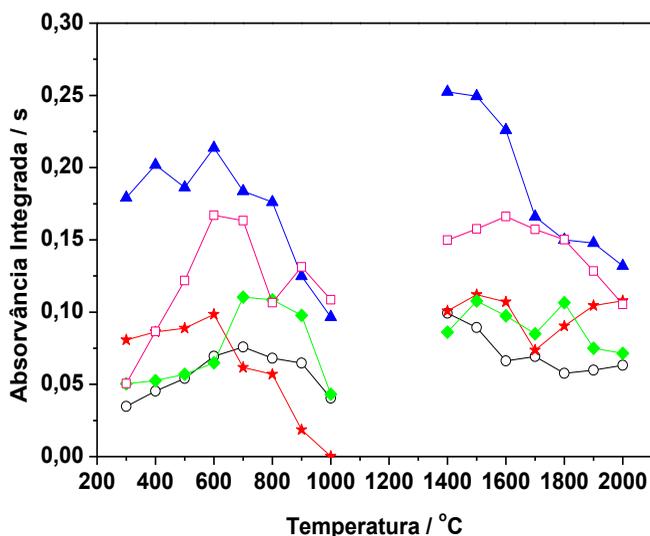
É importante ressaltar ainda que foi dada especial atenção para o espectro de absorção da molécula CS, que poderia vir a competir pelo analito, visto que a matriz do óleo cru é rica em carbono. Embora a molécula CS apresente várias bandas de absorção molecular típicas na região entre 200 e 465 nm, nenhum máximo de absorção se sobrepõe à linha analítica da molécula SnS (HUANG et al., 2006).

#### 4.2. OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO

Estudos preliminares indicaram que o uso de modificador químico permanente é necessário para determinação de enxofre em forno de grafite, pois o carbono do tubo de grafite interage com o enxofre, levando à formação de moléculas  $\text{CS}_2$  voláteis,

reduzindo a quantidade de analito (BAUMBACH; LIMBURG; EINAX, 2013). Elementos formadores de carбето (Ru e Zr) e elementos do grupo da platina (Pd e Ir) foram estudados como modificadores permanentes, pois esses têm a capacidade de impedir o contato direto entre o tubo de grafite e a amostra e também de aumentar a estabilidade da molécula de SnS nos estágios de pirólise e vaporização, como é mostrado na Figura 4. Um tubo de grafite sem recobrimento também foi estudado.

**Figura 4.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com padrão aquoso por HR-CS GF MAS para a molécula SnS (500 ng de S e 200 µg de Sn<sup>2+</sup>) a 271,624 nm. Para a otimização da temperatura de pirólise,  $T_{\text{vap}}$  foi fixada em 1600 °C, enquanto que para a otimização da temperatura de vaporização  $T_{\text{pir}}$  foi fixada em 600 °C para (▲) paládio e (★) zircônio; 700 °C para (○) rutênio, (□) sem modificador e (◆) irídio.



As temperaturas de pirólise e vaporização para cada modificador químico permanente apresentaram pequena diferença. Rutênio e Ir permitiram altas temperaturas de pirólise (cerca de 800 °C), enquanto sem modificador, Zr e Pd permitiram temperaturas de pirólise menores (cerca de 600 °C). Apesar de

permitir que uma temperatura de pirólise mais elevada fosse empregada, Ru e Ir apresentaram intensidade do sinal analítico menor que a intensidade encontrada sem modificador e com Pd. Este comportamento parece demonstrar que Ru e Ir conferem uma estabilidade excessiva à molécula SnS, levando a uma perda de sensibilidade. Zircônio também parece conferir estabilidade excessiva, embora não permita temperatura de pirólise tão elevada quanto Ru e Ir. Quando comparado aos demais modificadores químicos, Pd mostrou grande melhora na sensibilidade da etapa de vaporização da molécula SnS. É provável que a interação entre Pd e S seja intensificada e a perda de S seja minimizada na etapa de pirólise. Esse comportamento é característico deste modificador, que é bem conhecido por evitar perdas de compostos voláteis a temperaturas relativamente baixas de pirólise (BULSKA; KANDLER; HULANICKI, 1996), já tendo sido usado para amostras de óleo cru (DAMIN et al., 2005).

Quanto ao tubo sem modificador químico, esperava-se que esse apresentasse uma das menores intensidades de sinal (cerca de 20-30%) como consequência da perda de analito por competição, principalmente com as moléculas CS e CS<sub>2</sub> (BAUMBACH; LIMBURG; EINAX, 2013). No entanto, observou-se que esse apresentou a segunda maior intensidade de sinal. Uma possibilidade que pode explicar esse fato é a de que o próprio reagente formador da molécula (Sn) atue de alguma forma como modificador químico. Porém, não há nenhum indício na literatura que sustente essa hipótese. O estanho, sabidamente, não é um elemento formador de carvão, tampouco reage com carbono na fase condensada (KATSKOV; GRINSHTEIN; KRUGLIKOVA, 1980).

As curvas de vaporização foram iniciadas em 1400 °C, pois abaixo dessa temperatura o sinal transiente mostrou perfil não homogêneo, com cauda. Com respeito às temperaturas de vaporização, o comportamento de Zr, Ru, Ir, Pd e sem modificador foi muito similar, com um máximo de sensibilidade em torno de 1500 °C. Assim como ocorreu na etapa de pirólise, a sensibilidade para o Pd foi maior do que para os demais modificadores ou sem modificador. Desta forma, Pd foi selecionado como modificador químico para estudos futuros.

A maior desvantagem de utilizar paládio como modificador químico permanente é seu baixo ponto de fusão, cerca de 1550 °C, razão pela qual seja progressivamente removido do tubo de grafite, principalmente em temperaturas acima de 2000 °C (BULSKA; KANDLER; HULANICKI, 1996; WELZ; SCHLEMMER; MUDAKAVI, 1992). Para manter a integridade do modificador e aumentar o tempo de vida do tubo, foram realizados novos recobrimentos por volta do 20º ciclo e utilizada uma temperatura de limpeza de 2100 °C, que não conferiu efeito de memória.

#### 4.3. ESCOLHA DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA

Os primeiros testes de introdução do material de referência certificado NIST SRM 2722 no tubo de grafite foram realizados diretamente para que se pudesse averiguar o comportamento do mesmo sob aquecimento. Como esperado, a alta viscosidade e volatilidade da matriz fizeram com que a amostra entrasse em ebulição antes da secagem completa, espirrando e sujando as janelas de quartzo do GF. O tempo de secagem foi aumentado na tentativa de amenizar esse comportamento. Com essa medida se obteve sucesso e o CRM foi completamente seco, porém, levou 2 minutos nas etapas de secagem, o que é indesejável, pois elevaria muito o tempo de análise. Considerando-se que as amostras e CRMs de óleo cru são bem conhecidas por apresentar alta concentração de enxofre, a introdução direta de amostras se torna opcional, visto que a diluição das mesmas não prejudicaria as análises. É importante considerar também que a viscosidade das amostras reais poderia ser maior que a viscosidade do CRM, necessitando, assim, de um tempo de secagem ainda maior. Dessa forma, constatou-se que as amostras e os materiais certificados de óleo cru precisam ser preparados antes de sua introdução no tubo de grafite. Para escolher o melhor método de introdução, três possibilidades diferentes foram testadas.

O primeiro método testado foi a diluição do material certificado NIST SRM 2722 com xileno, por apresentar vantagens como menor consumo de reagentes e menor tempo de preparo. Porém, esse método não se mostrou eficiente, pois a amostra não foi completamente solubilizada, restando uma fração aderida às paredes do frasco Falcon. Outro problema encontrado foi com

relação à solubilidade do cloreto de estanho dihidratado, que é insolúvel em xileno e por isso precisou ser injetado separadamente sobre a amostra diluída, na forma de solução aquosa. Como esperado, frente a essas dificuldades, o sinal analítico encontrado para diluição com xileno se mostrou pouco intenso, muito próximo ao ruído do equipamento, o que levou aos testes com métodos subsequentes.

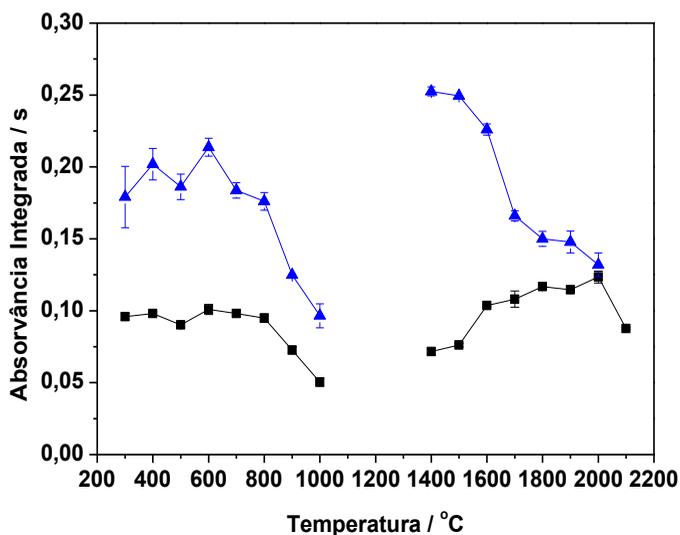
O segundo método de introdução testado foi como emulsão óleo-em-água. Neste método também houve dificuldade em introduzir o reagente formador da molécula dentro da emulsão, pois sua solubilidade em água pareceu diminuir na presença de xileno, levando a uma pequena precipitação. Mesmo com essa aparente mudança de solubilidade, os testes realizados com  $\text{Sn}^{2+}$  dentro da emulsão ainda apresentaram resultados melhores, no sentido de intensidade de sinal, do que quando  $\text{Sn}^{2+}$  foi adicionado separadamente sobre a emulsão, na forma de solução aquosa. É possível que, quando adicionado à emulsão, o estanho já inicie uma interação com o analito, que não ocorre quando o mesmo é adicionado separadamente. Outra observação relevante sobre este método foi com relação à homogeneidade da emulsão, que apresentou baixa estabilidade, separando fases em menos de 2 minutos de repouso e tornando necessária agitação manual frequente.

O terceiro método de introdução avaliado foi como microemulsão. A primeira observação feita foi que a solubilidade do  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se mostrou melhor, possivelmente por causa da presença majoritária do n-propanol, no qual aquele é solúvel. Novamente observou-se que a adição do reagente formador da molécula dentro da microemulsão apresentou sinal analítico mais intenso do que quando adicionado separadamente como solução aquosa. Sua estabilidade se manteve constante por todo o tempo de trabalho, como era esperado para uma microemulsão, não necessitando de agitação. Assim, pôde-se perceber que, em comparação com os métodos anteriores, a microemulsão apresentou algumas vantagens. A obtenção de um sinal analítico mais intenso foi a vantagem mais significativa e que levou a sua escolha como método de introdução de amostra neste trabalho.

#### 4.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO ANALITO EM PADRÃO AQUOSO E EM MICROEMULSÃO

Considerando que o comportamento térmico do analito como padrão aquoso inorgânico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pode ser diferente de seu comportamento como composto orgânico na forma de microemulsão, foi necessário comparar as curvas de pirólise e vaporização do analito nestas duas formas usando a mesma massa de enxofre, o que é mostrado na Figura 5.

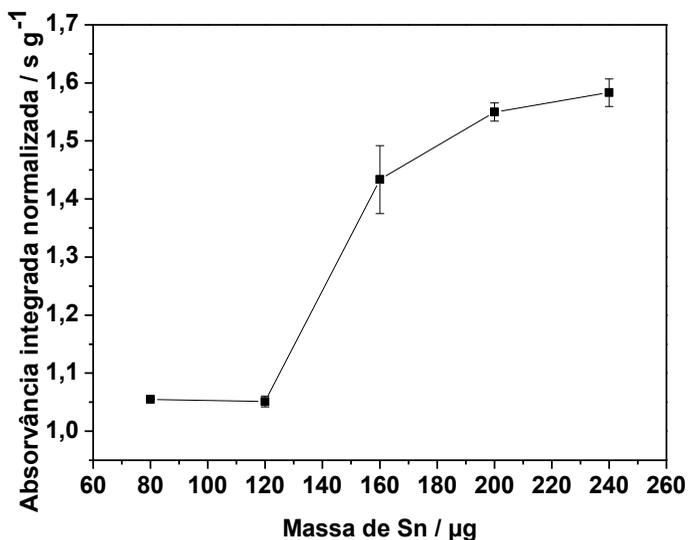
**Figura 5.** Comparação entre curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas para padrões aquosos de enxofre (500 ng de S e 200  $\mu\text{g}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ ) ( $\blacktriangle$ ) e microemulsão de SRM NIST 2722 (cerca de 500 ng de S e 200  $\mu\text{g}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ ) ( $\blacksquare$ ) por HR-CS GF MAS para a molécula de  $\text{SnS}$  a 271,624 nm, com paládio como modificador permanente. A  $T_{\text{vap}}$  para a curva de pirólise foi fixada em 1600 °C e a  $T_{\text{pir}}$  para a curva de vaporização foi fixada em 600 °C para a microemulsão e 700 °C para o padrão aquoso.



A Figura 5 mostra a comparação entre as curvas de pirólise e vaporização usando 500 ng de S como padrão aquoso ( $10 \mu\text{L}$  de solução  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e as curvas de pirólise e vaporização usando cerca de 500 ng de S como microemulsão ( $20 \mu\text{L}$  de microemulsão de NIST SRM 2722); todas em tubo de grafite recoberto com Pd. Pode ser visto que o comportamento do analito em padrão aquoso é muito similar ao seu comportamento como microemulsão na etapa de pirólise, embora exista uma diferença considerável na sensibilidade. Já na curva de vaporização é observada uma diferença significativa quando temperaturas menores que  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  são usadas. Nenhuma explicação pode ser dada no momento para esta diferença de comportamento e sensibilidade, mas uma hipótese é de que ela esteja associada aos componentes da matriz, que têm influência direta na estabilidade dos compostos de S nas amostras investigadas. Apesar disso, essa dificuldade pode ser contornada usando a temperatura de compromisso em  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando a sensibilidade encontrada usando soluções aquosas e microemulsão é muito similar.

A massa de reagente formador da molécula foi avaliada no sentido de obter a máxima concentração e sensibilidade da molécula de SnS na fase gasosa, e este efeito foi medido usando diferentes massas de  $\text{Sn}^{2+}$  adicionado dentro da microemulsão. Neste estudo, as massas de  $\text{Sn}^{2+}$  investigadas foram 80, 120, 160, 200 e  $240 \mu\text{g}$  (em  $20 \mu\text{L}$  de microemulsão com cerca de 500 ng de S), como pode ser visto na Figura 6.

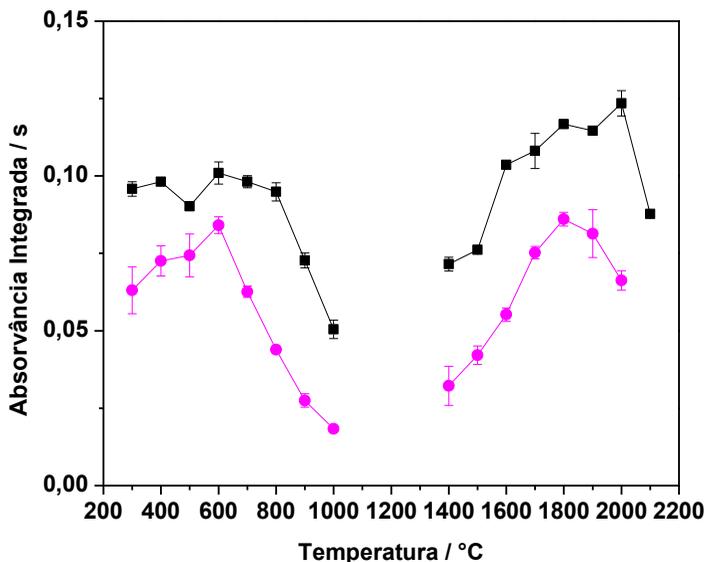
**Figura 6.** Avaliação do efeito da massa de agente formador da molécula  $\text{Sn}^{2+}$  (em 20  $\mu\text{L}$  de microemulsão com cerca de 500 ng de S) na sensibilidade da absorção da molécula de SnS na fase gasosa.



A Figura 6 mostra um considerável aumento na sensibilidade da molécula para massas acima de 120  $\mu\text{g}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ . No entanto, acima de 200  $\mu\text{g}$  de  $\text{Sn}^{2+}$  os resultados começam a se mostrar essencialmente constantes, sem aumento significativo na sensibilidade, o que indica que a condição ideal de reagente formador já foi alcançada. Assim, a massa de  $\text{Sn}^{2+}$  foi fixada em 200  $\mu\text{g}$ , fornecendo um excesso de reagente formador da molécula.

Um experimento adicional foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito do ácido nítrico sobre o comportamento do analito. Para tanto, comparou-se as curvas de pirólise e vaporização para o NIST SRM 2722 em microemulsão com e sem ácido, como mostrado na Figura 7.

**Figura 7.** Comparação entre curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) para NIST SRM 2722 como microemulsão (cerca de 0,06 g em 5 mL) com (■) e sem (●) ácido nítrico, em tubo de grafite recoberto com paládio. A  $T_{\text{vap}}$  para a curva de pirólise foi fixada em 1600 °C e a  $T_{\text{pir}}$  para a curva de vaporização foi fixada em 600 °C para as microemulsões com e sem ácido nítrico.



Na Figura 7 pode-se observar um comportamento consideravelmente diferente para o analito quando se compara as curvas de pirólise e vaporização das microemulsões com e sem ácido nítrico. Vê-se uma perda significativa de sensibilidade para a microemulsão livre de ácido, especialmente para temperaturas de pirólise acima de 600 °C. É possível que isto ocorra devido à perda dos compostos voláteis de enxofre, que o modificador permanente não consegue estabilizar. Perda que pode ocorrer antes de sua introdução no forno de grafite ou mesmo nas etapas iniciais do programa de temperatura. O ácido nítrico tem o papel de ajudar a oxidar e decompor essa fração volátil, evitando a perda de analito. Esse comportamento também já foi observado para as frações voláteis de níquel e vanádio em óleo cru (QUADROS et al., 2010).

#### 4.5. CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO

Os principais parâmetros de mérito obtidos para as linhas individuais com 3 ou 5 pixels (CP  $\pm$  1, CP  $\pm$  2) para detecção são mostrados na Tabela 3. Como esperado, a linha de absorção em 271,624 nm apresenta sensibilidade levemente menor em comparação com a linha em 271,578 nm. Porém, na avaliação de CP  $\pm$  2 alguns de seus parâmetros de mérito se mostraram melhores, como LOD e coeficiente de correlação linear (R), o que mostra que essa linha pode ser satisfatoriamente aplicada em substituição à linha mais referenciada na literatura. Essa melhora nos parâmetros de mérito com relação à sensibilidade para CP  $\pm$  2 se deve provavelmente ao maior número de pixels utilizados para integração do sinal analítico. No entanto, é provável que houvesse uma queda nessa melhora de sensibilidade caso se continuasse a aumentar esse número de pixels, pois aumentaria também a integração do ruído.

**Tabela 3.** Inclinação da reta (S), coeficiente de correlação linear (R), massa característica ( $m_0$ ) e limites de detecção (LOD) para enxofre usando diferentes linhas e diferentes números de pixels.

Comprimento de onda (nm)	S (s ng <sup>-1</sup> )	R	$m_0$ (ng)	LOD	
				Absoluto (ng)	Relativo <sup>a</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )
3 pixels (CP $\pm$ 1)					
271,578 nm	3,2x10 <sup>-4</sup>	0,993	14	8	0,1
271,624 nm	1,7x10 <sup>-4</sup>	0,993	26	11	0,2
5 pixels (CP $\pm$ 2)					
271,578 nm	3,9x10 <sup>-4</sup>	0,997	11	7	0,1
271,624 nm	3,3x10 <sup>-4</sup>	0,998	13	6	0,1

<sup>a</sup> Calculado para 0,06 g de amostra.

A curva de calibração usando padrões aquosos se mostrou linear dentro de uma faixa relativamente grande, de 15 a 1000 ng

S. O LOD absoluto foi calculado como  $3\sigma/S$ , onde  $\sigma$  é o desvio padrão de 10 medidas do branco, que nesse caso foi a solução de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ . A solução de  $\text{Sn}^{2+}$  e o branco da microemulsão (todos os reagentes exceto o óleo cru) foram comparados e apresentaram sinal analítico essencialmente igual.

Os principais parâmetros de mérito obtidos neste trabalho para a molécula SnS são comparáveis aos parâmetros de mérito encontrados na literatura para a molécula CS em matrizes similares, mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros de mérito publicados na literatura para comparação com os parâmetros calculados neste trabalho.

Molécula	Matriz	LOD absoluto	LOD relativo	$m_0$	Ref.
CS (258,056 nm)	Produtos de petróleo	14 ng	-	12 ng	(KOWALEWSKA, 2011)
	Diesel	3,6 ng	1,4 mg $\text{kg}^{-1}$	17 ng	(HUBER et al., 2015)
	Diesel (emulsão)	2,4 mg $\text{kg}^{-1}$	0,12 g $\text{kg}^{-1}$	-	(NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014)
	Diesel (direto)	7,2 ng	3 mg $\text{kg}^{-1}$	-	(NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014)
SnS (271,578 nm)	Água	0,16 ng	-	-	(BAUMBACH; LIMBURG; EINAX, 2013)

	Carvão	10 ng	-	-	(BAUMBACH; EINAX, 2014)
SnS  (271,624 nm)	Óleo cru	5 ng	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	13,3 ng	Este trabalho.

O LOD obtido é duas vezes e meia menor que o reportado por Kowalewska (2011) e o valor calculado de  $m_0$  é levemente maior que o obtido pela mesma autora. Comparando aos valores encontrados por Huber et al., (2015), o LOD obtido é cerca de uma vez e meia maior; no entanto, a  $m_0$  obtida é menor. O LOD obtido foi comparado também aos valores reportados por Nakadi, Soares e Veiga (2014), e se mostrou mais de uma ordem de magnitude melhor do que para ambos os métodos de preparo de amostras usados por esses autores.

É possível comparar ainda o LOD absoluto calculado neste trabalho com os LOD fornecidos para amostras de água (BAUMBACH; LIMBURG; EINAX; 2013) e carvão (BAUMBACH; EINAX; 2014), utilizando a linha mais sensível da molécula SnS. A comparação indica uma concordância entre os valores, confirmando a viabilidade da utilização de uma linha diferente para a análise. Por seus parâmetros de mérito se mostrarem tão similares e até melhores quanto aos encontrados na literatura, fica claro que a molécula SnS fornece um novo caminho para determinação de enxofre em matrizes complexas.

#### 4.6. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM ÓLEO CRU POR HR-CS GF MAS

A exatidão do método proposto foi verificada através da quantificação em dois CRMs de óleo cru. As concentrações de S determinadas por HR-CS GF MAS são mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados obtidos para a determinação de enxofre em materiais de referência certificados. Os valores representam a média de 5 medidas  $\pm$  desvio padrão (SD).

CRM	Valor certificado (%)	Valor encontrado (%)
NIST SRM 2721	1,5832 $\pm$ 0,0044	1,58 $\pm$ 0,10
NIST SRM 2722	0,21037 $\pm$ 0,00084	0,22 $\pm$ 0,02

Nenhuma diferença significativa (teste-t de Student,  $p > 0,05$ ) foi observada entre os valores encontrados e certificados. Os resultados obtidos para os dois CRMs confirmaram que o método proposto usando HR-CS GF MAS, microemulsões e calibração com soluções de padrões aquosos fornece resultados de boa exatidão, permitindo sua aplicação para determinação de enxofre em óleo cru.

Os resultados da determinação indireta de enxofre via molécula SnS em quatro amostras de óleo cru, duas do Brasil (AA e AB) e duas da Venezuela (CM e LP), usando o procedimento descrito na Seção 3.4, são mostrados na Tabela 6. Apesar do pequeno número de amostras investigadas, ainda é possível tirar algumas conclusões. Os resultados apresentam concordância entre as amostras de mesma origem, pois essas apresentaram teor de enxofre muito similar. Também se pode observar que o óleo cru da Venezuela tem um teor de enxofre significativamente mais elevado que o óleo cru brasileiro, fato que já está bem estabelecido na literatura.

**Tabela 6.** Determinação de enxofre em quatro amostras de óleo cru como microemulsão por HR-CS GF MAS. A incerteza é baseada em um nível de confiança de 95% ( $n = 5$ ).

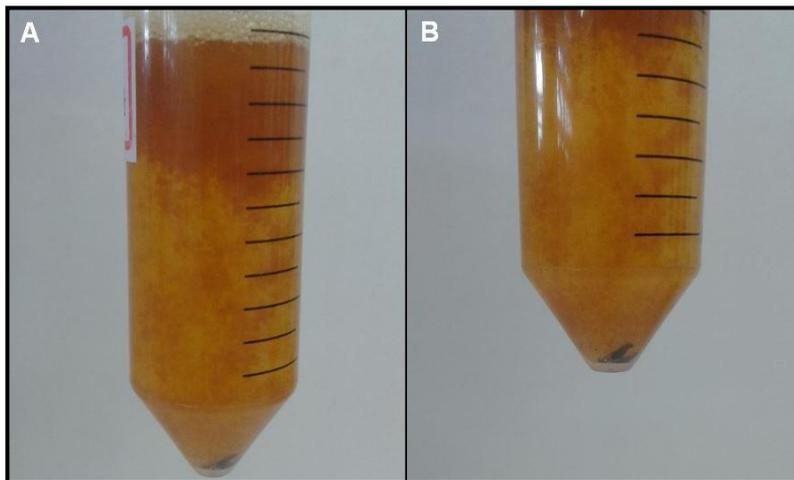
Amostra	Concentração de enxofre ( $\text{mg g}^{-1}$ )
AA	3,67 $\pm$ 0,02
AB	3,41 $\pm$ 0,05
CM	13,76 $\pm$ 0,04
LP	14,33 $\pm$ 0,06

As quatro amostras e os dois CRMs foram ainda submetidos a uma digestão ácida assistida por microondas no intuito de efetuar uma comparação com o método de introdução de amostras. Foram testadas uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico e também duas proporções diferentes entre ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, porém nenhuma se mostrou eficiente. A quantificação nos CRMs digeridos apresentou concentração de enxofre consideravelmente abaixo dos valores certificados. A quantificação nas amostras digeridas apresentou o mesmo comportamento, quando comparada aos valores obtidos para amostras na forma de microemulsão.

O teor de enxofre abaixo do esperado nas amostras e CRMs digeridos parece indicar perda de analito no processo. No entanto, é válido ressaltar que as digestões foram realizadas em sistema fechado, com a utilização de frascos vedados que servem para reduzir os riscos de perda. Também foi adotado um procedimento de resfriamento dos frascos em banho de gelo antes da abertura dos mesmos, para evitar a perda de analito no estado gasoso.

A análise visual das amostras e CRMs digeridos levanta a hipótese de que o teor de enxofre abaixo do esperado possa ser resultado de uma digestão incompleta. A Figura 8 mostra uma digestão realizada com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a amostra CM. Pode-se observar que a amostra digerida apresentou uma espécie de divisão de fases após a diluição em frasco Falcon, com um pouco de resíduo de aparência sólida no fundo do mesmo.

**Figura 8.** Digestão assistida por microondas realizadas com adição de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  + 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para 0,2 g de amostra CM: (A) aparente divisão de fases na amostra digerida após diluição e (B) resíduo de aparência sólida no fundo do frasco.



A presença de resíduo sólido após a digestão não implica necessariamente que o analito não tenha sido totalmente extraído. No entanto, como os resultados mostram teor de enxofre abaixo do esperado, é quase certo que a digestão incompleta não tenha convertido totalmente o analito.

Para melhorar a eficiência da digestão, a proporção entre ácido nítrico e peróxido de hidrogênio foi alterada. Como o peróxido é um agente oxidante mais forte que o ácido nítrico, aumentou-se a quantidade desse último com a intenção de oxidar melhor a amostra orgânica. Porém, esse aumento de proporção não apresentou diferença significativa, assim como a utilização de HCl em substituição ao peróxido.

Considerando-se que as digestões realizadas não se mostraram eficientes, elas não puderam ser utilizadas para comparação com o método de introdução de amostras utilizado neste trabalho. Neste sentido, sem método de comparação e com a exatidão da metodologia proposta já confirmada, não se encontrou vantagens em realizar a determinação de enxofre em um número maior de amostras na forma de microemulsão.



## 5. CONCLUSÃO

A utilização da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua mostrou-se eficiente na determinação de enxofre em óleo cru, através da molécula de SnS gerada em forno de grafite. Para tal, necessitou-se utilizar paládio como modificador permanente. Esse procedimento se baseou no preparo das amostras de óleo cru como microemulsão, o que possibilitou a calibração com soluções de padrões aquosos, tornando mais simples o processo. A presença de ácido nítrico nas microemulsões foi avaliada e constatou-se que sua adição é necessária para decompor a fração volátil de enxofre em óleo cru e evitar perda de analito.

Os parâmetros de mérito demonstraram a viabilidade do método proposto para determinação de enxofre usando microemulsões, podendo ser utilizado satisfatoriamente para análises de amostras de óleo cru. Dessa forma, a molécula SnS mostra-se uma nova maneira de quantificar enxofre em amostras complexas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, M J; KIRKBRIGHT, G F. **Canadian Journal of Spectroscopy**, v. 21, n. 5, 127-133, 1976.

AL-ZAHRANI, I; BASHEER, C; HTUN, T. Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel. **Journal Of Chromatography A**, v. 1330, p.97-102, 2014.

AMAIS, R S et al. Determination of trace sulfur in biodiesel and diesel standard reference materials by isotope dilution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 806, p.91-96, 2014.

AMORIM, F A C et al. Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p.1566-1570, 2007.

ANDERSON, J O.; THUNDIYIL, J G.; STOLBACH, A. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. **Journal Of Medical Toxicology**, v. 8, n. 2, p.166-175, 2011.

ANDERSON, J W. Sulfur metabolism in plants. In: MIFLIN, B J; LEA, Pj. **The biochemistry of plants**. Nova York: Academic Press Inc, 1990. p. 327-381.

BAUMBACH, G; EINAX, J W. Determination of sulfur in coal by solid sampling graphite furnace high-resolution molecular absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 117, p.89-93, 2014.

BAUMBACH, G; LIMBURG, T; EINAX, J W. Quantitative determination of sulfur by high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p.295-299, 2013.

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.

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. **Microchemical Journal**, v. 109, p.134-138, 2013.

BECKER-ROSS, H. et al. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 355, n. 3-4, p.300-303, 1996.

BULSKA, E; KANDLER, W; HULANICKI, A. Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 9-10, p.1263-1270, 1996.

BURGUERA, J L; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 96, p.11-20, 2012.

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

DAMIN, I C F et al. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 12, p.1332-1336, 2005.

DARJAA, T et al. Determination of sulfur in metal sulfides by bromine water-CCl<sub>4</sub> oxidative dissolution and modified EDTA titration. **Fresenius' Journal Of Analytical Chemistry**, v. 361, n. 5, p.442-444, 1998.

DITTRICH, K et al. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace.

**Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 39, n. 2-3, p.349-363, 1984.

DITTRICH, K; VORBERG, B. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette. **Analytica Chimica Acta**, v. 152, p.149-161, 1983.

FERREIRA, H S et al. Determination of sulfur in biological samples using high-resolution molecular absorption spectrometry in a graphite furnace with direct solid sampling. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p.1039-1045, 2010.

GUNDUZ, S; AKMAN, S. 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.

HARAGUCHI, H; FUWA, K. Atomic and molecular absorption spectra of indium in air-acetylene flame. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 30, n. 12, p.535-545, dez. 1975.

HEITMANN, U et al. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p.1314-1320, 2006.

HEITMANN, U et al. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 11, p.1222-1230, 2007.

HEITMANN, U et al. 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. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 9-10, p.1095-1105, 1996.

HUANG, M D et al. 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: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 2, p.181-188, 2006.

HUANG, M D et al. 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, n. 1, p.361-367, 2007.

HUANG, M D et al. Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air-acetylene flame. **Anal Bioanal Chem**, v. 382, n. 8, p.1877-1881, 2005.

HUBER, C S et al. Investigation of chemical modifiers for sulfur determination in diesel fuel samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using direct analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 108, p.68-74, 2015.

HUMAN, H G C; ZEEGERS, P J Th. Molecular fluorescence of CaOH, SrOH and BaCl in flames. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 30, n. 6-7, p.203-209, 1975.

HUXTABLE, R J. **Biochemistry of sulfur**. Nova York: Plenum Press, 1986. 445p.

KATSKOV, D A; GRINSHTEIN, I L; KRUGLIKOVA, L P. Vaporization of In, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, and Te from a graphite surface by atomic-absorption analysis. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 33, n. 5, p.1175-1181, 1980.

KIRKBRIGHT, G F. Some studies in flame AA and high frequency plasma emission spectrometry at wavelengths less than 200 nm, II CS. In: CONFE FLAME SPECTROSC. 1973, Zvikov.

KOMARNISKY, L A; BASU, T K. Biological and toxicological considerations of dietary sulfur. In: PREEDY, V R; WATSON, R

R. **Reviews in Food and Nutrition Toxicity**: Volume 4. Boca Raton: Crc Press, 2005. p. 85-104.

KOMARNISKY, L A; CHRISTOPHERSON, R J; BASU, T K. Sulfur: its clinical and toxicologic aspects. **Nutrition**, v. 19, n. 1, p.54-61, 2003.

KOWALEWSKA, Z. Feasibility of high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame and furnace for sulphur determination in petroleum products. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 7, p.546-556, 2011.

KOWALEWSKA, Z; LASKOWSKA, H. Comparison and Critical Evaluation of Analytical Performance of Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence and Ultraviolet Fluorescence for Sulfur Determination in Modern Automotive Fuels, Biofuels, and Biocomponents. **Energy & Fuels**, v. 26, p.6843-6853, 2012.

MELLO, P A et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p.15-36, 2012.

MIOR, R et al. Determination of sulfur in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the CS molecule in a graphite furnace. **Talanta**, v. 106, p.368-374, 2013.

NAKADI, F V; ROSA, L R; VEIGA, M A M S. Determination of sulfur in coal and ash slurry by high-resolution continuum source electrothermal molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 88, p.80-84, 2013.

NAKADI, F V; SOARES, A L C; VEIGA, M A M S. 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.

NEVES, C A R; LIMA, T M. **Sumário Mineral 2014**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2014. 143 p.

PADMA, D K. A gravimetric procedure for the determination of wet precipitated sulphur, dissolved sulphur, soluble sulphides and hydrogen sulphide. **Talanta**, v. 33, n. 6, p.550-552, 1986.

PARVINEN, P; LAJUNEN, L H J. Determination of sulphur by tin, aluminium and indium monosulphide molecular absorption spectrometry using sharp line irradiation sources. **Analytica Chimica Acta**, v. 295, n. 1-2, p.205-210, 1994.

PARVINEN, P; LAJUNEN, L H J; WIECZOREK-CIUROWA, K. The measurement of the SO<sub>2</sub> molecular absorption in the graphite furnace for the possible determination of sulfur. **Spectroscopy Letters**, v. 27, n. 5, p.727-739, 1994.

QUADROS, D P et al. Evaluation of Brazilian and Venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5907-5911, 2010.

RESANO, M; FLÓREZ, M R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 3, p.401-412, 2012.

RESANO, M; MARAMENDÍA; BELARRA, M A.. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 12, p.2229-2250, 2014.

SELLEY, R C. **Elements of Petroleum Geology**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1997. 470 p.

SLAVIN, W; MANNING, D C; CARNICK, G R. The stabilized temperature platform furnace,. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, p.137-145, 1981.

SPEIGHT, J G. **Handbook of Petroleum Analysis**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 512 p.

SPEIGHT, J G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Nova York: Taylor & Francis, 2014. 953 p.

TITTARELLI, P; LAVORATO, G. Determination of sulphur in fuel oils by absorption spectrometry of electrothermally generated carbon sulphide molecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 201, p.59-65, 1987.

TSALEV, D L et al. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 5, p.473-490, 2000.

VIRGILIO, A et al. Determination of Total Sulfur in Agricultural Samples by High-Resolution Continuum Source Flame Molecular Absorption Spectrometry. **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, n. 6, p.2197-2201, 2011.

WELZ, B et al. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p.799-821, 2014.

WELZ, B 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.

WELZ, B et al. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p.873-883, 2007.

WELZ, B et al. **High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-vch, 2005. 308 p.

WELZ, B; SCHLEMMER, G; MUDAKAVI, J R. Palladium nitrate?magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 3. Determination of mercury in environmental standard reference materials. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, n. 3, p.499-503, 1992.

WELZ, B; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-vch, 1999. 965 p.

WELZ, et al. High-Resolution Continuum Source Atomic and Molecular Absorption Spectrometry—A Review.**Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 5, p.327-354, 2010.

ZAMBRZYCKA, E; GODLEWSKA-ŻYŹKIEWICZ, B. Determination of sulfur in food by high resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 101, p.234-239, 2014.