

Augusto Alves Vieira

**ESTUDO DE NOVAS COMBINAÇÕES DE MODIFICADORES
QUÍMICOS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE POSSÍVEIS
MECANISMOS PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR
HR-CS GF MAS**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carazek

In memoriam Prof. Dr. Bernhard Welz

Florianópolis – SC

2019

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

Vieira, Augusto
ESTUDO DE NOVAS COMBINAÇÕES DE MODIFICADORES
QUÍMICOS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE POSSÍVEIS
MECANISMOS PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR HR-CS
GF MAS / Augusto Vieira ; orientador, Eduardo
Carasek, 2019.
95 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Absorção molecular. 3. monossulfeto
de carbono. 4. modificadores químicos. 5. sólidos. I.
Carasek, Eduardo. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Titulo.

Augusto Alves Vieira

**ESTUDO DE NOVAS COMBINAÇÕES DE MODIFICADORES
QUÍMICOS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE POSSÍVEIS
MECANISMOS PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR
HR-CS GF MAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor e
aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em
Química

Florianópolis, 8 de abril de 2018

Prof., Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Eduardo Carasek
(Orientador - Presidente)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte
Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Bruno Meira Soares
Universidade Federal do Rio Grande

Prof. Dr. Daniel Lazaro G. Borges
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado as pessoas
que me ajudaram a chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina pela possibilidade de execução deste trabalho. Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico** pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. **Bernhard Welz** e ao Prof. Dr. **Eduardo Carazek** pela confiança cedida a minha pessoa para realização deste trabalho e pelos ensinamentos ao longo dessa jornada.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andr Duarte**, Prof. Dr. **Bruno Meira Soares**, Prof. Dr. **Daniel L. G. Borges** e a Prof. Dra. **Tatiane de A. Maranhão** pelas sugestões que aperfeiçoaram este trabalho

A todos os colegas do **Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica** pelo convívio e ensinamentos.

Aos meus pais, **Marcelo Fernandez Vieira** e **Rosana Pinheiro Alves**, por me apoiarem e por terem me ensinados os valores básicos que fazem de mim o profissional que sou hoje.

Aos amigos que o doutorado me deu, **Gabriela Mafra**, **Josias Merib** e **Daniel Spudeit**, que tornaram os dias mais divertidos, proporcionaram bons “papos”, tanto no cafezinho como nos churrascos de final de semana e embora a distância tenha aumentado levarei essas amizades para a vida.

Ao **Éderson Rodrigues Pereira**, por todos os ensinamentos, conselhos, revisões de trabalhos, orientação (no doutorado e na vida), por ser um exemplo de profissional, por me inspirar a sempre melhorar, pelas discussões que enriqueceram meu conhecimento e por muito mais. Simplesmente faltaria espaço para agradecer esse irmão que a vida me deu, só posso dizer que é um enorme prazer ter um amigo assim.

Por fim, gostaria de agradecer aos amigos que não foram citados aqui, mas que certamente fazem parte disto, seja no momento de descontração ou na hora de escutar os problemas, sou muito grato a amizade de todos.

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um método que propõe o uso de uma nova combinação de modificadores químicos (Zr, Pd e Ca) para a estabilização de diferentes espécies de enxofre, em diferentes tipos de amostras (sólidas e líquidas), para monitoramento da molécula diatômica de monossulfeto de carbono (CS, 258,056 nm) por espectrometria de absorção molecular de alta resolução (HR MAS). As otimizações das temperaturas de pirólise e vaporização, assim como a avaliação de diferentes combinações de modificadores químicos na estabilidade térmica da molécula de CS para as amostras líquidas foram conduzidas utilizando três padrões de enxofre, sendo eles, sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína além de uma solução contendo a mistura dos três (1:1:1). Para as amostras sólidas, o processo de otimização foi feito com uma solução contendo a mistura dos padrões supracitados e do material de referência certificado NIST 8415 (ovo liofilizado).

Para as amostras líquidas, foi obtida uma faixa linear de trabalho de 0,02 a 2 $\mu\text{g S}$ (2 a 200 $\text{mg L}^{-1} \text{ S}$, 10 μL de injeção) e um coeficiente de correlação linear maior que 0,996. Neste caso, o LOD e LOQ foram 6 e 20 ng S (0,6 e 2 $\text{mg L}^{-1} \text{ S}$), respectivamente, com uma precisão de 0,5 a 7%. Para as amostras sólidas foi obtida uma faixa linear de 0,033 a 4 $\mu\text{g S}$ e um coeficiente de correlação linear de 0,9959. O LOD e o LOQ foram de 0,010 μg e 0,033 $\mu\text{g S}$, respectivamente. Em ambos os casos, a massa característica foi de 11 ng S e os valores de concordância para os materiais de referência $\geq 93\%$. Através desta combinação de modificadores, foi possível alcançar as mesmas temperaturas de pirólise e vaporização para diferentes espécies de enxofre, apresentando ligações iônicas, insaturadas e saturadas, independente da amostra, podendo assim ser estabelecido uma condição ótima para determinação de enxofre via HR-CS MAS.

Em um segundo momento, foi conduzido um estudo para avaliar quais são os fatores que influenciam na formação da molécula de CS no interior do tubo de grafite na tentativa de desvendar os mecanismos de formação da mesma. Neste estudo, novamente foi utilizado o comprimento de onda 258,056 nm para monitoramento da molécula de CS. Para isto, um padrão de sulfato de amônio foi utilizado como fonte de enxofre.

Ainda, Pd foi utilizado como modificador químico em solução enquanto que, Zr foi utilizado como modificador químico permanente. É importante ressaltar que dois tipos de plataformas foram utilizadas nesta etapa, uma consiste em uma plataforma de grafite enquanto que a outra de tântalo.

Através deste estudo, foi possível especular as condições necessárias para que a molécula de CS se forme dentro do tubo de grafite de forma quantitativa. Cabe destacar que mais estudos são necessários para resultados concretos. Entretanto, este estudo é uma iniciativa de compreender os mecanismos de formação de moléculas que ocorrem no interior do tubo de grafite.

Palavras Chaves: Absorção molecular, monossulfeto de carbono, modificadores químicos, sólidos

ABSTRACT

The present work describes the method development which proposes the use of a new combination of chemical modifiers (Zr, Pd and Ca) for the stabilization of different sulfur species, in different kinds of samples (solid and liquid), in the monitoring of the diatomic molecule carbon monosulfide (CS, 258.056 nm) by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS). Pyrolysis and vaporization temperatures, as well as the evaluation of different combinations of chemical modifiers in the behavior of the CS molecule thermal stability, were optimized using three sulfur standards, being them, ammonium sulfate, thiourea, and L-cysteine, and a mixed solution (1:1:1) of these samples. For solid samples, the optimization process was conducted using the mix solution and the certified reference material NIST 8415 (whole egg).

For liquid samples, a linear working range of 0.02 μg to 2.0 μg of S (2 to 200 mg L^{-1} S) and a linear correlation coefficient higher than 0.996 were obtained. In this case, the LOD and LOQ were 6 ng and 20 ng (0.6 and 2 mg L^{-1}), respectively, with a precision of 0.5 to 7%. For solid samples, a linear working range of 0.033 to 4.0 μg of S and a linear correlation coefficient higher than 0.9959 were obtained. LOD and LOQ were 0.01 μg and 0.03 μg of S, respectively. In both cases the characteristic mass was 11 ng of S and the agreement with reference values was higher than 93%. Through this combination of chemical modifiers it was possible to achieve the same temperatures of pyrolysis and vaporization for different sulfur species, with ionic, saturated and unsaturated bonds, regardless of the sample type and thus established a better condition for sulfur determination via HR MAS.

In a second moment, a study was conducted to evaluate which factors influence the formation of the CS molecule inside the graphite tube to unravel its mechanisms of formation. In this study, the CS molecule was again monitored with wavelength 258.056 nm. For this, an ammonium sulfate standard was used as a source of sulfur. Furthermore, Pd was used as a chemical modifier in solution whereas, Zr was used as a permanent chemical modifier. It is important to point out that two types

of platforms were used in this stage. The first platform consists of a graphite platform while the second platform consists of tantalum.

Through this study, it was possible to speculate the necessary conditions for the CS molecule to form within the graphite tube quantitatively. It should be noted that more studies are needed for concrete results. However, this study is an initiative to understand the mechanisms of formation of molecules that occur in the interior of the graphite tube.

Key words: Molecular absorption, carbonmonosulfide, chemical modifiers, solid

Lista de Figuras

- Figura 1 – Sistema para introdução de amostras utilizando a técnica de SS. Sistema automatizado (A) e sistema manual (B)..... 34
- Figura 2 – Espectro de absorvância em função do tempo e comprimento de onda (A) e espectro em função do tempo (B) para a molécula de CS na vizinhança de 258,056 nm. Condições: 1,5 µg de S como sulfato (15 µL de uma solução 100 mg L⁻¹ de S) (A), 0,2 mg de NIST 8415 (1 µg de S) (B), em uma plataforma recoberta com 400 µg de Zr como modificador permanente e adição de 10 µg de Ca e 20 µg de Pd sobre a amostra... 47
- Figura 3 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS utilizando 15 µL de um padrão em solução de sulfato de amônio (100 mg L⁻¹ S) e com a plataforma sem recobrimento. Para a otimização da temperatura de pirólise (T_{pir}), a temperatura de vaporização (T_{vap}) foi fixada em 2200 °C, enquanto que, para otimização da T_{vap} a T_{pir} foi fixada em 1000 °C. 48
- Figura 4 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 µL de padrões em solução (100 mg L⁻¹ de S) de sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲) e Zr como modificador permanente. Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi 2200 °C, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi 600 °C para sulfato de amônio, 300 °C para tiouréia e 300 °C para L-cisteína. 50
- Figura 5 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 µL de padrões em solução (100 mg L⁻¹ de S) de sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲), Zr como modificador permanente e 10 µL de Pd 10 g L⁻¹. Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi 2200 °C, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi 900 °C para sulfato de amônio, 500 °C para tiouréia e 500 °C para L-cisteína. 52
- Figura 6 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 µL de padrões em solução (100 mg L⁻¹ de S) de

sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲), Zr como modificador permanente, 10 µL de Pd 10 g L⁻¹ e 10 µL de uma solução de ácido cítrico 1% (m/v). Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi 2200 °C, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi 400 °C para sulfato de amônio, 800 °C para tiouréia e 700 °C para L-cisteína..... 54

Figura 7 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 µL de padrões em solução (100 mg L⁻¹ de S) de sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲), Zr como modificador permanente, 10 µL de Pd, 10 g L⁻¹ e 10 µL de Ca 1 g L⁻¹, respectivamente. Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi 2200 °C, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi 600 °C para sulfato de amônio, tiouréia e para L-cisteína. 56

Figura 8 – Comparação da absorvância em função do tempo para a molécula de CS obtida pela vaporização de 1,5 ng de S (15 µL de uma solução 100 mg L⁻¹ como tiouréia), com 10 µg de Ca (10 µL de uma solução 1 g L⁻¹ Ca), 20 µg de Pd (2 µL de uma solução 10 g L⁻¹ Pd) e Zr como recobrimento permanente para T_{pir} de 600 °C (A), 700 °C (B), 800 °C (C) e 900 °C (D). 58

Figura 9 – Sinal analítico para a molécula de CS utilizando 1,5 µg de S (15 µL de uma solução 100 mg L⁻¹) como sulfato, tiouréia e L-cisteína comparado com a soma das três espécies (0,5 µg de S do sulfato + 0,5 µg de S da tiouréia e 0,5 µg de S da L-cisteína). Condições: plataforma recoberta com 400 µg Zr (10 injeções de 40 µL contendo 40 µg); 10 µg Ca (10 µL de uma solução 1 g L⁻¹ Ca) e 20 µg Pd (2 µL de uma solução 10 g L⁻¹) adicionada sobre a amostra. A T_{pir} e de T_{vap} foram 600 °C e 2300 °C, respectivamente. 59

Figura 10 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS utilizando 10 µL de água de mangue, Zr como modificador permanente, 2 µL de Pd 10 g L⁻¹ e 10 µL of Ca 1 g L⁻¹. Para a otimização da T_{pir}, a T_{vap} foi 2300 °C, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi de 600 °C..... 61

Figura 11 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS utilizando análise direta de sólidos (aproximadamente

0,3 mg de NIST 8415) e Zr (■) como modificador permanente, ou Zr + Pd (●), ou Zr + Pd + Ca (▲). Na otimização da T_{pir} , a T_{vap} foi fixada em 2300 °C e na otimização da T_{vap} , a T_{pir} foi fixada em 400 °C. 62

Figura 12 – Absorvância em função do tempo para a molécula de CS obtida através da vaporização de aproximadamente 0,3 mg de NIST 8415 com 400 mg de Zr como modificador químico permanente e 100 µg de Pd (10 µL de uma solução 10 g L⁻¹) como modificador químico para T_{pir} 400 °C e T_{vap} 2300 °C. 64

Figura 13 – Curvas de calibração utilizando padrões em solução (sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína (1:1:1)) e utilizando material de referência certificado (NIST 8415 (ovo liofilizado)). 67

Figura 14 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de grafite sem a presença de modificador. 78

Figura 15 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta sem a presença de modificador. 79

Figura 16 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de grafite na presença de Pd como modificador químico. 81

Figura 17 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap}

de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta com a adição de Pd como modificador químico. 82

Figura 18 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta com o uso de Pd como modificador químico, separado da amostra (na parede de tubo)..... 84

Figura 19 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta em um tubo recoberto com Zr e o uso de Pd como modificador químico adicionado separadamente do padrão. 85

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Programa de decomposição assistida por micro-ondas das amostras	42
Tabela 2 – Programa de temperatura para a determinação de S <i>via</i> CS utilizando HR-CS GF MAS; a vazão de argônio foi mantida em 2,0 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de vaporização.	43
Tabela 3 – Programa de temperatura utilizado para a deposição de Zr; a vazão de argônio será mantida em 2,0 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização.	45
Tabela 4 – Avaliação da influência do volume de Ca (1 g L ⁻¹) e Pd (10 g L ⁻¹) na formação da molécula de CS.	65
Tabela 5 – Comparação de diferentes métodos para determinação de S utilizando HR-CS GF MAS.....	68
Tabela 6 – Determinação de S utilizando HR-CS GF MAS <i>via</i> CS em diferentes amostras em comparação com um procedimento de decomposição. Os valores representam a média de cinco medidas ± o desvio padrão (SD).	70
Tabela 7 – Resultados encontrados para determinação de S via monitoramento da molécula de CS utilizando análise direta de sólidos para diferentes amostras e CRMs. Os valores estão representados pela média de cinco medidas ± o desvio padrão (SD)	71
Tabela 8 – Programa de temperatura utilizado para o estudo dos fatores que influenciam na formação da molécula de CS; a vazão de argônio será mantida em 2,0 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização.	76

Lista de Abreviaturas

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês, *atomic absorption spectrometry*

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CRM – Material de Referência Certificado, do inglês, *certified reference material*

EPA – Agência de Proteção Ambiental, do inglês, *Environmental Protection Agency*

EU – União Europeia, do inglês, *European Union*

GF – Forno de Grafite, do inglês, *graphite furnace*

HR AAS – Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução, do inglês, *High resolution atomic absorption spectrometry*

HR GF MAS – Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução e Vaporização em Forno de Grafite, do inglês, *high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry*

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LOD – Limite de Detecção, do inglês, *limit of detection*

LOQ – Limite de Quantificação, do inglês, *limit of quantification*

LS – Fonte de Linhas, do inglês, *line source*

m₀ – Massa característica

MAS – Espectrometria de Absorção Molecular, do inglês, *molecular absorption spectrometry*

ppt – Parte por trilhão

PVSA – Absorvância selecionada do volume de pico, do inglês, *peak volume selected absorbance*

SS – Análise Direta de Sólidos, do inglês, *solid sampling*

T_{pir} – Temperatura de pirólise

T_{vap} – Temperatura de vaporização

UV-Vis – Ultravioleta Visível

RSD – Desvio Padrão Relativo, do inglês, *relative standard deviation*

SD – Desvio Padrão, do inglês, *standard deviation*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE ABREVIATURAS	21
1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. ENXOFRE	27
2.2. TÉCNICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE ENXOFRE	28
2.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	29
2.4. ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS SÓLIDAS.....	32
2.5. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	35
3. OBJETIVOS.....	39
3.1. OBJETIVO GERAL	39
3.1.1. <i>Objetivos específicos</i>	39
PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE VIA HR-CS GF MAS: UMA NOVA PROPOSTA DE MODIFICADORES QUÍMICOS	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. INSTRUMENTAÇÃO	41
4.2. REAGENTES, AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA	43
4.3. PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE S VIA HR-CS GF MAS EM AMOSTRAS LÍQUIDAS E SÓLIDAS	44
4.4. PARÂMETROS DE MÉRITO	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR	46
5.2. CURVAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO	47
5.2.1. <i>Otimizações das temperaturas de pirólise e vaporização para as amostras líquidas</i>	48

5.2.2.	<i>Otimizações das temperaturas de pirólise e vaporização para as amostras sólidas</i>	61
5.3.	CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO	65
5.3.1.	<i>Amostras líquidas</i>	65
5.3.2.	<i>Amostras sólidas</i>	66
5.4.	DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM DIFERENTES AMOSTRAS	69
6.	CONCLUSÃO PARTE 1	73
	PARTE 2 – AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE CS NO INTERIOR DO TUBO DE GRAFITE	75
7.	MATERIAIS E MÉTODOS	75
7.1.	PROCEDIMENTO PARA AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE CS NO TUBO DE GRAFITE	75
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
8.1.	FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE CS SEM O USO DE MODIFICADORES	77
8.1.1.	<i>Plataforma de grafite</i>	77
8.1.2.	<i>Plataforma de Ta</i>	78
8.2.	FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE CS COM USO DE Pd COMO MODIFICADOR QUÍMICO 80	
8.2.1.	<i>Plataforma de grafite</i>	80
8.2.2.	<i>Plataforma de Ta</i>	81
8.3.	FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE CS COM MODIFICADOR QUÍMICO DEPOSITADO SEPARADAMENTE DA AMOSTRA NA PLATAFORMA DE TA	83
8.4.	CONCLUSÃO PARCIAL DA PARTE 2	86
9.	REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

Alguns elementos do grupo dos não metais podem ser essenciais ou tóxicos aos seres vivos. Dentro do grupo dos essenciais para a manutenção da vida temos carbono, cloro, enxofre, fósforo, iodo, nitrogênio, oxigênio e selênio. Entretanto, cabe destacar que efeitos adversos destes elementos podem ser observados em concentrações elevadas, tais como cloro, enxofre, iodo e selênio. Ainda, temos os não metais que estão inseridos no grupo dos não essenciais, por exemplo, arsênio e bromo. Ou seja, estes não apresentam função biológica nos organismos e mesmo em concentrações pequenas podem apresentar efeitos tóxicos. Embora o arsênio e o bromo não tenham papel em processos biológicos os mesmos são utilizados no setor industrial para produção de pesticidas e retardantes de chama, respectivamente. A relevância industrial não se detem apenas ao arsênio e bromo outros não metais também apresentam relevância industrial, entretanto não é o foco deste trabalho discutir cada aplicação.

Dada a importância dos não metais na vida dos seres vivos e em processos industriais, a análise dos mesmos é de suma importância, tanto para amostras ambientais quanto para industriais. A análise desses elementos pode estar associada, por exemplo, ao controle dos níveis de contaminação de um bioma e/ou material ou para se avaliar a qualidade de produto gerado. Dada a relevância desses elementos torna-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que quantificam os mesmos em baixas concentrações, com um número reduzido de etapas, nos mais distintos tipos de amostras.

Baseado nisto, neste trabalho iremos focar no desenvolvimento de método para a determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular de alta resolução e atomização em forno de grafite (HR GF MAS) em amostras de origem ambiental e industrial, uma vez que este elemento pode apresentar-se benéfico ou maléfico aos seres vivos e está presente em inúmeros processos biológicos e industriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Enxofre

O enxofre ocupa a décima quinta posição entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre e é o décimo elemento mais abundante no universo (Welz, 1985; Heiserman, 1991). Suas formas de ocorrência variam entre forma elementar, na qual o estado de oxidação pode variar de 2- a 6+, sulfitos, sulfatos e uma gama de compostos orgânicos (Welz, 1985; Ozbek e Baysal, 2017a).

Diversos processos industriais utilizam o enxofre como fonte primária para gerar novos produtos. Grande parte da utilização do enxofre no setor industrial é destinada à produção de ácido sulfúrico e subprodutos como, por exemplo, fertilizantes. Ainda, a indústria faz uso deste elemento para produção de plásticos, praguicidas, desinfetantes, corantes, conservantes de alimentos e na vulcanização de borrachas (Welz, 1985). Além da importância industrial do enxofre, o mesmo é essencial para a vida, podendo ser encontrado na composição de aminoácidos, proteínas e enzimas as quais exercem diferentes funções como, por exemplo, agente quelante de alguns metais e no combate de processos oxidativos (Włodek *et al.*, 2010; Ozbek e Akman, 2013).

Embora o enxofre desempenhe funções importantes na indústria e na manutenção da vida dos seres vivos, outras formas deste elemento podem apresentar efeitos nocivos aos mesmos. É o caso, por exemplo, do dióxido de enxofre, que pode causar problemas respiratórios. Ainda, este composto quando liberado na atmosfera reage com a água e o ar formando ácido sulfúrico, também conhecido como fenômeno da chuva ácida. Este fenômeno é responsável por causar a degradação de estruturas da construção civil, queima de lavouras e elevar a concentração de dióxido de enxofre no solo (Ozbek e Baysal, 2017a).

Com o intuito de definir um uso seguro para substâncias sulfuradas agências reguladoras como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Anvisa, 2016), União Europeia (COMMISSION REGULATION (EU) No 1129/2011 of 11 November 2011 amending Annex II to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives) e a

Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (Environmental Protection Agency, in: Environmental Protection Agency (Editor), Motor Vehicle Emission and Fuel Standards, 2014. EPA-420-FFig.3. Distribution of published articles in different fields. 14e009.) controlam as concentrações máximas de compostos sulfurados que podem ser adicionados como conservantes ou a quantidade máxima destes, que podem ser liberados no ambiente por processos de combustão. Para que este controle seja conduzido de forma eficiente, métodos analíticos com maior capacidade de detecção, exatidão, precisão, com menos etapas no preparo de amostra e com menor geração de resíduos são desejáveis.

2.2. Técnicas para quantificação de enxofre

Dada a importância da quantificação de enxofre nas mais diversas matrizes, uma variedade de métodos tem sido descritos na literatura com o intuito de abranger a diversidade de amostras no qual este elemento pode ser encontrado. Dentre as técnicas mais descritas na literatura podemos encontrar a cromatografia de íons (Nunes *et al.*, 2015), fluorescência por raios-X (Nečemer *et al.*, 2003), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Lee *et al.*, 2001; Amais *et al.*, 2014), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Amais *et al.*, 2014; Nunes *et al.*, 2015) e em alguns casos métodos clássicos como gravimetria (Chesnin e Yien, 1951) e técnicas colorimétricas utilizando espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis) (Burakham *et al.*, 2004). Porém, a maioria das técnicas mencionadas acima necessitam de uma etapa prévia de preparo de amostra como pirohidrólise (Nunes *et al.*, 2015), decomposição assistida por micro-ondas (Pereira *et al.*, 2015; Gui-Ru *et al.*, 2016) ou até técnicas de extração (Mketo *et al.*, 2018). Sendo assim, tais abordagens apresentam algumas desvantagens, como perda do analito, contaminação da amostra, maiores tempos de análise e consumo de reagentes. Alguns destes fatores tornam-se agravantes principalmente quando o analito está presente em baixas concentrações, principalmente quando processos de diluição estão envolvidos. Ainda, algumas técnicas apresentam limitações por algum tipo de interferência na detecção do

enxofre, como pode ser observado para as técnicas de ICP-MS e ICP OES, em que a determinação de enxofre sofre interferências causadas pela molécula de oxigênio. Na técnica de ICP-MS, devido a presença de interferências isobáricas, torna-se necessário o uso de cela de reação presente em ICPs triplo quadro polo ou instrumentos de alta resolução para se efetuar a quantificação de forma exata e precisa (Martínez-Sierra *et al.*, 2015). Para ICP OES, as interferências causadas pela molécula de oxigênio, absorção da radiação na mesma faixa espectral que para o enxofre, são facilmente solucionadas através da purga do sistema óptico com um gás inerte (Ar ou N₂), (Ozbek e Baysal, 2017a). Embora as dificuldades encontradas para as técnicas de ICP tenham sido solucionadas com o avanço da tecnologia, é importante salientar que técnicas de preparo de amostra ainda são necessárias. A necessidade desta abordagem para alguns casos é compreensível, no entanto, torna-se interessante do ponto de vista analítico, métodos que visam evitar tal etapa a fim de eliminar as problemáticas supracitadas.

Considerando o exposto acima, evidencia-se que é necessário o desenvolvimento de métodos que permitam a quantificação direta de enxofre, com a ausência de etapas que prejudicam a confiabilidade do método e que sejam tolerantes a diferentes tipos de amostras, mesmo em baixas concentrações do analito. Neste contexto, a HR GF MAS pode ser uma potente ferramenta para determinação de enxofre, principalmente quando atrelada à análise direta de sólidos, pois esta permite a análise de amostras sólidas sem etapas prévias de decomposição ou extração.

2.3. Espectrometria de absorção molecular

Assim como para átomos no estado gasoso, moléculas também são capazes de absorver radiação eletromagnética na faixa espectral do UV-Vis. Este fenômeno, assim como para absorção atômica, gera um espectro de transições eletrônicas, porém muito mais complexo devido ao fato de estar associado a mais dois tipos de transições, vibracional e rotacional (Welz *et al.*, 2010). Por fim, esta combinação de transições, geralmente, irá prover um conjunto de linhas que formam bandas estruturadas de absorção (Welz *et al.*, 2006). O processo de absorção molecular em temperaturas tipicamente utilizadas em chamas de

espectrômetros e atomizadores eletrotérmicos de AAS (2000 °C a 3000 °C) está restrito apenas a algumas moléculas (di ou tri-atômicas), tipicamente com energia de dissociação $\geq 500 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para fins de quantificação de não-metais, apenas moléculas diatômicas são de interesse (Welz *et al.*, 2009). Mais informações sobre os processos envolvidos na excitação de moléculas diatômicas podem ser encontradas nos diversos trabalhos que abordam tal discussão (Welz *et al.*, 2003; Welz *et al.*, 2006; Welz *et al.*, 2009; Welz *et al.*, 2014; Akman *et al.*, 2015).

Conforme descrito na literatura (Welz *et al.*, 2006), a espectrometria de absorção atômica (AAS) possui algumas limitações. Talvez a mais pronunciada seja a incapacidade de se determinar elementos que possuam linhas de absorção abaixo de 190 nm (UV-distante) (não-metais e halogênios) (Haraguchi e Fuwa, 1975). Entretanto, uma nova gama de possibilidades surge através do desenvolvimento da espectrometria de absorção molecular (MAS).

A primeira proposta da utilização de um equipamento da AAS para quantificação de moléculas foi feita por Haraguchi e Fuwa (1975), na determinação de halogênios em um espectrômetro com fonte de linhas (LS) e atomização por chama, através da formação de moléculas diatômicas entre halogênios e índio.

Posteriormente, Dittrich *et al.* (1984) demonstraram a possibilidade da formação de moléculas diatômicas provenientes de halogênios na presença de Ga e Mn. No que diz respeito a não-metais, como o enxofre, o primeiro trabalho a de fato mensurar uma molécula de S foi proposto por Dittrich e Vorberg (1983) no qual os autores utilizaram Ge para formar a molécula de GeS. Outros trabalhos propuseram diferentes moléculas para este fim, como AlS (Parvinen e Lajunen, 1994), InS (Parvinen e Lajunen, 1994), SnS (Parvinen e Lajunen, 1994) e CS (Tittarelli e Lavorato, 1987). Dentre todas as moléculas propostas para enxofre a mais difundida na literatura é a molécula de CS, pelo fato desta se formar espontaneamente no forno de grafite e por apresentar uma energia de ligação (713 kJ mol^{-1}) alta o suficiente para análises por MAS.

De acordo com alguns autores, para que a quantificação utilizando MAS seja possível, as seguintes condições devem ser atendidas:

(i) escolher um elemento formador de molécula que reaja com o analito em fase gasosa ou condensada para formar uma molécula com energia de ligação suficiente ($> 500 \text{ kJ mol}^{-1}$), para suportar as altas temperaturas da chama ou do forno até a etapa de detecção (Gleisner *et al.*, 2010);

(ii) escolher uma “linha” de absorção para monitoramento da molécula que tenha uma sensibilidade adequada, além de ser livre de interferências espectrais (Ozbek e Baysal, 2017a);

(iii) otimizar as condições do atomizador, no caso da chama avaliar tipo de chama, vazão de gases (combustível e oxidante) e altura de observação. Para o forno, parâmetros como necessidade de recobrir a plataforma, presença de modificadores químicos, programa de pirólise e vaporização e/ou presença de gás auxiliar devem ser avaliados (Ozbek e Baysal, 2017a);

(iv) prover um excesso do elemento formador da molécula (quando necessário), para garantir que mesmo em concentrações altas do analito exista formação representativa da molécula desejada (Ozbek e Baysal, 2017a).

Uma vez que os parâmetros acima tenham sido otimizados, a análise por MAS pode ser conduzida tanto em LS AAS enquanto que em HR AAS. Entretanto, veremos que uma instrumentação mais sofisticada torna-se necessária para que resultados mais precisos e exatos sejam alcançados.

Embora a MAS possa ser conduzida em equipamentos de LS AAS, os mesmos não são suficientemente adequados para este tipo de análise, ou seja, baixa resolução e fonte de radiação limitada a um pequeno intervalo espectral. Sendo assim, a aplicação da MAS só ganhou grande destaque em 1996, através do desenvolvimento de um espectrômetro utilizando fonte contínua pelo grupo de Becker-Ross (Welz *et al.*, 2014). A nova configuração deste espectrômetro possibilitou a determinação de moléculas diatômicas de forma precisa e exata, graças à utilização de uma fonte de radiação adequada, melhor capacidade de correção de fundo e alta resolução. Sendo assim, elementos que não eram passíveis e/ou apresentavam grandes limitações na determinação por LS

AAS, como halogênios, N, P e S, agora são determináveis pela técnica de HR-CS MAS.

2.4. Análise direta de amostras sólidas

A técnica de análise direta de sólidos (SS) atrelada à técnica de HR-CS GF MAS (SS-HR-CS GF MAS) é uma potente ferramenta para determinação de metais e não-metais e vem sendo amplamente difundida na literatura (Welz *et al.*, 2007; Flórez e Resano, 2013; Mior *et al.*, 2013; Zmozinski *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2016; Tinas *et al.*, 2018). Tal difusão se deve ao fato da técnica apresentar vantagens como diminuir o risco de contaminação e o acúmulo de erros sistemáticos intrínsecos das técnicas de decomposição e ou extração. Ainda, o uso da SS promove a diminuição significativa dos valores de limite de detecção (LOD), uma vez que etapas de diluição não estão envolvidas (Welz *et al.*, 2007).

A técnica de SS também pode ser uma boa alternativa na busca de métodos que atendam às necessidades da química analítica verde, pois a utilização de solventes ácidos, básicos e/ou orgânicos não são necessários para preparar a amostra (Welz *et al.*, 2003; Tobiszewski *et al.*, 2010). Adicionalmente, métodos que utilizam a SS necessitam de pouco tratamento da amostra previamente à análise, geralmente apenas etapas de moagem, o que confere uma rapidez no tempo de análise quando comparado a métodos que utilizam técnicas de decomposição ou extração (Welz *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2014).

Outra grande vantagem da técnica de SS quando comparada com técnicas que envolvem processos de decomposição/extração é a necessidade de baixas quantidades de amostra. Tipicamente 0,1 mg a 2 mg de amostra são suficientes para que resultados confiáveis sejam alcançados (Pereira, 2017). Tal vantagem permite a análise de amostras com alto grau de dificuldade de obtenção, por exemplo, amostras biológicas.

Como pode ser observado, o uso da técnica de SS implica em uma diversidade de vantagens. Entretanto, cabe destacar que estas vantagens estão diretamente relacionadas com a homogeneidade das amostras. Devido às pequenas quantidades de amostra utilizada, se a mesma apresentar grande complexidade e ou baixa homogeneidade as

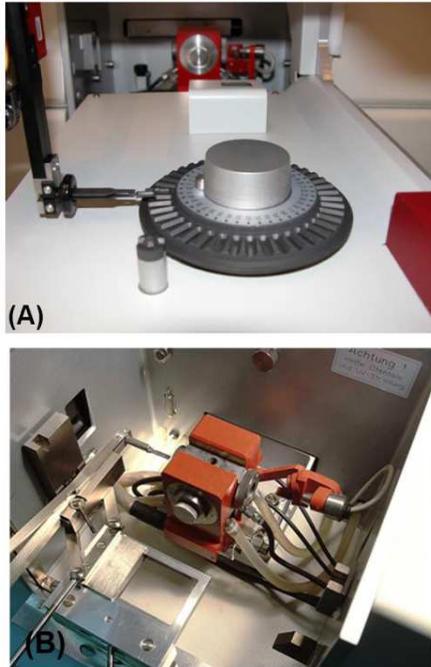
medidas analíticas podem ser prejudicadas (Welz *et al.*, 2007). Outra desvantagem bastante citada quando se utiliza a técnica de SS envolvendo a determinação de não-metals e metais termicamente estáveis é a dificuldade de se utilizar padrões em solução para calibração, sendo assim necessário o uso de materiais de referência certificados (CRM) (Welz *et al.*, 2007).

Cabe destacar que, embora existam tais desvantagens atreladas à técnica de SS, algumas abordagens podem ser adotadas para que as mesmas sejam reduzidas ou até eliminadas. Em relação aos problemas de homogeneidade, abordagens como processos de moagem e/ou um número maior de medições ($n = 5$), podem gerar valores de desvio padrão relativo (RSD) que dificilmente excedem 10%, ou seja, valores com alta confiabilidade (Welz *et al.*, 2007). Ainda, a SS possibilita efetuar-se testes de homogeneidade, podendo-se identificar o problema e tomar as medidas para solucioná-lo (Ihnat e Stoepler, 1990).

A problemática que tange o uso de CRMs sólidos para calibração também pode ser resolvida através da adesão de alguns procedimentos como a otimização adequada do programa de temperatura, uso de modificadores químicos em solução e/ou modificadores químicos permanentes. Estas abordagens, quando conduzidas de maneira adequada, fornecem um ambiente químico adequado para que a matriz das amostras sólidas seja eliminada e não gere interferências, além de gerar uma estabilização térmica para o analito na etapa de atomização/vaporização. Uma vez eliminados e/ou minimizados os efeitos de matriz, o uso de padrões em solução pode ser aplicado para calibração (Slavin *et al.*, 1989; Ortner *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2014).

Existem duas maneiras de se utilizar a técnica de SS, através da introdução manual com auxílio do acessório SSA 6, que constituido de um par de pinças pré-ajustadas ou através de um acessório automatizado que possui uma microbalança e um braço automático que faz a movimentação da plataforma de grafite até o atomizador (Figura 1).

Figura 1 – Sistema para introdução de amostras utilizando a técnica de SS. Sistema automatizado (A) e sistema manual (B).



Fonte: Adaptado de Analytik Jena Ag.

Com base no que foi exposto, torna-se claro que o uso da técnica de SS pode ser de grande auxílio na determinação de metais e não-metais em diferentes tipos de amostras com elevada confiabilidade analítica. Isto tornou-se possível devido aos avanços tecnológicos que geraram a confecção de equipamentos com alta capacidade de correção de fundo, como no caso do espectrômetro de alta resolução com fonte contínua. Estudos mais detalhados sobre a influência da correção de fundo na utilização da técnica de SS para determinação de metais e não-metais

podem ser encontrados na literatura (Welz *et al.*, 2003; Borges *et al.*, 2005; Welz *et al.*, 2006; Welz *et al.*, 2007; Welz *et al.*, 2014).

2.5. Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular

Nos últimos 10 anos, uma variedade de trabalhos têm descrito o uso da MAS para determinação de enxofre em diferentes matrizes (Kowalewska, 2011; Resano e Flórez, 2012; Mior *et al.*, 2013; Ozbek e Akman, 2013; Ozbek e Baysal, 2017b; Fick *et al.*, 2018). Dentre as opções de moléculas diatômicas para determinação de enxofre por MAS (CS, GeS, PbS, SiS, SnS), a mais utilizada é a molécula CS. Porém, existem trabalhos que utilizam monossulfeto de estanho (SnS, 464 kJ mol⁻¹) (Parvinen e Lajunen, 1994; Baumbach e Einax, 2014; Cadorim *et al.*, 2016) que, embora possua uma energia de dissociação inferior à desejada para análise por MAS, em alguns casos chega a apresentar melhor sensibilidade quando comparada a CS.

A escolha da molécula de CS se deve aos seguintes fatores: a molécula de CS se forma espontaneamente, tanto no tubo de grafite quanto na chama (devido à presença de C proveniente do grafite ou no combustível da chama), sendo assim, um excesso de agente formador (elemento responsável pela formação da molécula) não precisa ser adicionado; dentre as moléculas de enxofre referentes ao grupo 14 da tabela periódica, o CS apresenta maior energia de ligação (713,4 kJ mol⁻¹), o que fornece uma maior estabilidade térmica quando comparada com as outras moléculas possíveis; e pelo fato da molécula de CS apresentar uma sensibilidade adequada (possível de se determinar enxofre na faixa de ppt) (Huang *et al.*, 2017; Ozbek e Baysal, 2017a).

O CS tem forte absorção na faixa de 257 a 263 nm, que faz parte de um sistema de bandas moleculares do CS (caracterizado por $\Delta v = 0$ banda, $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ transição eletrônica) que consiste em várias bandas finas de absorção correspondentes às transições rotacionais. Estes comprimentos de onda foram caracterizados por Huang *et al.* (2005) utilizando um espectrômetro de absorção atômica por chama para quantificar enxofre em vinho e desde então foram utilizados em uma gama de trabalhos envolvendo quantificação de enxofre utilizando HR-

CS MAS, com o uso do mesmo equipamento, efetuaram a determinação de enxofre em amostras alimentícias, enquanto que Kowalewska (2011) determinou enxofre em produtos derivados de petróleo tanto pela espectrometria por chama quanto por forno de grafite. Ainda, é possível encontrar na literatura artigos de revisão publicados por Welz (Welz *et al.*, 2009) e por Ozbek e Baysal (Ozbek e Baysal, 2017a) que destacam a importância da técnica de HR-CS MAS utilizando tanto chama quanto forno de grafite para determinação de enxofre em diversas amostras.

Atualmente, existe um grande número de trabalhos na literatura utilizando MAS em equipamentos com HR para a quantificação de enxofre utilizando diferentes moléculas. Entretanto, ainda existem algumas dificuldades e muita divergência nos resultados encontrados na etapa do desenvolvimento do método. Dentre as principais dificuldades para determinação de enxofre *via* HR MAS estão as interferências espectrais, por exemplo, sobreposição com o espectro de outras moléculas e/ou elementos e, principalmente, a diferença de comportamento térmico dependendo da forma de enxofre utilizada para formação da molécula diatômica que será quantificada (Ozbek e Baysal, 2017a). Dados os avanços tecnológicos no sistema de correção de fundo e a capacidade de “enxergar” o ambiente espectral nos novos equipamentos de AAS, os problemas espectrais são pouco pronunciados. Entretanto, o problema relacionado com a diferença de comportamento térmico é muito mais crítico, assim, necessitando uma otimização criteriosa para evitá-lo.

A diferença de comportamento térmico quando a técnica de forno de grafite é utilizada para quantificação de enxofre em amostras biológicas é um grande problema analítico. Neste tipo de amostra mais de uma espécie de enxofre pode estar presente e a utilização de padrões em solução para as curvas de calibração torna-se um desafio, principalmente, em análise direta de sólidos.

O uso de modificadores químicos pode ser aplicado para resolver este problema, porém, existem relatos divergentes na literatura no que diz respeito à melhor combinação de modificadores químicos e/ou na escolha da espécie de enxofre utilizada como padrão para a calibração em um mesmo grupo de amostras.

Conforme descrito por Resano e Flórez (2012) a utilização de Pd como modificador químico para enxofre não é a ideal, pois o Pd atua de forma mais eficiente para formas inorgânicas do que para as orgânicas. Porém, Gunduz e Akman (2014) obtiveram resultados satisfatórios de estabilidade térmica e sensibilidade utilizando como padrão tiouréia frente a uma combinação de Pd e ácido cítrico. Por outro lado, esta mesma condição não foi satisfatória para todos os padrões avaliados (Gunduz e Akman, 2014). Tal comportamento pode ser observado em outros trabalhos, por exemplo, Ferreira *et al.* (2010) ao utilizarem um recobrimento com W e Pd como modificador químico obtiveram estabilidade térmica e sensibilidade satisfatória para tiouréia, mas não para sulfonamida e ácido sulfanílico.

De forma silmilar, Camera *et al.* (2017) utilizaram W como modificador permanente e KOH adicionado sobre a amostra como modificador químico, obtendo resultados satisfatórios apenas para tiouréia. Diferentemente, Mior *et al.* (2013) para determinação de enxofre em carvão, utilizaram como padrão solução de L-cisteína após recobrimento com Ru. Porém, as mesmas condições não foram satisfatórias quando padrões de MgSO₄ foram utilizados no mesmo estudo.

Apesar dos diversos estudos voltados para a quantificação de enxofre monitorando a molécula de CS, a maioria não encontra uma condição de compromisso para diferentes moléculas de enxofre (orgânicas e inorgânicas). Sendo assim, a escolha do padrão de enxofre para calibração é sempre atribuída ao padrão que apresenta maior sensibilidade. Tal escolha, em alguns casos, pode não estar de acordo com a composição da matriz e assim acarretar em um erro no resultado (Kowalewska, 2011; Mior *et al.*, 2013; Gunduz e Akman, 2014; 2015). Visando tal problemática, foi avaliado neste estudo o comportamento de três espécies de enxofre para formação da molécula de CS no forno de grafite, sendo elas, sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína. Dada as vantagens da molécula de CS frente às outras, os esforços deste estudo foram voltados para encontrar uma condição ideal de modificadores para a quantificação de enxofre via monioramento da molécula CS. Sendo assim, uma nova combinação de modificadores químicos poderá ser

empregada independente dos precursores de enxofre utilizados ou da característica da amostra (orgânica ou inorgânica).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral da primeira parte consistiu em propor uma combinação de modificadores químicos para a determinação de enxofre em diferentes tipos de amostras líquidas e sólidas via HR GF MAS utilizando calibração externa.

O objetivo geral da segunda parte foi conduzir um estudo inicial para avaliar os parâmetros que influenciam a formação da molécula de monossulfeto de carbono no tubo de grafite.

3.1.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

i) avaliar o efeito de diferentes modificadores químicos para estabilização térmica da molécula de monossulfeto de carbono por meio das curvas de pirólise e vaporização;

ii) estudar o comportamento de diferentes precursores de enxofre na formação da molécula de monossulfeto de carbono no tubo de grafite;

iii) aplicar o método proposto para diferentes amostras líquidas;

iv) avaliar a aplicação do método proposto para amostras sólidas com calibração a partir de padrões em solução;

v) avaliar os possíveis mecanismos de formação da molécula de monossulfeto de carbono.

PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE VIA HR-CS GF MAS: UMA NOVA PROPOSTA DE MODIFICADORES QUÍMICOS

4. Materiais e Métodos

4.1. Instrumentação

Os estudos foram conduzidos em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Alemanha) com aquecimento no modo transversal. O presente equipamento é composto das seguintes partes: uma lâmpada (300 W) de arco curto de Xe (no modo *hot-spot*), com a emissão de um espectro de alta intensidade (190 nm – 900 nm); um pré-monocromador e uma rede *Echelle* que configura uma alta resolução, ambos em um arranjo *Littrow* com distâncias focais respectivas de 300 e 400 nm, resultando em uma resolução espectral total de $\lambda/\Delta\lambda \approx 140000$; por fim, um detector CCD com 588 pixels, dos quais 200 possuem propósitos analíticos.

Para os estudos envolvendo a determinação de S *via* molécula diatômica CS e para os estudos envolvendo os possíveis mecanismos de formação da molécula de CS, os valores de absorvância foram obtidas no comprimento de onda de 258,056 nm, utilizando a absorvância integrada de 5 pixels (absorvância selecionada do volume de pico, PVSA, $A_{\Sigma 5, \text{int}}$).

Tubos de grafite recobertos piroliticamente, com orifício dosador e sem a plataforma integrada (Analytik Jena, Part No. 407-A81.011) foram utilizados em todos os experimentos. As amostras foram depositadas em plataformas de grafite recobertas piroliticamente (Analytik Jena Part No. 407-152.023) ou em plataforma de tântalo (Ta) (para estudos de mecanismos) utilizando o sistema de amostrador automático do próprio equipamento. Tal procedimento foi utilizado durante as otimizações com os padrões de enxofre em solução. Para as amostras sólidas) uma microbalança M2P (Sartorius, Alemanha foi utilizada para pesar diretamente as amostras nas plataformas de grafite. Em seguida, com o auxílio de um sistema manual para introdução de sólidos, SS6 (Analytik Jena), as amostras foram introduzidas no interior do tubo de grafite. Cabe destacar que, para as amostras sólidas, os

modificadores foram manualmente pipetados, com o auxílio de micropipetadores, sobre a amostra, previamente à introdução no tubo de grafite e/ou no interior do mesmo. Na Tabela 1 e 2 estão descritos os programas de temperatura que foram utilizados no programa de decomposição das amostras e para amostras líquidas e sólidas no forno de grafite, respectivamente. Ainda, para decomposição das amostras, quando necessário, foi utilizado um forno micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Áustria).

Tabela 1 – Programa de decomposição assistida por micro-ondas das amostras

Etapa	Pôtencia (W)	Rampa (min)	Permanência (min)
1	500	7	10
2	1100	3	15
3	0	1	20

Tabela 2 – Programa de temperatura para a determinação de S *via* CS utilizando HR-CS GF MAS; a vazão de argônio foi mantida em 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de vaporização.

Estágio	Temperatura/°C	Rampa/°C s ⁻¹	Permanência/s
Secagem 1	110	5 ^{a, c} , 10 ^b	15 ^{a, c} , 10 ^b
Secagem 2	120	5	15 ^{a, c} , 10 ^b
Pirólise	600 ^a , 400 ^b , 800 ^c	50	15
Vaporização	2200 ^c , 2300 ^{a, b}	3000	7 ^a , 10 ^{b, c}
Limpeza	2550	1000	5

a = método para amostras líquidas

b = método para amostras sólidas

c = método para estudo de mecanismo

4.2. Reagentes, amostras e materiais de referência

Todas as soluções utilizadas na otimização e calibração foram preparadas com água ultrapura com resistividade de 18 MΩ cm obtida de um sistema de purificação Modelo GS 200 UV (Multitec, Canoas, Brasil). As soluções de enxofre foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque (1000 mg L⁻¹ S), as quais foram preparadas através da diluição de quantidades apropriadas das respectivas substâncias sólidas, sulfato de amônio (Specsol, Jacarei, Brasil), L-cisteína (Sigma-Aldrich, Brasil) e tiouréia (Sigma-Aldrich) em água ultra pura. Soluções de Ca (1 g L⁻¹ marca, país), preparada através da dissolução de quantidades apropriadas de nitrato de cálcio (Vetec, Duque de Caxias, Brasil) em ácido acético (Vetec) e Pd (10 g L⁻¹) (Fluka, Buchs, Suíça) foram utilizadas como modificadores químicos em solução. Como modificador químico permanente, soluções de Zr (1 g L⁻¹) (Fluka) foram utilizadas. No procedimento de preparo de amostra por radiação micro-ondas foram utilizados reagentes de grau analítico, sendo eles peróxido de hidrogênio 30% (Merck, Alemanha) e ácido nítrico 65% (Merck, Alemanha).

O método desenvolvido foi aplicado em 9 tipos de amostras, sendo elas, leite bovino, suco de laranja, café em pó, talco, farinha de trigo e aveia (adquiridas no mercado local), água de mangue coletada por um acesso localizado em um bairro de Florianópolis, SC, Brasil (27°35'18,2"S 48°30'50,2"W) utilizando frascos de PTFE além de urina, fornecida pelo autor do trabalho, também coletada em frascos de PTFE.

Todas as amostras líquidas foram mantidas sob-refrigeração (4 °C). Previamente às análises, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente (23 °C) por, no mínimo, 30 min. Para as amostras sólidas, alíquotas das mesmas foram retiradas e armazenadas em tubos de PTFE, em um ambiente livre de umidade. Adicionalmente, 4 materiais de referência certificados (CRM) foram utilizados na avaliação da exatidão do método, sendo eles NIST 1568a (farinha de arroz), NIST 8415 (ovo liofilizado), NIST 8414 (músculo bovino) e NIST 1648a (material particulado urbano), contendo 0,12%; 0,51%; 0,80% e 5,51% de enxofre, respectivamente.

4.3. Procedimento para determinação de S *via* HR-CS GF MAS em amostras líquidas e sólidas

Primeiramente, as plataformas de grafite foram recobertas com o modificador químico permanente (400 µg de Zr). Para isso, foram feitas 10 injeções de 40 µL contendo 40 µg de Zr utilizando o programa de temperatura apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Programa de temperatura utilizado para a deposição de Zr; a vazão de argônio será mantida em $2,0 \text{ L min}^{-1}$ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização.

Estágio	Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$	Rampa/ $^{\circ}\text{C s}^{-1}$	Permanência/s
Secagem 1	90	10	20
Secagem 2	120	5	20
Pirólise	400	50	20
Atomização	1000	100	10
Limpeza	2000	100	5

Em seguida, dois procedimentos foram adotados. Para amostras líquidas alíquotas de $15 \mu\text{L}$ da amostra foram depositadas na plataforma, seguida da deposição da combinação dos modificadores químicos em solução $10 \mu\text{L}$ de Ca (1 g L^{-1} , equivalente a $10 \mu\text{g}$ de Ca) e $2 \mu\text{L}$ Pd (10 g L^{-1} , equivalente a $20 \mu\text{g}$ de Pd). O mesmo procedimento foi aplicado para os padrões de enxofre na etapa de calibração do método previamente à quantificação de enxofre. Para as amostras sólidas, alíquotas entre $0,05 - 1,5 \text{ mg}$ das diferentes amostras foram depositadas nas plataformas em conjunto com soluções de $10 \mu\text{L}$ de Ca (1 g L^{-1} , equivalente a $10 \mu\text{g}$ de Ca) e $4 \mu\text{L}$ de Pd (10 g L^{-1} , equivalente a $40 \mu\text{g}$ de Pd) com a plataforma recoberta com Zr. Cabe destacar que o mesmo procedimento foi aplicado para os padrões de calibração.

4.4. Parâmetros de mérito

Após a conclusão das otimizações instrumentais e experimentais, torna-se necessário efetuar a aplicação de cálculos estatísticos para que a confiabilidade do método seja comprovada. Sendo assim, os seguintes parâmetros foram avaliados: coeficiente de correlação linear, faixa linear de trabalho, LOD, LOQ e massa característica (m_0).

Neste trabalho o LOD foi calculado como sendo três vezes a razão sinal ruído e o LOQ como 3,3 vezes o LOD, ambos divididos pela inclinação da curva. A m_0 foi estimada como sendo a menor massa de enxofre que gera uma absorvância integrada de 0,0044 s.

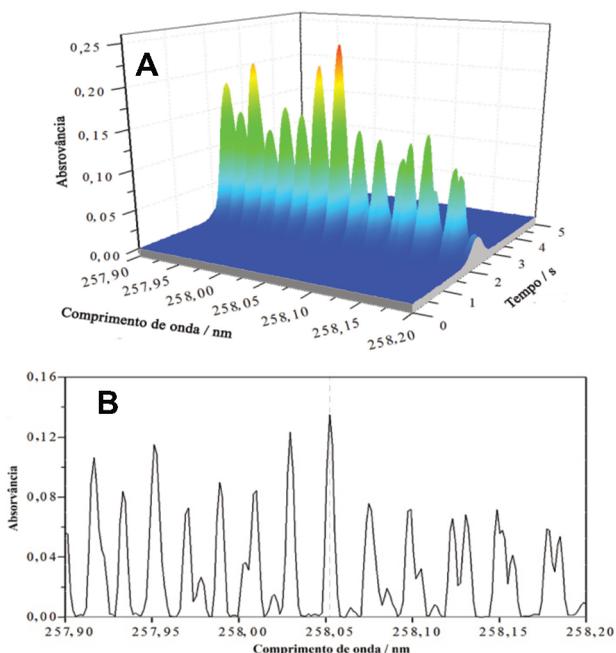
5. Resultados e Discussão

5.1. Espectro de absorção molecular

O espectro de CS foi avaliado através da absorvância integrada, utilizando cinco pixels, de uma solução padrão de enxofre, na forma de sulfato, 100 mg L^{-1} de S ($15 \text{ }\mu\text{L}$, equivalente a $1,5 \text{ }\mu\text{g}$ absoluto), em uma plataforma previamente tratada com $400 \text{ }\mu\text{g}$ de Zr (conforme descrito no item 4.3) como modificador químico permanente. Estas condições proveram um espectro molecular na região de 257,9 a 258,2 nm, com uma forte absorção em 258,056 nm (Figura 2), que foi escolhido para fins analíticos, uma vez que não apresentou interferências da matriz nesta região, além de ser semelhante em relação aos espectros obtidos em trabalhos prévios, conforme descrito abaixo.

Tal espectro já foi caracterizado por Huang *et al.* (2005) e por Ozbek e Baysal (2015) utilizando uma chama de ar/acetileno para determinação de enxofre em amostras alimentícias, por Kowalewska (2011) para determinação de enxofre em amostras de combustível fóssil utilizando tanto a técnica de chama quanto a de forno de grafite e por Mior *et al.* (2013) na determinação de enxofre em amostras de carvão utilizando a técnica de forno de grafite. Mais referências sobre a caracterização do espectro da molécula de CS podem ser encontradas nos artigos de revisão de Welz *et al.* (2009) e no de Ozbek e Baysal (2017a).

Figura 2 – Espectro de absorvância em função do tempo e comprimento de onda (A) e espectro em função do tempo (B) para a molécula de CS na vizinhança de 258,056 nm. Condições: 1,5 µg de S como sulfato (15 µL de uma solução 100 mg L⁻¹ de S) (A), 0,2 mg de NIST 8415 (1 µg de S) (B), em uma plataforma recoberta com 400 µg de Zr como modificador permanente e adição de 10 µg de Ca e 20 µg de Pd sobre a amostra.



5.2. Curvas de pirólise e vaporização

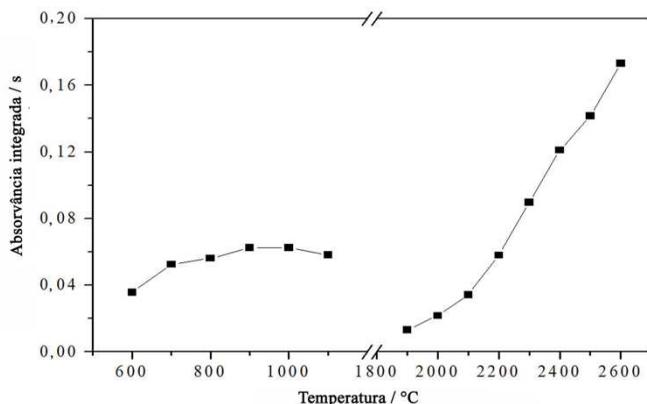
Com o intuito de estabelecer as melhores temperaturas de pirólise e vaporização, além da melhor combinação de modificadores químicos, foram efetuados experimentos avaliando o comportamento da molécula de CS frente a diferentes combinações dos mesmos. Sendo assim,

primeiramente conduziu-se as otimizações para as amostras líquidas para posterior aplicação e otimização nas amostras sólidas.

5.2.1. Otimizações das temperaturas de pirólise e vaporização para as amostras líquidas

Em um primeiro momento, foi avaliado o comportamento de três precursores de enxofre (sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína) sem a presença de modificador químico. Conforme observado na Figura 3, sinais analíticos de baixa intensidade foram encontrados quando sulfato foi utilizado como espécie precursora de enxofre, ao passo que, utilizando os precursores de tiouréia e L-cisteína, não foi possível observar o sinal de CS, nas condições estabelecidas.

Figura 3 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS utilizando 15 μL de um padrão em solução de sulfato de amônio ($100 \text{ mg L}^{-1} \text{ S}$) e com a plataforma sem recobrimento. Para a otimização da temperatura de pirólise (T_{pir}), a temperatura de vaporização (T_{vap}) foi fixada em $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que, para otimização da T_{vap} a T_{pir} foi fixada em $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

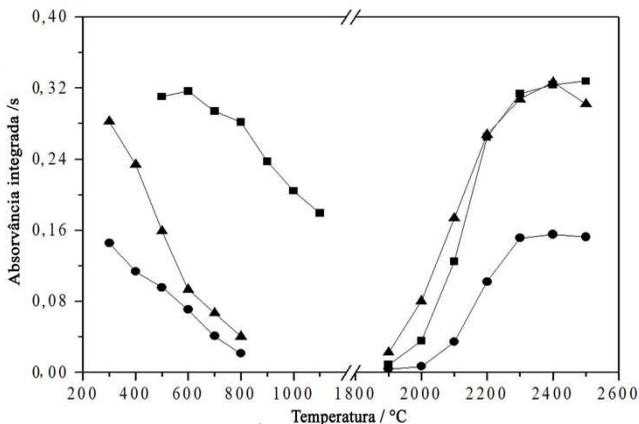


A ausência de sinal analítico para molécula de CS no interior do tubo de grafite a partir de espécies orgânicas de enxofre também foi

observado por Gunduz e Akman no desenvolvimento de um método para determinação de enxofre em amostras de vegetais utilizando análise direta de sólidos (Gunduz e Akman, 2015). Neste caso, os autores escolheram como padrão para calibração um composto orgânico (tioacetamida) diferente do avaliado aqui, mas que também apresenta uma ligação dupla entre C e S. Fick *et al.* (2018) encontraram resultados semelhantes enquanto avaliavam a possibilidade de interferência pela molécula de CS no desenvolvimento de um método para determinação de Pb em poeira de estrada. No estudo, os autores também não obtiveram sinais para espécies de enxofre orgânicas na ausência de modificadores permanentes, provavelmente devido à perda do enxofre por volatilização, uma vez que geralmente espécies orgânicas são mais voláteis que as inorgânicas.

Conforme descrito na literatura (Resano e Flórez, 2012; Mior *et al.*, 2013), para evitar a formação de CS₂ no interior do tubo de grafite, modificadores químicos permanentes, geralmente formadores de carbetos, são utilizados. Sendo assim, Zr foi depositado termicamente no tubo de grafite anteriormente à etapa de monitoramento de CS. O recobrimento proveu um cenário completamente diferente para as três formas de enxofre. Após o recobrimento da plataforma, a molécula de CS gerada pelo padrão de L-cisteína atingiu uma sensibilidade similar àquela gerada pelo sulfato. Além disso, também houve um aumento na sensibilidade quando se utilizou o padrão de tiouréia (Figura 4).

Figura 4 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 μL de padrões em solução (100 mg L^{-1} de S) de sulfato de amônio (\blacksquare), tiouréia (\bullet), e L-cisteína (\blacktriangle) e Zr como modificador permanente. Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para sulfato de amônio, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para tiouréia e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para L-cisteína.



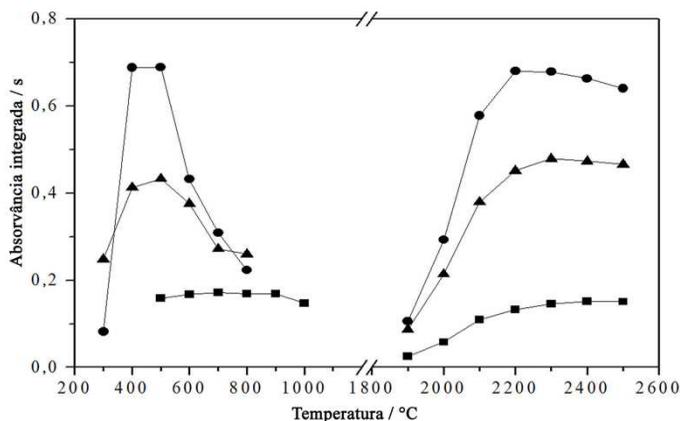
Embora Mior *et al.* (2013) tenham empregado sulfato de magnésio e L-cisteína ($5,0 \mu\text{g}$ de S) como padrão em solução e Ru como modificador químico permanente. O mesmo comportamento térmico pode ser observado no trabalho de, no qual foi avaliado o uso de diferentes modificadores químicos permanentes para a determinação de enxofre em carvão utilizando SS.

Quando se monitora a molécula de CS pela técnica de GF MAS a avaliação de recobrimento do forno de grafite é de suma importância. Neste estudo foi demonstrado o uso de Zr; entretanto, outros metais formadores de carbeto podem ser utilizados como modificadores químicos permanentes (Ferreira *et al.*, 2010; Kowalewska, 2011; Mior *et al.*, 2013). O uso de recobrimento faz com que se crie uma camada do metal formador de carbeto nos interstícios do tubo de grafite (Ortner *et*

al., 2002). Assim, a interação do enxofre com o carbono da plataforma é reduzida e com isso a formação de CS₂ e outras possíveis formas de enxofre altamente voláteis é inibida, evitando perdas ainda na etapa de pirólise (Mior *et al.*, 2013). Embora o recobrimento tenha causado um aumento na sensibilidade para as espécies orgânicas e inorgânicas de enxofre, se torna evidente que mais esforços devem ser dedicados com o intuito de se obter a mesma sensibilidade para uma mesma massa de enxofre, independente da espécie (orgânica ou inorgânica).

Sendo assim, a próxima etapa desse estudo consistiu em avaliar o comportamento das diferentes espécies de enxofre na presença de plataforma recoberta com Zr, além da adição de Pd como modificador químico adicionado sobre a amostra (Figura 5). O uso de Pd sobre a amostra para aumento da sensibilidade e da estabilidade térmica é uma abordagem recorrente na literatura para quantificação de CS *via* GF MAS (Ferreira *et al.*, 2010; Kowalewska, 2011; Resano e Florez, 2012; Gunduz e Akman, 2015).

Figura 5 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 μL de padrões em solução (100 mg L^{-1} de S) de sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲), Zr como modificador permanente e 10 μL de Pd 10 g L^{-1} . Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para sulfato de amônio, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para tiouréia e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para L-cisteína.



Pode-se observar que a adição de Pd como modificador químico proveu um aumento significativo de sensibilidade para a molécula de CS quando utilizados os padrões orgânicos de enxofre (tiouréia e L-cisteína), três e duas vezes maiores, respectivamente, que a sensibilidade para forma inorgânica (sulfato). Estes resultados podem indicar que o Pd atua como uma espécie de catalisador na quebra das ligações covalentes entre carbono e enxofre do composto de origem, ao mesmo tempo em que “aprisiona” o enxofre no tubo de grafite devido à alta afinidade Pd-S (Resano e Florez, 2012). Tal fato pode ser confirmado pelo aumento da estabilidade térmica quando utilizadas as espécies orgânicas na etapa de pirólise, no qual há um aumento de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura de pirólise

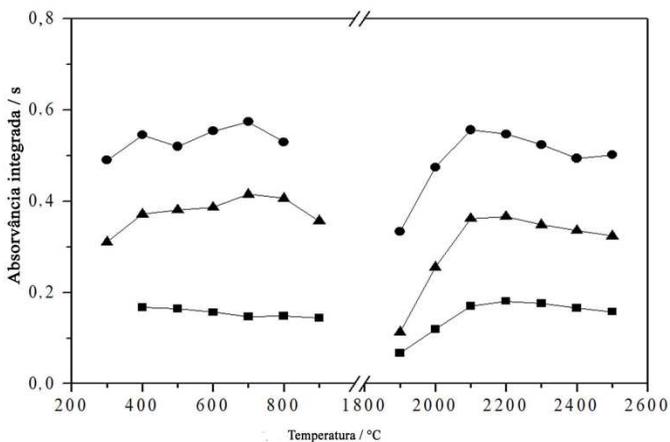
quando se utilizou a combinação de plataforma recoberta com Zr e Pd sobre a amostra.

Não há uma explicação concreta para a queda na sensibilidade da molécula CS gerada a partir do sulfato de amônio e Zr (aproximadamente 0,3 de absorvância integrada), quando comparado apenas com o uso de Pd e recobrimento com Zr (aproximadamente 0,2 de absorvância integrada), Figuras 4 e 5 respectivamente. Entretanto, curiosamente, o uso de Pd fez com que a sensibilidade se mantivesse praticamente constante em uma ampla faixa de temperatura (300 – 900 °C) na otimização da temperatura de pirólise (Figura 5). Isto vem por confirmar que o Pd pode prevenir a perda do enxofre presente no forno de grafite mesmo em altas temperaturas.

Dado o efeito promissor que se obteve com o Pd, novos testes, mas desta vez com o Pd reduzido (Pd^0) foram conduzidos. Esta abordagem já foi demonstrada por Resano e Flórez (Resano e Flórez, 2012) e por Gunduz e Akman (Gunduz e Akman, 2015) para determinação de enxofre, utilizando Pd^0 como nanopartículas e através da redução de Pd na presença de ácido cítrico, respectivamente. Obviamente a reação que ocorre entre o enxofre e o Pd^0 na forma de nanopartícula é diferente do que ocorre entre o Pd^0 reduzido com um ácido redutor e o enxofre. Entretanto, um comportamento similar no efeito que o Pd^0 causa no S deve ser observado.

Sendo assim, foram conduzidos experimentos utilizando a mesma condição que a descrita acima (recobrimento com Zr, adição de 10 μL de Pd 10 g L^{-1} e três espécies de enxofre), mas com a adição de ácido cítrico (10 μL de uma solução 1% m/v). As curvas de pirólise e vaporização estão representadas a seguir (Figura 6).

Figura 6 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 μL de padrões em solução (100 mg L^{-1} de S) de sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲), Zr como modificador permanente, 10 μL de Pd 10 g L^{-1} e 10 μL de uma solução de ácido cítrico 1% (m/v). Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para sulfato de amônio, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para tiouréia e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para L-cisteína.



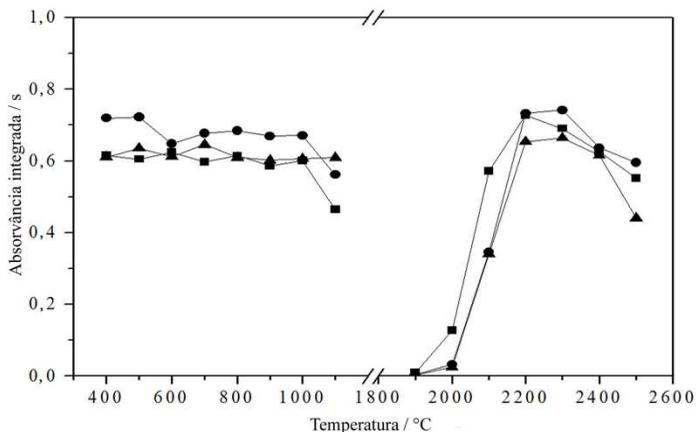
Novamente, a temperatura de compromisso para as três espécies em estudo (sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína) não foi alcançada. Claramente o uso de um redutor promoveu um efeito positivo na atuação do Pd para estabilização térmica do S, acarretando em temperaturas de pirólise em torno de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para todas as espécies de enxofre. Tal fato pode ser explicado pela pré-redução do Pd. Acredita-se que a ação do Pd como modificador ocorre em sua forma reduzida. Tal redução ocorre no tubo de grafite na etapa de pirólise, no qual óxidos de Pd reagem com o carbono formando Pd^0 e CO (Ortner *et al.*, 2002). Sendo assim, a pré-redução promove uma interação entre analito e modificador já na etapa de secagem, potencializando seus efeitos de estabilização.

Embora a estabilidade térmica tenha aumentado, a sensibilidade permaneceu praticamente a mesma que a encontrada no uso da plataforma recoberta com Zr e Pd adicionado sobre o padrão (ver Figura 5). Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Gunduz e Akman (2015), em que a abordagem da pré-redução foi utilizada para padrões orgânicos de enxofre (tiouréia e tioacetamida).

Resano e Flórez (2012) demonstraram, pela primeira vez, o uso de nanopartículas de Pd para estabilização de diferentes formas de enxofre (ligação iônica, saturada e insaturada). Tal abordagem permitiu alcançar temperaturas compromisso de pirólise e vaporização para diferentes espécies de enxofre utilizando a molécula de CS para monitoramento em forno de grafite.

Embora a estratégia citada acima seja uma abordagem interessante para a solução do problema de diferença de comportamento térmico entre espécies de enxofre, é uma abordagem laboriosa. Sendo assim, uma nova abordagem, mais simples, que envolve o uso de Ca e Pd como modificadores químicos adicionados sobre a amostra em uma plataforma recoberta com Zr foi proposto neste trabalho (Pereira *et al.*, 2018). As curvas de pirólise e vaporização para este novo ensaio podem ser visualizadas na Figura 7.

Figura 7 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS, utilizando 15 μL de padrões em solução (100 mg L^{-1} de S) de sulfato de amônio (■), tiouréia (●), e L-cisteína (▲), Zr como modificador permanente, 10 μL de Pd, 10 g L^{-1} e 10 μL de Ca 1 g L^{-1} , respectivamente. Para a otimização da T_{pir} a T_{vap} foi 2200 °C, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi 600 °C para sulfato de amônio, tiouréia e para L-cisteína.

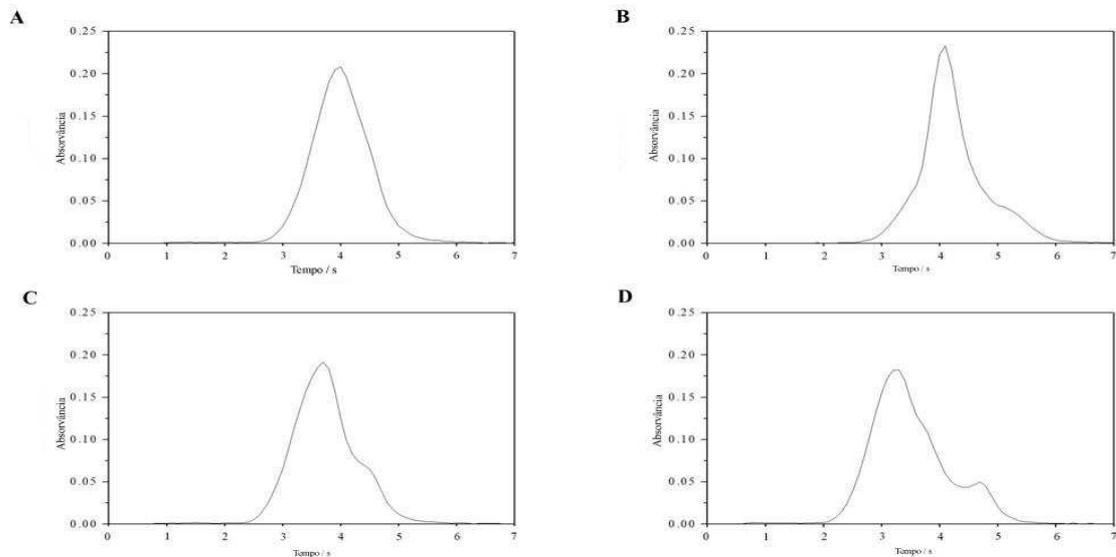


Tal combinação de modificadores (Ca/Pd com recobrimento por Zr) permitiu o uso de uma temperatura compromisso para as três espécies em estudo. Sob essa condição de modificadores temperaturas de 600 °C para etapa de pirólise e de 2300 °C de vaporização proveram sensibilidades similares para as três espécies de enxofre utilizadas.

Em seguida, a massa de Pd adicionada no tubo de grafite foi avaliada a fim de minimizar as quantidades de Pd sem prejudicar a sensibilidade. Para isso, a adição de 2, 5 e 10 μL de uma solução de Pd (10 g L^{-1}) foi avaliada e a sensibilidade obtida para todos os experimentos não demonstrou diferença significativa ($p>0,05$). Assim, 20 μg (2 μL) foi selecionado para evitar excesso de reagente no tubo de grafite.

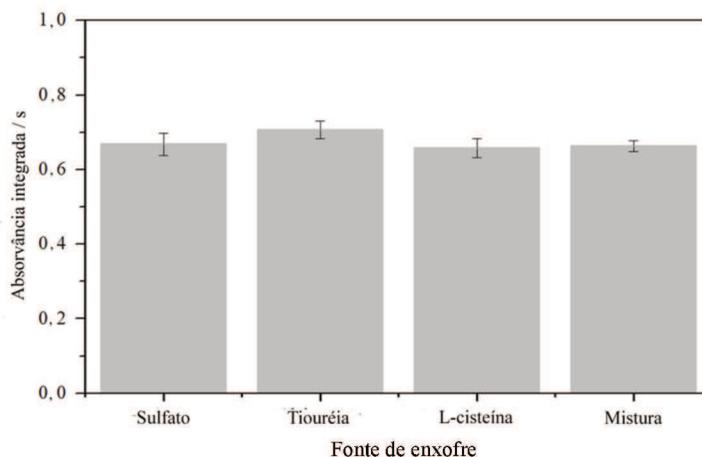
Cabe ressaltar que, em todos os casos em que a temperatura de pirólise foi superior a 600 °C, observou-se o surgimento de um pico duplo (Figura 8). Tal deformação no sinal analítico pode acarretar em erro de medidas, concentrações maiores que a real. Sendo assim, embora maiores temperaturas de pirólise ainda forneçam uma alta sensibilidade, a temperatura de 600 °C foi escolhida por fornecer um sinal analítico mais adequado para as determinações. Finalmente, a seleção de uma temperatura de pirólise de 600 °C e 2300 °C de vaporização resultou em uma sensibilidade similar para as três espécies de enxofre (sulfato, tiouréia e L-cisteína) com um desvio padrão relativo inferior a 4,5%.

Figura 8 – Comparação da absorvância em função do tempo para a molécula de CS obtida pela vaporização de 1,5 ng de S (15 μL de uma solução 100 mg L^{-1} como tiouréia), com 10 μg de Ca (10 μL de uma solução 1 g L^{-1} Ca), 20 μg de Pd (2 μL de uma solução 10 g L^{-1} Pd) e Zr como recobrimento permanente para T_{pir} de 600 °C (A), 700 °C (B), 800 °C (C) e 900 °C (D).



Uma vez que uma temperatura de compromisso foi encontrada, um estudo para comprovar que, independente da espécie avaliada, uma mesma sensibilidade é alcançada foi conduzido. Assim, alíquotas contendo 1,5 μg de S referente a cada padrão estudado e uma alíquota com a mesma massa de enxofre só que referente à mistura dos três padrões foi analisado (Figura 9). Para isto, selecionou-se 600 $^{\circ}\text{C}$ como temperatura de pirólise e 2300 $^{\circ}\text{C}$ de vaporização, ainda 10 μg de Ca e 20 μg de Pd em uma plataforma recoberta com Zr. Cabe destacar que não houve diferença significativa na absorvância integrada entre as diferentes alíquotas ($p > 0,05$).

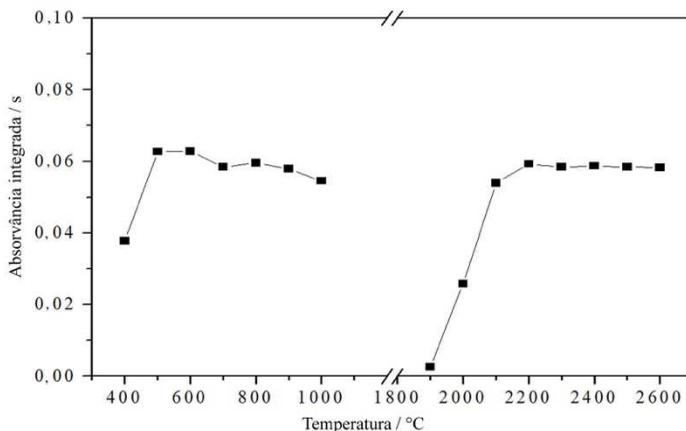
Figura 9 – Sinal analítico para a molécula de CS utilizando 1,5 μg de S (15 μL de uma solução 100 mg L^{-1}) como sulfato, tiouréia e L-cisteína comparado com a soma das três espécies (0,5 μg de S do sulfato + 0,5 μg de S da tiouréia e 0,5 μg de S da L-cisteína). Condições: plataforma recoberta com 400 μg Zr (10 injeções de 40 μL contendo 40 μg); 10 μg Ca (10 μL de uma solução 1 g L^{-1} Ca) e 20 μg Pd (2 μL de uma solução 10 g L^{-1}) adicionada sobre a amostra. A T_{pir} e de T_{vap} foram 600 $^{\circ}\text{C}$ e 2300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.



Contraditoriamente, Mior *et al.* (2013) encontraram efeitos negativos quando combinaram um metal da grupo 2, neste caso Mg, como modificador químico em solução em conjunto com Pd adicionado sobre a amostra em uma plataforma recoberta com Ru. Similarmente, não foram obtidos resultados satisfatórios por Fick *et al.* (2018) empregando a combinação de Pd/Mg no estudo da molécula de CS utilizando espécies inorgânicas e orgânicas de enxofre como possível interferente na quantificação de Pb. Os autores encontraram uma variação na sensibilidade para as seguintes espécies: $\text{Na}_2\text{S} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{L-cisteína} > \text{MnSO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{tiouréia} > \text{ácido sulfâmico}$, sendo que esta diferença está relacionada com seus pontos de fusão. No presente momento, não se pode explicar por que metais com propriedades similares não apresentam o mesmo efeito na estabilização das espécies de S, mas fica evidente que as propriedades do Ca são satisfatórias para estabilização das espécies, ao passo que Mg não foi capaz de gerar os mesmos resultados (Kowalewska, 2011). Talvez o fato de Ca ser maior (raio atômico) e mais macio do que o Mg, características que se assemelham as do enxofre, faça com que este interaja de uma forma mais eficiente com o enxofre e assim estabilize o mesmo de uma forma mais eficiente.

Com a finalidade de comprovar que a composição da matriz não interfere na vaporização da molécula de CS, curvas de pirólise e vaporização foram conduzidas para uma das amostras líquidas. Para isto, 10 μL de uma amostra de água de mangue foi utilizada para otimização do programa de temperatura (Figura 10).

Figura 10 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS utilizando 10 μL de água de mangue, Zr como modificador permanente, 2 μL de Pd 10 g L^{-1} e 10 μL of Ca 1 g L^{-1} . Para a otimização da T_{pir} , a T_{vap} foi 2300 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que, para a otimização da T_{vap} a T_{pir} foi de 600 $^{\circ}\text{C}$.



Neste estudo, a melhor temperatura de pirólise foi de 600 $^{\circ}\text{C}$, a mesma encontrada para os padrões em solução. A sensibilidade se manteve constante em temperaturas de vaporização acima de 2000 $^{\circ}\text{C}$ com a temperatura de pirólise fixada em 600 $^{\circ}\text{C}$. Esta similaridade corrobora com os princípios da análise por forno de grafite, que deve apresentar comportamento térmico similar entre amostras líquidas e padrões em solução.

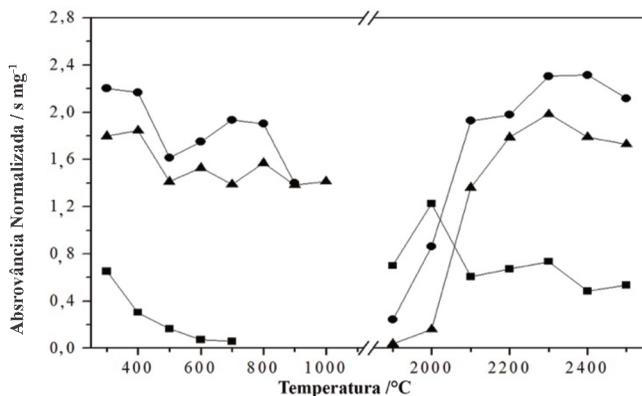
5.2.2. Otimizações das temperaturas de pirólise e vaporização para as amostras sólidas

As otimizações das temperaturas de pirólise e vaporização para as amostras sólidas foram conduzidas utilizando como amostra o CRM NIST 8415 (ovo liofilizado). Cabe destacar que as condições iniciais para otimização destes parâmetros foram baseadas nos resultados obtidos no estudo anterior, para as amostras líquidas (Pereira *et al.*, 2018). Sendo assim, foi fixado o uso da plataforma de grafite recoberta com Zr (400

µg), uma vez que este é de suma importância para evitar a perda de S pela formação da molécula CS₂, conforme discutido anteriormente.

Na Figura 11 estão apresentados os resultados encontrados para a molécula de CS em amostra sólida utilizando diferentes combinações de modificadores, plataforma de grafite recoberta com Zr como modificador permanente, uso de Zr + Pd como modificador em solução e o uso de Zr + a combinação de Pd/Ca em solução. Pode-se observar que a menor sensibilidade foi obtida quando se utilizou apenas Zr como modificador químico.

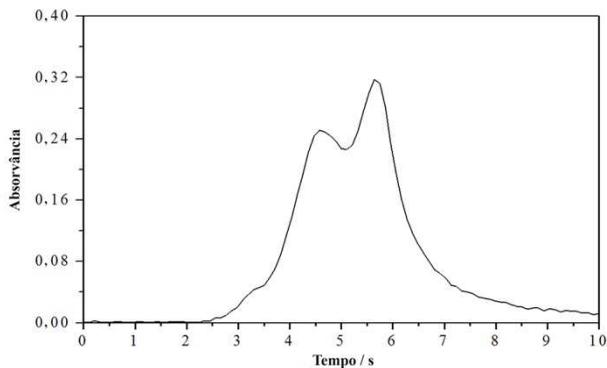
Figura 11 – Curvas de pirólise e vaporização para S *via* absorção molecular de CS utilizando análise direta de sólidos (aproximadamente 0,3 mg de NIST 8415) e Zr (■) como modificador permanente, ou Zr + Pd (●), ou Zr + Pd + Ca (▲). Na otimização da T_{pir}, a T_{vap} foi fixada em 2300 °C e na otimização da T_{vap}, a T_{pir} foi fixada em 400 °C.



Conforme discutido anteriormente, o uso isolado de modificadores químicos permanentes aparentemente não estabiliza de forma eficiente as espécies de enxofre para monitoramento da molécula CS. Assim, visando aumentar a estabilidade térmica e a sensibilidade das espécies de enxofre, foi adicionado 10 µL de Pd (10 g L⁻¹) sobre a amostra em conjunto com o recobrimento de Zr. Conforme discutido na seção

anterior e por outros autores (Resano e Flórez, 2012; Huber *et al.*, 2015; Fick *et al.*, 2018), a alta afinidade do Pd pelo S faz com que haja uma estabilização térmica mais eficiente da molécula de CS além de gerar um aumento na sensibilidade (Figura 11). Entretanto, conforme observado nos experimentos para as amostras líquidas, novamente a combinação Zr + Pd não foi suficiente para estabilizar as espécies de enxofre, sendo observada a formação de um pico duplo em temperaturas maiores que 400 °C (Figura 12). Tal efeito pode estar associado ao maior efeito de estabilização que o Pd causa para espécies inorgânicas quando comparado com as orgânicas (Resano e Flórez, 2012; Fick *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2018), sendo assim, existe um retardo na vaporização das espécies orgânicas ou de uma parcela delas que causa o surgimento de um segundo pico no fim da etapa de atomização.

Figura 12 – Absorvância em função do tempo para a molécula de CS obtida através da vaporização de aproximadamente 0,3 mg de NIST 8415 com 400 mg de Zr como modificador químico permanente e 100 µg de Pd (10 µL de uma solução 10 g L⁻¹) como modificador químico para T_{pir} 400 °C e T_{vap} 2300 °C.



A fim de resolver a problemática da estabilização térmica, avaliou-se o efeito da utilização da combinação de Ca + Pd com a plataforma recoberta com Zr (Figura 11). Embora esta abordagem não tenha gerado um aumento na temperatura de pirólise, o enxofre foi estabilizado de tal modo que não foi mais evidenciado a formação de um pico duplo. Sendo assim, pode-se concluir que foi alcançada uma condição compromisso para as espécies de enxofre, tal condição é condizente com a estabelecida no desenvolvimento para determinação de S via absorção molecular de CS para amostras líquidas (Pereira *et al.*, 2018).

Cabe destacar que quando aplicadas as condições originais do método desenvolvido para amostras líquidas, a sensibilidade obtida não foi a que era esperada. Tal resultado pode estar atribuído a dois fatores: amostras sólidas geralmente são mais complexas que amostras líquidas; e a mobilidade do analito e dos modificadores em soluções é maior do que em amostras sólidas, sendo assim, uma quantidade maior de reagentes é proporcionada para que a reação ocorra mais rápido. Para obter uma

melhor interação entre a amostra e os modificadores químicos, foram conduzidos novos experimentos avaliando a quantidade de Ca e Pd, conforme observado na Tabela 4.

Tabela 4 – Avaliação da influência do volume de Ca (1 g L⁻¹) e Pd (10 g L⁻¹) na formação da molécula de CS.

Volume / μL		Absorvância integrada média / s mg ⁻¹	
Ca	Pd	Média	RSD (%)
10	2	0,19903	13,9
	4	0,24142	2,6
	6	0,25979	6,9
5	4	0,21128	2,1
10		0,24142	2,6
15		0,23772	4,8

Cabe destacar que, embora a sensibilidade tenha sido alterada com o aumento de Ca e Pd, as temperaturas ótimas de pirólise e vaporização permaneceram inalteradas, possibilitando o uso das mesmas condições empregadas até então: temperaturas de pirólise e vaporização de 400 °C e 2300 °C, respectivamente; plataforma recoberta com Zr e a adição de Ca (10 μL de uma solução 1 g L⁻¹) e Pd (4 μL de uma solução 10 g L⁻¹) sobre a amostra.

5.3. Calibração e parâmetros de mérito

5.3.1. Amostras líquidas

Uma vez que a mesma sensibilidade foi alcançada para soluções de enxofre de mesma concentração proveniente de diferentes espécies, foram traçadas curvas de calibração construídas a partir da mistura destes padrões (sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína, (1:1:1)). Nestas condições, uma faixa linear de 0,02 até 2 μg de S (2 a 200 mg L⁻¹ S, 10 μL de injeção) foi obtida, com uma correlação linear de R = 0,996. O LOD e LOQ foram de 6 ng e 20 ng de S (0,6 e 2 mg L⁻¹ de S),

respectivamente, com uma precisão (RSD) de 0,5 a 7% e uma m_0 de 11 ng.

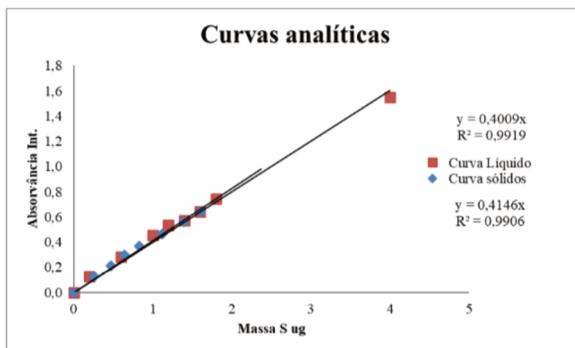
5.3.2. Amostras sólidas

No caso de análise direta de sólidos, uma abordagem interessante é utilizar a calibração com padrões em solução. Esta estratégia traz diversas vantagens, por exemplo, é uma abordagem mais rápida e barata do que quando comparada com a utilização de CRMs para o mesmo fim. Neste procedimento, o comportamento do sinal analítico, sensibilidade relativa, para amostras sólidas deve ser similar àquele observado para padrões em solução, principalmente na ausência de efeitos de matriz pronunciados. Sendo assim, uma comparação entre calibração utilizando padrões em solução e CRM foi conduzida aplicando as melhores condições otimizadas previamente.

A curva analítica utilizando padrões em solução foi investigada na faixa de 0,2 a 4,0 μg de S, através da injeção de quantidades apropriadas de uma mistura de padrões contendo sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína (1:1:1). Para a calibração utilizando análise direta de sólidos, quantidades apropriadas de NIST 8415 (ovo liofilizado) foram pesadas e uma curva variando de 0,3 a 1,6 μg de S foi construída aplicando as mesmas condições que para curva anterior.

Com base na sobreposição das curvas para as amostras líquidas e sólidas (Figura 13), foi observado que as inclinações das duas curvas foram similares ($0,4009 \text{ s } \mu\text{g}^{-1}$ e $0,4146 \text{ s } \mu\text{g}^{-1}$ para líquido e sólido, respectivamente). Isto indica que a calibração utilizando padrões em solução pode ser utilizada. Adicionalmente, os LOQs obtidos para as calibrações com líquido ou sólido foram praticamente os mesmos (33 ng e 34 ng, respectivamente). A m_0 foi de 11 ng em ambos os casos e as concordâncias encontradas para os CRMs utilizando a calibração com padrões em solução ou análise direta de sólidos ficaram entre 93% e 111%.

Figura 13 – Curvas de calibração utilizando padrões em solução (sulfato de amônio, tiouréia e L-cisteína (1:1:1)) e utilizando material de referência certificado (NIST 8415 (ovo liofilizado)).



Os resultados obtidos para a determinação indireta de enxofre via absorção molecular de CS para amostras líquidas e sólidas (utilizando calibração com padrões em solução) estão condizentes com trabalhos prévios encontrados na literatura (Ferreira *et al.*, 2010; Kowalewska, 2011; Pereira *et al.*, 2018). Por exemplo, Resano e Flórez (2012) encontraram LOD de 9 ng de S absoluto no desenvolvimento de método para determinação de enxofre em amostras biológicas, polietileno e CRMs de aço, enquanto que Kowalewska, (Kowalewska, 2011) ao desenvolver um método para determinação de S em amostras derivadas de petróleo, encontrou um LOD de 14 ng. Ambos os trabalhos utilizaram análise direta por GF MAS. Na Tabela 5, é possível observar um comparativo entre alguns métodos encontrados na literatura que determinaram S *via* HR-CS GF MAS, onde o LOD entre outros parâmetros são comparados com os alcançados no presente trabalho.

Tabela 5 – Comparação de diferentes métodos para determinação de S utilizando HR-CS GF MAS.

Molécula	λ / nm	Modificador	LOD / ng	Amostra	Padrão	Referência
CS	258,056	Pd + Mg	14	Produtos de petróleo e CRMs	Polissulfureto de terc-nonilo	(Kowalewska, 2011)
CS	257,958	Pd como NPs Ru como recobrimento	9	Biológica	Na ₂ SO ₄	(Resano e Flórez, 2012)
SnS	271,578	Zr como recobrimento	0,16*	Água	Na ₂ SO ₄	(Baumbach <i>et al.</i> , 2013)
CS	257,592	-	0,15	Carvão	(NH ₄) ₂ SO ₄	(Nakadi <i>et al.</i> , 2013)
CS	258,033	Ru como recobrimento	30	Carvão e CRMs	L-cisteína	(Mior <i>et al.</i> , 2013)
CS	258,033	W como recobrimento	15	Biológica	Tiouréia	(Ferreira <i>et al.</i> , 2010)
CS	258,056	Ca + Pd Zr como recobrimento	6	Biológica, água, suco e CRMs	Mix ((NH ₄) ₂ SO ₄ , L-cisteína e tiouréia)	Este trabalho**
CS	258,056	Ca + Pd Zr como recobrimento	10	Café, farinhas de aveia e trigo, talco e CRMs	Mix ((NH ₄) ₂ SO ₄ , L-cisteína e tiouréia)	Este trabalho***

Nps = nanopartículas, * = calculado a partir de uma injeção de 10 μ L de amostra, ** amostras líquidas e ***amostras sólidas

Em geral, o LOD absoluto encontrado neste trabalho se mostra comparável em termos de detectabilidade com aqueles já publicados na literatura que também utilizam a molécula CS para monitoramento. Além disso, em alguns casos o LOD pode ser mais de duas a cinco vezes melhor do que os já reportados para amostras biológicas (Ferreira *et al.*, 2010), petróleo (Kowalewska, 2011) e carvão (Mior *et al.*, 2013) utilizando HR-CS GF MAS.

5.4. Determinação de enxofre em diferentes amostras

Os métodos desenvolvidos neste trabalho foram aplicados para a determinação de enxofre em quatro amostras líquidas, as quais duas são de origem biológica (urina humana e leite), água de mangue e suco de laranja. Ainda, o método foi aplicado para mais quatro amostras sólidas, sendo elas café em pó, talco, farinha de aveia e de trigo. Adicionalmente, quatro CRM sólidos foram utilizados, no qual dois deles foram submetidos a um processo de decomposição assistida por radiação micro-ondas para posterior determinação de S por HR-CS GF MAS para avaliar a exatidão do método para amostras líquidas. Já para a análise direta de sólidos, foram utilizados três CRMs para avaliar a exatidão do método. Na Tabela 6 estão apresentadas a comparação dos resultados encontrados para as amostras utilizadas no método para líquidos.

Tabela 6 – Determinação de S utilizando HR-CS GF MAS *via* CS em diferentes amostras em comparação com um procedimento de decomposição. Os valores representam a média de cinco medidas \pm o desvio padrão (SD).

Amostra	HR-CS GF MAS		Certificado
	Direta/mg L ⁻¹	Decomposição/mg L ⁻¹	
Água de mangue	6,3 \pm 0,4	6,0 \pm 0,1	-
Suco de laranja	49,2 \pm 2,6	50,8 \pm 1,0	-
Leite	196,0 \pm 13,6	186,2 \pm 2,1	-
Urina	138,1 \pm 5,1	136,5 \pm 0,8	-
NIST 8415**	-	0,55 \pm 0,02*	0,51 \pm 0,050*
NIST 1568a***	-	0,119 \pm 0,01*	0,120 \pm 0,002*

* resultados apresentados em % (m/m), **ovo liofilizado e ***farinha de arroz

Em todos os casos, diferenças entre as concentrações encontradas pelos dois métodos (método proposto e método utilizando decomposição), não foram significativas de acordo com testes estatísticos (Teste-t, $p > 0,05$). Os dois procedimentos aplicados apresentaram desempenho satisfatório com RSDs entre 0,5% e 7%. Embora CRMs sólidos digeridos tenham sido empregados para avaliar a exatidão, a mesma não foi prejudicada. Sendo assim, as exatidões obtidas para o NIST 8415 e para o NIST 1568^a foram de 100% e 107%, respectivamente.

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados para a determinação de enxofre via absorção molecular de CS utilizando a análise direta de sólidos e calibração por padrões em solução ou utilizando calibração com CRM. Cabe destacar que em ambas as abordagens de calibração apresentaram concordâncias com os valores certificados $> 93\%$.

Tabela 7 – Resultados encontrados para determinação de S via monitoramento da molécula de CS utilizando análise direta de sólidos para diferentes amostras e CRMs. Os valores estão representados pela média de cinco medidas \pm o desvio padrão (SD)

Amostra	Concentração % \pm SD		Certificado	Concordância % \pm SD	
	SS	Calib. Padrão Aq.		SS	Calib. Padrão Aq.
Café em pó	0,20 \pm 0,03	0,21 \pm 0,01	-	-	-
Talco	2,64 \pm 0,33	2,73 \pm 0,33	-	-	-
Farinha de trigo	0,170 \pm 0,002	0,170 \pm 0,001	-	-	-
Farinha de aveia	0,20 \pm 0,01	0,20 \pm 0,03	-	-	-
NIST 8415*	0,49 \pm 0,04	0,51 \pm 0,04	0,51 \pm 0,05	100 \pm 9	104 \pm 9
NIST 8414	0,75 \pm 0,06	0,77 \pm 0,06	0,79 \pm 0,04	93 \pm 7	96 \pm 7
NIST 1648a	5,73 \pm 0,41	5,93 \pm 0,49	5,51 \pm 0,36	107 \pm 9	111 \pm 9

* Amostra usada para calibração

Conforme observado, a amostra de talco foi a que apresentou maior concentração de enxofre ($\approx 2,7\%$), enquanto que as outras amostras apresentaram concentrações de enxofre em torno de $0,2\%$. As quantidades de enxofre encontradas nas amostras de café em pó e farinha de trigo foram similares às encontradas em trabalhos prévios de Ballesteros et al., 2014 e Peterson et al., 1986 utilizando as técnicas de ICP OES e espectrometria de fluorescência por energia dispersiva de raio-X.

Um ponto que deve ser destacado neste estudo é a diversidade das matrizes empregadas. Cinco amostras (ovo liofilizado, músculo bovino, farinha de trigo e farinha de aveia) com composição de espécies de enxofre majoritariamente orgânica. Duas amostras contendo

predominantemente espécies inorgânicas de enxofre (talco e material particulado). Por fim, uma amostra contendo uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos (café em pó). Esta, contém compostos orgânicos de enxofre como o 2-furfuril metil dissulfeto, dimetil trissulfeto e dimetil dissulfeto, assim como sulfato gerado pela oxidação devido a processos de tosta (Ballesteros *et al.*, 2014). Obviamente material particulado contém traços de material orgânico oriundo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entretanto, esta fração pode ser praticamente negligenciada frente à fração inorgânica.

A similaridade dos resultados obtidos neste estudo em comparação com outros estudos (Peterson *et al.*, 1986; Ballesteros *et al.*, 2014), acrescida dos altos valores de concordância com os valores de referência dos CRMs ajudam a sustentar a confiabilidade do método desenvolvido. Ainda, tais resultados indicam que o presente método pode ser aplicado em uma variedade de amostras. Assim, a mistura de Ca + Pd + Zr pode ser proposta como uma possível combinação universal de modificadores químicos para a determinação de enxofre via monitoramento da molécula de CS por HR-CS GF MAS. Estes resultados devem proporcionar uma base para futuros estudos no entendimento dos mecanismos envolvidos na estabilização térmica de moléculas em MAS, principalmente no que tange moléculas de enxofre.

6. Conclusão Parte 1

Neste capítulo, dois métodos simples, rápidos e confiáveis foram desenvolvidos para a determinação de enxofre *via* espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua utilizando amostras líquidas e análise direta de sólidos. Os presentes métodos utilizaram uma nova combinação de modificadores químicos que consiste no uso da plataforma recoberta com Zr e uma mistura de Pd/Ca adicionado sobre a amostra. Nestas condições, as temperaturas ótimas de pirólise foram de 400 °C para amostras sólidas e 600 °C para amostras líquidas e para vaporização foi de 2300 °C em ambos os casos. Tal configuração permitiu a vaporização e quantificação de três espécies de enxofre (sulfato, tiouréia e L-cisteína), no qual as espécies contendo ligação iônica, insaturada e saturada apresentaram comportamento térmico similar quando vaporizadas em forno de grafite, demonstrando que o método pode ser aplicado em matrizes complexas, por exemplo, de origem biológica e ou utilizando a análise direta de sólidos. Ainda, foi possível utilizar a calibração por padrões em solução para quantificação de enxofre em amostras sólidas.

O presente trabalho pôde agrupar o conhecimento descrito na literatura (concordantes e discordantes) para determinação de S *via* HR-CS MAS monitorando a molécula de CS e criar uma solução para a problemática da diferença de comportamento térmico existente. Ainda, foi demonstrado que se a escolha de modificadores não for adequada, haverá um favorecimento para um tipo de espécie de enxofre (orgânica ou inorgânica) na formação da molécula CS.

PARTE 2 – AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE CS NO INTERIOR DO TUBO DE GRAFITE

7. Materiais e Métodos

7.1. Procedimento para avaliação dos possíveis mecanismos de formação da molécula de CS no tubo de grafite

Para o segundo estudo, que trata possíveis fatores que influenciam a formação da molécula de CS no interior do tubo de grafite, as seguintes condições foram avaliadas: formação da molécula de CS sem o uso de modificadores químicos e com o uso de Pd como modificador em ambas as plataformas (grafite e Ta), assim como, a avaliação do modificador químico separado da amostra, ou seja, o modificador foi depositado na parede do tubo enquanto que o padrão foi depositado na plataforma de Ta. Cabe ressaltar que este experimento foi conduzido apenas para a plataforma de Ta pois o objetivo era isolar o padrão do contato com o C, ao mesmo tempo em que mantia o modificador químico em contato com o C.

O padrão de enxofre escolhido para a condução dos experimentos foi o sulfato de amônio. Este padrão foi escolhido pois com isso é possível prover dois cenários um em que o enxofre tem uma fonte de C ainda na fase condensada (quando em contato com o grafite) e outro em que o contato com o C só é feito em fase gasosa (após vaporização), uma vez que a plataforma de Ta isola o contato com C na fase condensada. Cabe destacar que os modificadores químicos utilizados nesta etapa foram os mesmos que os utilizados anteriormente e o programa de temperatura foi baseado no trabalho de Gunduz e Akman (2014), conforme apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Programa de temperatura utilizado para o estudo dos fatores que influenciam na formação da molécula de CS; a vazão de argônio será mantida em $2,0 \text{ L min}^{-1}$ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização.

Estágio	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
Secagem 1	110	6	15
Secagem 2	120	10	10
Pirólise	800	50	15
Vaporização	2200	3000	5
Limpeza	2550	1000	7

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o presente momento não há nenhum estudo que descreva como a molécula de CS é formada no interior do tubo de grafite. Conforme descrito em trabalhos prévios (Welz *et al.*, 2009; Ferreira *et al.*, 2010; Kowalewska, 2011) que determinaram enxofre através do monitoramento da molécula de CS pela técnica de HR GF MAS, o uso de metais formadores de carbetos é imprescindível para evitar a formação de CS₂. Entretanto, nenhuma informação sobre quando ou em que fase (condensada ou vapor) ocorre a formação da molécula de CS pode ser encontrada. Ainda, não há relatos de o quanto o contato da amostra e/ou padrão com o grafite pode influenciar na formação da molécula de CS.

Com base no que foi exposto, foram estudadas a influência de seis condições, utilizando plataforma de grafite ou plataforma de tântalo, na formação da molécula de CS no interior do tubo, sendo elas: a observação da formação da molécula de CS na plataforma de grafite e de Ta sem a presença de modificadores químicos; com a adição de Pd como modificador químico em ambas as plataformas; com o modificador químico depositado separadamente do padrão (para plataforma de Ta), ou seja, primeiramente é depositado o modificador químico no interior do tubo e em um segundo momento é inserida a plataforma com o padrão, tal procedimento já foi utilizado em um estudo de Pereira *et al.* (2014); com

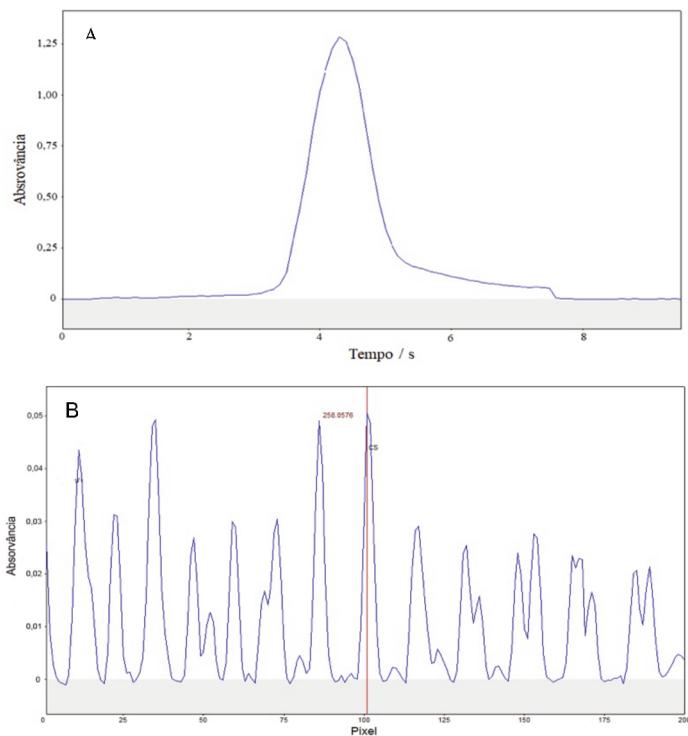
a parede do tubo recoberta com Zr mais Pd como modificador químico (para plataforma de Ta).

8.1. Formação da molécula de CS sem o uso de modificadores

8.1.1. Plataforma de grafite

Como esperado, a molécula de CS foi formada com sucesso na plataforma de grafite sem a presença de nenhum modificador. O sinal de absorvância resolvido no tempo obtido para uma massa de 10 μg de enxofre no pixel central ($\text{CP} \pm 2$, do inglês, *center pixel*) em 258,056 nm utilizando como T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente, com um tempo de vaporização de 7 s pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de grafite sem a presença de modificador.



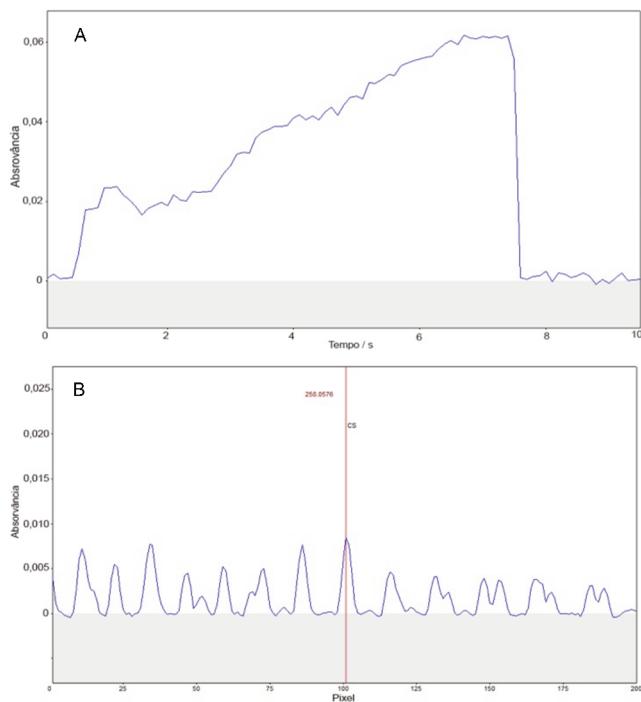
Cabe destacar que o objetivo deste capítulo não é encontrar a maior sensibilidade para a molécula de CS e sim demonstrar quando esta é formada. Assim, experimentos avaliando curvas de pirólise e vaporização não foram conduzidos.

8.1.2. Plataforma de Ta

Com a finalidade de avaliar o papel do carbono (fase condensada) na formação da molécula de CS, foi conduzida a vaporização do padrão

de sulfato utilizando uma plataforma de Ta, sem a presença de modificadores químicos e com o mesmo programa de temperatura que a o experimento anterior. Na Figura 15 pode ser observado a absorvância resolvida no tempo para esta configuração de experimento.

Figura 15 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 μg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta sem a presença de modificador.



Como pode ser observado, um sinal pequeno e difuso foi obtido nestas condições. Tal resposta pode indicar que o enxofre vaporizado está reagindo com o carbono do tubo no pequeno intervalo de tempo entre pirólise e vaporização e formando a molécula de CS. Isto pode indicar que para que haja a formação quantitativa da molécula de CS o padrão

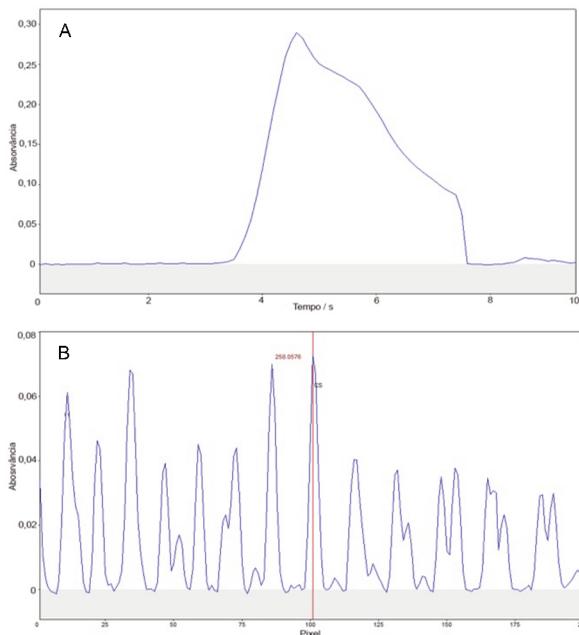
precisa estar em contato com o grafite, para que o mesmo penetre nos interstícios do tubo, para formar compostos de intercalação (Ortner *et al.*, 2002), além de interagir por um período maior com o grafite e assim ocorrer a formação da molécula de CS. Para avaliar a influência de outras variáveis, novos experimentos foram conduzidos.

8.2. Formação da molécula de CS com uso de Pd como modificador químico

8.2.1. Plataforma de grafite

A função do Pd como modificador químico é um assunto bastante explorado na literatura (Ferreira *et al.*, 2010; Kowalewska, 2011; Resano e Florez, 2012; Gunduz e Akman, 2015). Sua ação como modificador ocorre através da penetração dos átomos de Pd no tubo para formar uma rede de intercalação entre átomos de C-Pd. Em seguida, o Pd atua como um doador de elétrons, dessa forma retendo o elemento alvo (Ortner *et al.*, 2002). Conforme esperado, o uso do Pd proveu um sinal integrado maior quando comparado com o experimento sem modificador (Figura 16).

Figura 16 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 μg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 $^{\circ}\text{C}$ e 2200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente; padrão inserido na plataforma de grafite na presença de Pd como modificador químico.



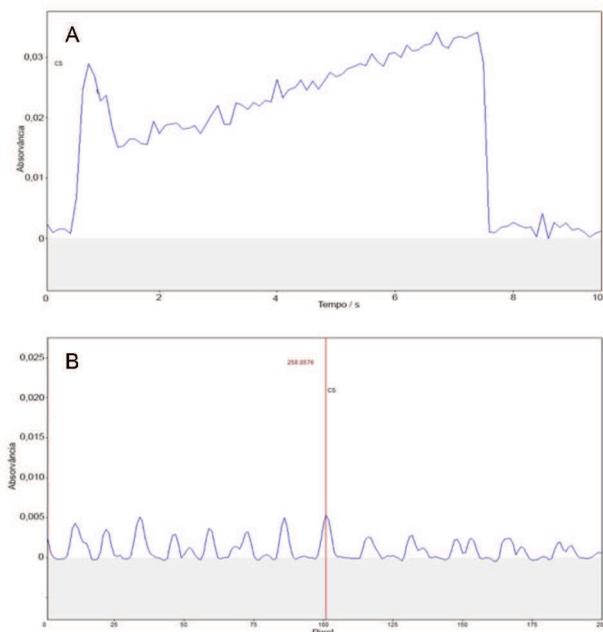
Além da maior resposta, o formato do pico mostra que há uma vaporização lenta, isto pode indicar que o Pd está atuando na retenção e estabilização do enxofre para conseqüente formação da molécula de CS. Para obter mais informações sobre a ação do Pd na estabilização do enxofre, foi conduzido um novo experimento avaliando a influência do mesmo sem estar em contato com o grafite.

8.2.2. Plataforma de Ta

O espectro de absorvância resolvido no tempo obtido para molécula de CS utilizando 5 μL de Pd (10 g L^{-1}) como modificador químico, T_{pir} e T_{vap} de 800 $^{\circ}\text{C}$ e 2200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, está representado na Figura 17.

Embora o fenômeno de intercalação não ocorra na plataforma de Ta, os átomos de Pd podem reagir com os átomos de enxofre uma vez que estes elementos possuem alta afinidade (Kowalewska, 2011) e, de alguma forma, estabilizar o enxofre até que haja uma interação entre este e o carbono em fase gasosa. Conforme observado na Figura 16, o sinal para esta condição é ligeiramente inferior que para a configuração com plataforma de Ta e sem modificador. Provavelmente essa diferença exista pelo fato de o Pd estar causando um retardo na vaporização do enxofre, que é quando este entra em contato com o carbono do grafite do tubo e gere a molécula de CS, sendo assim, o sinal torna-se longo e de baixa intensidade.

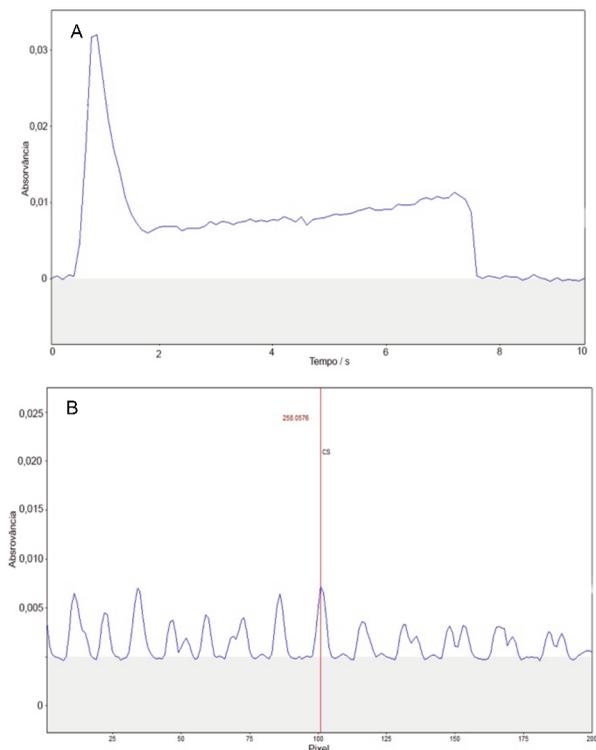
Figura 17 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 µg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 °C e 2200 °C, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta com a adição de Pd como modificador químico.



8.3. Formação da molécula de CS com modificador químico depositado separadamente da amostra na plataforma de Ta

Como o uso de Pd na plataforma não foi suficiente para estabilizar o enxofre a ponto de se obter um sinal satisfatório, decidiu-se aplicar o modificador separado da amostra diretamente na parede do tubo, para que os mecanismos de intercalação ocorram e ver qual a influência disto na formação da molécula de CS. Esta abordagem já foi previamente adotada, só que com outra finalidade, para mais informação consultar o trabalho de Pereira *et al.* (2014). O espectro de absorvância para molécula de CS resolvido no tempo apresentado na Figura 18 foi obtido para a vaporização do padrão de enxofre na plataforma de Ta e com o modificador de Pd depositado na parede do tubo. As T_{pir} e T_{vap} foram mantidas conforme nos experimentos anteriores 800 °C e 2200 °C, respectivamente.

Figura 18 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 μg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 $^{\circ}\text{C}$ e 2200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta com o uso de Pd como modificador químico, separado da amostra (na parede de tubo).

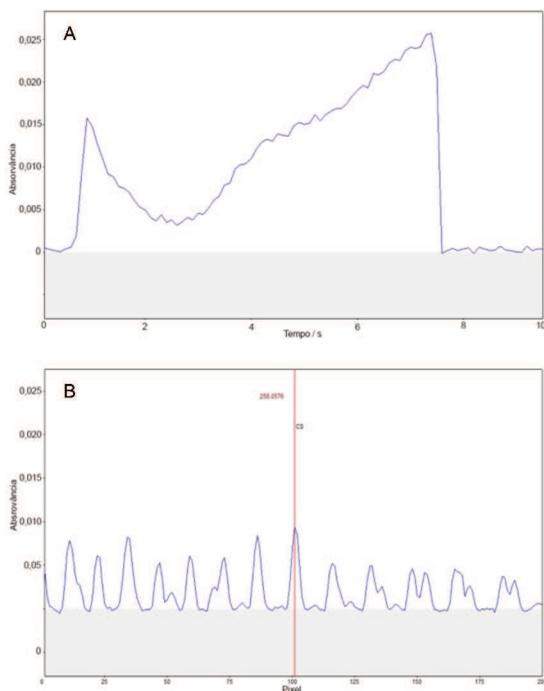


Como pode ser observado na Figura 17, o comportamento se torna diferente do observado até o momento. Existe uma rápida vaporização de uma parcela do enxofre seguida de uma vaporização lenta e constante do restante de enxofre. Tal comportamento está atrelado à modificação com Pd na superfície do tubo. A rede de intercalação Pd-C que provavelmente é gerada mais eficiente quando o Pd está em contato direto com o grafite pode estar gerando uma superfície doadora de elétrons que é capaz de estabilizar o enxofre por tempo suficiente para

interagir com o carbono e gerar a molécula de CS. Por outro lado, é difícil supor o que desacelera essa reação e faz com que ocorra uma liberação lenta e constante da molécula de CS.

Com o intuito de confirmar que a modificação com Pd na superfície do tubo está fazendo a diferença na formação da molécula de CS, um novo recobrimento, mas desta vez com Zr foi efetuado (Figura 19). Cabe destacar que Pd foi utilizado como modificador químico em solução separado da amostra, conforme experimento anterior.

Figura 19 – Sinal de absorvância resolvido em função do tempo (A) e resolvido por pixel (B) para molécula de CS no comprimento de onda de 258,0576 nm. Condições: 10 μg de enxofre (sulfato de amônio); T_{pir} e T_{vap} de 800 $^{\circ}\text{C}$ e 2200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente; padrão inserido na plataforma de Ta em um tubo recoberto com Zr e o uso de Pd como modificador químico adicionado separadamente do padrão.



Embora um padrão semelhante tenha sido obtido, uma rápida vaporização no início seguida de uma vaporização mais lenta pode ser observada, evidenciando que de fato a modificação com Pd (para gerar Pd-C) faz a diferença na formação da molécula de CS, uma vez que o mesmo espectro de absorção não foi alcançado.

O tempo que o enxofre permanece estabilizado no interior do tubo pode ser um ponto chave para que a fase gasosa interaja com o carbono do grafite e forme CS. Talvez devido a este fato a permeação no tubo de grafite para que haja a formação de compostos de intercalação, conforme observado para Pd, ainda na fase condensada seja crucial. Evidentemente mais estudos precisam ser conduzidos para confirmar as especulações aqui levantadas e assim elucidar os mecanismos de formação da molécula de CS ou até mesmo de outras moléculas estudadas na MAS.

8.4. Conclusão parcial da parte 2

Através da HR-CS MAS foram investigados os possíveis meios de formação da molécula de CS no interior do tubo de grafite. Resultados preliminares forneceram algum conhecimento sobre as condições necessárias para a formação da molécula de CS em altas temperaturas na presença de grafite. Assim, após avaliar os resultados e através das especulações levantadas pode-se considerar que a formação da molécula de CS pode envolver tanto mecanismos na fase condensada quanto na fase gasosa. Entretanto, ao que parece, a formação quantitativa ocorre em fase condensada.

9. REFERÊNCIAS

AKMAN, SULEYMAN; WELZ, BERNHARD; OZBEK, NIL; PEREIRA, EDERSON R. CHAPTER 5. Fluorine Determination in Milk, Tea and Water by High-Resolution, High-Temperature Molecular Absorption Spectrometry. Food and Nutritional Components in Focus. 1ed.: Royal Society of Chemistry, 2015, v. , p. 75-95.

AMAS, R. S.; DONATI, G. L.; NOBREGA, J. A. Sulfur determination in fuels by ICP-OES and ICP-MS to meet increasingly stricter legislation requirements. **Spectroscopy**, v. 29, n. 3, p. 24-33, 2014.

ANVISA. **RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC N° 123 DE 04 DE NOVEMBRO de 2016. Dispõe sobre os aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em vinhos.** 2016.

BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493-3503, 2014.

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

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

BURAKHAM, R. et al. Flow injection spectrophotometry coupled with a crushed barium sulfate reactor column for the determination of sulfate ion in water samples. **Talanta**, v. 64, n. 5, p. 1147-1150, 2004.

CADORIM, H. R. et al. Determination of sulfur in crude oil using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the SnS molecule in a graphite furnace. **Talanta**, v. 146, p. 203-208, 2016.

CAMERA, A. S. et al. Method development and validation for sulfur determination via CS molecule in petroleum green coke by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 134, n. Supplement C, p. 301-308, 2017.

CHESNIN, L.; YIEN, C. Turbidimetric determination of available sulfates. **Soil Science Society of America Journal**, v. 15, n. C, p. 149-151, 1951.

COMMISSION REGULATION (EU) No 1129/2011 of 11 November 2011 amending Annex II to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives.

DITTRICH, K.; VORBERG, B. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette: Teil 8. Untersuchung der GeS-Molekülabsorption und Bestimmung von S-Species durch Lichtabsorption von GeS-Molekülen. **Analytica Chimica Acta**, v. 152, p. 149-161, 1983.

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.

Environmental Protection Agency, in: Environmental Protection Agency (Editor), Motor Vehicle Emission and Fuel Standards, 2014. EPA-420-FFig.3. Distribution of published articles in different fields. 14e009.,

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, n. 7, p. 1039-1045, 2010.

FICK, S. S. et al. Investigation of spectral interference in the determination of Pb in road dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2018.

FLÓREZ, M. R.; RESANO, M. Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 32-39, 2013.

GLEISNER, H.; WELZ, B.; EINAX, J. W. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 9-10, p. 864-869, 2010.

GUI-RU, X. et al. Accurate Determination of Sulphur Content in Sediments by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Combined with Microwave Digestion and Studies on Related Matrix Effect. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 273-280, 2016.

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, Part 1, p. 718-723, 2014.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Determination of sulphur in various vegetables by solid sampling high-resolution electrothermal molecular absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 172, p. 213-218, 2015.

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, 1975.

HEISERMAN, D. **Exploring chemical elements and their compounds**. McGraw-Hill, 1991.

HUANG, M. D. et al. Investigation of high-resolution absorption spectra of diatomic sulfides of group 14 elements in graphite furnace and the comparison of their performance for sulfur determination. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 135, p. 15-21, 2017.

HUANG, M. D. et al. Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air-acetylene flame. **Analytical and bioanalytical chemistry**, 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, n. Supplement C, p. 68-74, 2015/06/01/ 2015.

IHNAT, M.; STOEPLER, M. Preliminary assessment of homogeneity of new candidate agricultural/food reference materials. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 338, n. 4, p. 455-460, 1990.

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.

LEE, L. Y. et al. Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, n. 2, p. 140-145, 2001.

MARTÍNEZ-SIERRA, J. G. et al. Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 108, p. 35-52, 2015.

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, n. Supplement C, p. 368-374, 2013/03/15/ 2013.

MKETO, N.; NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. Environmentally friendly microwave-assisted sequential extraction method followed by ICP-OES and ion-chromatographic analysis for rapid determination of sulphur forms in coal samples. **Talanta**, v. 182, p. 567-573, 2018.

NAKADI, F. V.; ROSA, L. R.; DA VEIGA, M. A. 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.

NEČEMER, M. et al. Determination of sulfur and chlorine in fodder by X-ray fluorescence spectral analysis and comparison with other analytical methods. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, n. 7, p. 1367-1373, 2003.

NUNES, T. S. et al. Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation. **Analytical Methods**, v. 7, n. 5, p. 2129-2134, 2015.

ORTNER, H. et al. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (a tutorial review). **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1835-1853, 2002.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of total sulfur in food samples by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace

molecular absorption spectrometry. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 20, p. 4816-4821, 2013.

OZBEK, N.; BAYSAL, A. A new approach for the determination of sulphur in food samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometer. **Food chemistry**, v. 168, p. 460-463, 2015.

OZBEK, N.; BAYSAL, A. Determination of sulfur by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry: Review of studies over the last 10 years. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 88, p. 62-76, 2017a.

OZBEK, N.; BAYSAL, A. Determination of sulfur in human hair using high resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and its correlation with total protein and albumin. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 130, p. 17-20, 2017b.

PARVINEN, P.; LAJUNEN, L. H. 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.

PEREIRA, É. R. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de flúor, cloro e bromo em amostras de carvão e tecido biológico por espectrometria de absorção molecular utilizando análise direta de amostras sólidas e investigação de novas espécies de arsenolipídeos em óleo de peixe.** 2017. 160 Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina

PEREIRA, É. R. et al. Method development for the determination of bromine in coal using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 96, p. 33-39, 2014.

PEREIRA, É. R. et al. Investigation of chemical modifiers for the direct determination of arsenic in fish oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 150, p. 142-147, 4/1/ 2016.

PEREIRA, E. R.; WELZ, B.; VIEIRA, A. A. A systematic look at carbon monosulfide molecule and chemical modifiers for the determination of sulfur by HR-CS GF MAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2018.

PEREIRA, L. S. et al. Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 8, p. 1822-1827, 2015.

PETERSON, C.; JOHNSON, V.; MATTERN, P. of Wheat Flour, Bran, and Grain. **Cereal Chem**, v. 63, n. 3, p. 183-186, 1986.

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.

SLAVIN, W.; MANNING, D.; CARNRICK, G. Fast analysis with Zeeman graphite furnace AAS. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 44, n. 12, p. 1237-1243, 1989.

TINAS, H.; OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of lead in flour samples directly by solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 140, p. 73-75, 2018.

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.

TOBISZEWSKI, M.; MECHLIŃSKA, A.; NAMIEŚNIK, J. Green analytical chemistry—theory and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 2869-2878, 2010.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim Vhc: 1985.

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

WELZ, B. 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.

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, 2009/08/11/ 2009.

WELZ, B. et al. High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry—a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 5, p. 327-354, 2010.

WELZ, B. et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 7-8, p. 2085-2095, 2007.

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.

WŁODEK, P. et al. Thiol levels, protein carbonylation and anaerobic sulfur metabolism in erythrocytes of peritoneal dialysis and predialysis patients. **Nephrology**, v. 15, n. 8, p. 755-761, 2010.

ZMOZINSKI, A. V. et al. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry—A fast and reliable screening

procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood.
Talanta, v. 134, p. 224-231, 3/1/ 2015.