



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Heloisa Rosangela Cadorim

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NÃO  
METAIS EM AMOSTRAS DE MATRIZES COMPLEXAS POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO UTILIZANDO ANÁLISE  
DIRETA DE SÓLIDOS**

Florianópolis

2020

Heloisa Rosangela Cadorim

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NÃO  
METAIS EM AMOSTRAS DE MATRIZES COMPLEXAS POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO UTILIZANDO ANÁLISE  
DIRETA DE SÓLIDOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação da  
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção  
do título de Doutora em Química  
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha  
Prof. Dr. Bernhard Welz (*in memoriam*)

Florianópolis

2020

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

Cadorim, Heloisa Rosangela

Desenvolvimento de métodos para a determinação de não metais em amostras de matrizes complexas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução utilizando análise direta de sólidos / Heloisa Rosangela Cadorim ; orientador, Eduardo Carasek da Rocha, 2020. 110 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020. Inclui referências.

1. Química. 2. SS-HR-CS GF MAS. 3. Flúor. 4. Enxofre. 5. Absorção molecular. I. Carasek da Rocha, Eduardo . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

Heloisa Rosangela Cadorim

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NÃO  
METAIS EM AMOSTRAS DE MATRIZES COMPLEXAS POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO UTILIZANDO ANÁLISE  
DIRETA DE SÓLIDOS**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Universidade Federal de Santa Maria

Prof.(a) Dr.(a) Daiane Paula Cunha de Quadros

Instituto Federal Catarinense

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Orientador(a)

Florianópolis, 2020.

Aos meus pais

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho todos os dias.

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

Agradeço ao professor Dr. Bernhard Welz pela oportunidade concedida e pela orientação, sempre disposto a ajudar, com bom humor e dedicação. Essa tese é dedicada à sua memória.

Agradeço ao professor Dr. Eduardo Carasek por todo o apoio oferecido, pela orientação e pelo carinho de todos os dias.

Agradeço também aos membros da banca examinadora por terem aceitado prontamente nosso convite e por estarem dispostos a contribuir com esse trabalho.

A todos os amigos do laboratório Cromaas, que compartilharam comigo alguma parte desses quatro anos. Agradeço pelos ensinamentos, pela convivência e pelos momentos de descontração. Todos contribuíram de diferentes formas para realização desse trabalho.

À Analytik Jena, à Capes e ao INCT de Energia e Meio Ambiente agradeço o auxílio e suporte financeiro.

Ao Departamento de Química e à Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço que tive à disposição nesses 12 anos de vida acadêmica. Bacharelado, Mestrado e Doutorado em Química em universidade pública e de qualidade.

## RESUMO

Esse trabalho descreve o desenvolvimento de duas metodologias analíticas para a determinação de flúor e enxofre, respectivamente, a partir das moléculas diatômicas CaF e SnS, formadas no forno de grafite (GF) e quantificadas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS). O primeiro método trata da determinação de flúor em amostras de concentrado de cobre utilizando análise direta de sólidos (SS). A absorvância da molécula CaF foi medida no comprimento de onda de 606,440 nm. Paládio, rutênio, tungstênio e irídio, bem como a mistura de paládio/magnésio, foram avaliados como modificadores permanentes e em solução, respectivamente, a fim de garantir a máxima eficiência das etapas de pirólise e vaporização das curvas de aquecimento envolvendo GF. O segundo método descreve o emprego da molécula SnS na determinação de enxofre em amostras de material particulado atmosférico utilizando SS. A absorvância foi medida usando o comprimento de onda em 271,624 nm. Zircônio e paládio, bem como a mistura de paládio/magnésio, foram avaliados como modificadores químicos permanentes e em solução. Os métodos propostos foram cuidadosamente otimizados, com atenção especial para os programas de temperatura, efeito da concentração do reagente formador da molécula e massa de amostra introduzida no tubo. A exatidão de cada método foi avaliada utilizando diferentes materiais de referências com concentrações certificadas dos analitos; e as concentrações encontradas pelos métodos propostos foram ainda comparadas com a quantificação realizada com outras moléculas (InF, GaF e CS), mostrando boa concordância (com um nível de confiança de 95%) entre os métodos comparados e entre os resultados encontrados para os materiais certificados. É importante destacar que estes trabalhos estão entre os poucos que utilizam SS como forma de introdução de amostra complexas para análise de não-metals, especialmente para SnS, podendo ainda utilizar soluções aquosas para as curvas de calibração.

**Palavras-chave:** SS-HR-CS GF MAS. Flúor. Enxofre. Determinação de não-metals. Absorção molecular.

## ABSTRACT

This work describes the development of two analytical methodologies, which determine fluoride and sulfur such as diatomic molecules CaF and SnS, respectively, formed in graphite furnace (GF) and quantified by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS). The first methodology shows the determination of fluoride in copper concentrate samples using direct solid sample analysis (SS). The molecular absorbance of the CaF has been measured using the wavelength at 606.440 nm. Palladium, ruthenium, tungsten and iridium, as well as the mixture of palladium/magnesium were employed as permanent modifiers and modifier in solution, respectively, in order to obtain the maximum efficiency in the pyrolysis and vaporization steps at the temperature program. The second methodology describes the use of the SnS molecule in the determination of sulfur in airborne particulate matter samples using SS. The molecular absorbance has been measured using the wavelength at 271,624 nm. Zirconium and palladium, as well as the mixture of palladium/magnesium were evaluated as permanent chemical modifiers and modifier in solution. The proposed methods have been carefully optimized, with attention to temperature programs, concentration of the molecule-forming reagent and sample mass introduced. The accuracy of each method was evaluated using different certified reference materials and the concentrations found from the proposed methodology were compared to those performed with other molecules (InF, GaF and CS), showing good agreement (confidence level of 95%) between the compared methods and the certified values. Importantly, these works are among few methodologies which use the SS as a complex sample introduction approach for non-metal analysis, especially for SnS, and may use aqueous solutions for the calibration curves.

**Keywords:** SS-HR-CS GF MAS. Determination of non-metal. Molecular absorption.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Espectro hipotético apresentado para fins de ilustração, com duas transições eletrônicas, cada uma com várias transições vibracionais e estrutura rotacional fina sobreposta. ....26
- Figura 2.** Sinais analíticos para a molécula CaF a 606,440 nm usando diferentes modificadores químicos (cerca de 0,1 mg de CRM NCS DC28059). Temperatura de pirólise ( $T_{\text{pir}}$ ): 900 °C; temperatura de vaporização ( $T_{\text{vap}}$ ): 2400 °C. ....49
- Figura 3.** Espectro de absorção temporalmente resolvido da molécula CaF na vizinhança de 606,440 nm para 0,1 mg de CRM NCS DC28059, usando análise direta de amostras sólidas e  $\text{Pd}_{\text{per}} + \text{Pd/Mg}$  como modificador químico: (A) sem correção de fundo; (B) com correção de fundo de mínimos quadrados subtraindo o espectro da molécula MgO. ....51
- Figura 4.** Curvas de temperaturas de pirólise e vaporização para a molécula CaF a 606,440 nm, com Pd como modificador químico permanente e Pd/Mg como modificador em solução. Os valores de absorvância integrada foram normalizados para a massa de F; (●) padrões aquosos; (■) CRM NCS DC28059. A  $T_{\text{vap}}$  para a curva de pirólise foi 2400 °C e a  $T_{\text{pir}}$  para a curva de vaporização foi 900 °C. ....52
- Figura 5.** Sinais analíticos para a molécula CaF a 606,440 nm usando uma plataforma nova usando a combinação  $\text{Pd}_{\text{per}} + \text{Pd/Mg}$  e depois de um número crescente de vaporizações (cerca de 0,1 mg de CRM NCS DC28059). Temperatura de pirólise: 900 °C; temperatura de vaporização: 2400 °C. ....54
- Figura 6.** Absorvância integrada para a molécula CaF com diferentes razões Ca/F: (●) padrões aquosos e (■) CRM NCS DC28059. ....55
- Figura 7.** Avaliação do efeito da massa de CRM NCS DC28059 adicionada ao tubo de grafite utilizando a combinação  $\text{Pd}_{\text{per}} + \text{Pd/Mg}$  como modificadores químicos.  $T_{\text{pir}}$ : 900 °C e  $T_{\text{vap}}$ : 2400 °C. ....57
- Figura 8.** Influência dos principais componentes do concentrado de cobre na absorvância integrada da molécula CaF a 606,440 nm. A molécula CaF foi formada usando padrões aquosos (100 ng F e 200 µg Ca) e a combinação  $\text{Pd}_{\text{per}} + \text{Pd/Mg}$  como modificadores químicos. O sinal é expresso em porcentagem relativa à “massa zero”. ....59
- Figura 9.** Espectro de absorção temporalmente resolvido da molécula SnS na vizinhança de 271,624 nm para 0,1 mg do CRM NIST 1649b – Pó urbano e 200 µg Sn, usando análise direta de amostras sólidas. O espectro foi obtido utilizando as condições experimentais já

otimizadas, como tubo de grafite recoberto com Pd<sub>per</sub> e programa de temperatura com T<sub>pir</sub>: 600 °C e T<sub>vap</sub>: 1700 °C. .... 70

**Figura 10.** Avaliação do efeito da rampa de aquecimento da etapa de pirólise na formação da molécula SnS para 10 µL do padrão aquoso (50 mg L<sup>-1</sup> S) em azul e para cerca de 0,1 mg de CRM NIST 1649b em vermelho: (A) efeito sobre a magnitude do sinal analítico e (B) efeito sobre o perfil do sinal analítico. Tubo sem modificador, T<sub>pir</sub> de 600 °C e T<sub>vap</sub> de 2000 °C. .... 71

**Figura 11.** Avaliação do efeito da rampa de aquecimento da etapa de vaporização na formação da molécula SnS para 10 µL do padrão aquoso (50 mg L<sup>-1</sup> S) em azul e para cerca de 0,1 mg de CRM NIST 1649b em vermelho: (A) efeito sobre a magnitude do sinal analítico e (B) efeito sobre o perfil do sinal analítico. Tubo sem modificador, T<sub>pir</sub> de 600 °C e T<sub>vap</sub> de 2000 °C. .... 72

**Figura 12.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas para (A) padrão aquoso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (B) padrão aquoso de tiourea. Foram introduzidos 500 ng S e 200 µg Sn para cada padrão. Os modificadores testados foram Zr<sub>per</sub> (◆), Pd<sub>per</sub> (●), Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg (▲) e sem modificador (■). .... 75

**Figura 13.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com CRM NIST 1649b – Pó urbano, por HR-CS GF MAS para a molécula SnS a 271,624 nm. Para a otimização da temperatura de pirólise, T<sub>vap</sub> foi fixada em 2000 °C, enquanto para a otimização da temperatura de vaporização T<sub>pir</sub> foi fixada em 600 °C para Pd (●) e sem modificador (■). A absorvância integrada foi normalizada para a massa de CRM pesada. .... 78

**Figura 14.** Avaliação do efeito da massa de reagente formador Sn na formação da molécula de SnS utilizando diferentes massas de CRM NIST 1649b. A absorvância integrada foi normalizada para a massa de CRM pesada. .... 80

**Figura 15.** Avaliação do efeito da massa de CRM NIST 1649b inserida no tubo de grafite recoberto com Pd<sub>per</sub> e adição de 200 µg de Sn. T<sub>pir</sub>: 600 °C; e T<sub>vap</sub>: 1700 °C. .... 81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de flúor via HR-CS GF MAS na última década. ....	30
<b>Tabela 2.</b> Principais trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de enxofre via HR-CS GF MAS na última década.....	35
<b>Tabela 3.</b> Programa de temperatura usado para a determinação de flúor via absorção molecular de CaF em amostras de concentrado de cobre usando HR-CS GF MAS; uma taxa de 2,0 L min <sup>-1</sup> de gás argônio foi usada em todas as etapas e interrompida durante a etapa de vaporização.....	44
<b>Tabela 4.</b> Programa de temperatura usado para determinação de flúor via absorção molecular de InF e GaF em amostras de concentrado de cobre usando HR-CS GF MAS e análise direta de amostras. Uma taxa de 2,0 L min <sup>-1</sup> de argônio foi utilizada como gás de purga e proteção durante todas as etapas, exceto na vaporização.....	46
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros analíticos de mérito para determinação de flúor via moléculas CaF, InF e GaF usando HR-CS GF MAS e análise direta de sólidos.....	61
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de mérito publicados para determinação de F em amostras similares via molécula CaF e HR-CS GF MAS comparados com os parâmetros obtidos nesse trabalho. ...	62
<b>Tabela 7.</b> Determinação de flúor em CRM de concentrado de cobre usando HR-CS GF MAS e análise direta de sólidos com calibração por semelhança de matriz. Os valores representam a média de cinco medidas ± SD. ....	63
<b>Tabela 8.</b> Determinação de flúor em 14 amostras de concentrado de cobre usando SS-HR-CS GF MAS. A incerteza é baseada em um nível de confiança de 95% (n=5). Todos os valores estão em µg g <sup>-1</sup> F. ....	64
<b>Tabela 9.</b> Programa de temperatura para determinação de enxofre via SnS em material particulado atmosférico; fluxo de argônio de 2,0 L min <sup>-1</sup> foi usado em todas as etapas exceto durante a vaporização, onde o gás foi interrompido.....	67
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de enxofre em APM via molécula SnS utilizando análise direta de sólidos e via molécula CS utilizando extração em banho ultrassom, seguindo método publicado [93]. ....	83
<b>Tabela 11.</b> Comparação dos parâmetros de mérito obtidos para o método proposto e para trabalhos publicados na literatura via HR-CS GF MAS utilizando amostras similares.....	84

**Tabela 12.** Determinação de enxofre em CRM de APM usando HR-CS GF MAS e análise direta de sólidos com calibração aquosa. Os valores representam a média de cinco medidas  $\pm$  SD. .... 85

**Tabela 13.** Resultados obtidos para a determinação de enxofre nos filtros de fibra de vidro, no material particulado no ar (APM) e no ar atmosférico, utilizando SS-HR-CS GF MAS e calibração com padrões aquosos. Os valores representam a média de 5 medidas  $\pm$  desvio padrão. .... 87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

**APM:** Material particulado atmosférico (*airborne particulate matter*)

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

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**CP:** Pixel central (*center pixel*)

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

**CS:** Fonte contínua (*continuum source*)

**F:** Chama (*flame*)

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

**GF:** Forno de grafite (*graphite furnace*)

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

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

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

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

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

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

**IC:** Cromatografia iônica (*ionic chromatography*)

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

**ICP-OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

**IR:** Infravermelho

**ISE:** Eletrodo íon seletivo (*ion selective electrode*)

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

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

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

**MOSES:** Espectrógrafo echelle modular simultâneo (*modular simultaneous echelle spectrograph*)

**NAA:** análise por ativação com nêutrons (*neutron activation analysis*)

per (**subscrito**): permanente (se refere a modificador químico permanente)

**PM10:** Material particulado atmosférico de diâmetro menor que 10 µm.

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

**SS:** Análise direta de sólidos (*direct solid sample analysis*)

**SS-HR-CS GF MAS:** Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite utilizando análise direta de sólidos (*high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis*)

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

**T<sub>vap</sub>:** Temperatura de vaporização

**US EPA:** Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

**UV:** Ultravioleta

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

**XRF:** Espectrometria de fluorescência de raio-X (*X-ray fluorescence spectrometry*)

**WHO:** Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization*)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	ENXOFRE E HALOGÊNIOS.....	19
<b>1.1.1</b>	<b>Flúor em concentrado de cobre .....</b>	<b>20</b>
<i>1.1.1.1</i>	<i>Determinação de flúor.....</i>	<i>21</i>
<b>1.1.2</b>	<b>Enxofre em material particulado atmosférico .....</b>	<b>22</b>
<i>1.1.2.1</i>	<i>Determinação de enxofre.....</i>	<i>23</i>
1.2	Espectrometria de absorção molecular (MAS).....	24
1.3	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF MAS).....	28
<b>1.3.1</b>	<b>Determinação de flúor via HR-CS GF MAS.....</b>	<b>29</b>
<b>1.3.2</b>	<b>Determinação de enxofre via HR-CS GF MAS .....</b>	<b>33</b>
1.4	Análise direta de sólidos.....	39
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>42</b>
2.1	Objetivo geral .....	42
2.2	Objetivos específicos .....	42
<b>3</b>	<b>DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM CONCENTRADO DE COBRE VIA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE E ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS – COMPARAÇÃO ENTRE TRÊS MOLÉCULAS .....</b>	<b>43</b>
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
<b>3.1.1</b>	<b>Instrumentação .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Reagentes e amostras.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Procedimento em HR-CS GF MAS.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Condições experimentais utilizadas por Analytik Jena .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.5</b>	<b>Testes estatísticos utilizados para comparação de resultados .....</b>	<b>47</b>
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47

3.2.1	Estudo da região espectral de trabalho .....	47
3.2.2	Escolha do modificador químico .....	47
3.2.3	Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização.....	51
3.2.4	Avaliações secundárias do sinal analítico .....	53
3.2.5	Otimização do reagente formador da molécula.....	55
3.2.6	Avaliação da influência da massa pesada.....	56
3.2.7	Influência dos componentes da matriz .....	58
3.2.8	Calibração e parâmetros de mérito.....	60
3.2.9	Determinação de F em amostras por HR-CS GF MAS e análise direta de amostras sólidas .....	63
4	<b>DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO UTILIZANDO ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE .....</b>	<b>66</b>
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	66
4.1.1	Instrumentação .....	66
4.1.2	Reagentes e materiais de referência certificados .....	67
4.1.3	Amostras e preparo de amostras.....	68
4.1.4	Procedimento em HR-CS GF MAS.....	68
4.1.5	Método de comparação .....	68
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.2.1	Escolha do comprimento de onda .....	69
4.2.2	Avaliação da rampa de aquecimento .....	70
4.2.3	Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização.....	73
4.2.4	Otimização do reagente formador da molécula.....	79
4.2.5	Avaliação da influência da massa pesada.....	80
4.2.6	Calibração e parâmetros de mérito.....	82



**4.2.7 Determinação de enxofre em material particulado atmosférico por HR-CS GF MAS 85**

<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO DE DOUTORADO.....</b>	<b>17</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>19</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>29</b>
	<b>Apêndice 1 - Determinação de flúor em concentrado de cobre via espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua em forno de grafite e análise direta de sólidos – comparação entre três moléculas</b>	<b>29</b>
	<b>Apêndice 2 - Metodologia analítica eficaz e de alto rendimento para determinação de chumbo e cádmio em amostras de água por extração em pipeta descartável acoplada a espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte de contínuo em forno de grafite (HR-CS GF AAS) .....</b>	<b>30</b>



## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 ENXOFRE E HALOGÊNIOS

Enxofre e halogênios estão entre os vinte elementos mais abundantes na crosta terrestre. Podem ser encontrados em reservas naturais, geralmente combinados com outros elementos. Enxofre pode ser encontrado em grandes depósitos vulcânicos (na sua forma elementar) e na forma de minérios. Já os halogênios estão geralmente presentes em minérios na forma de haletos, em baixas concentrações [1-3].

Atualmente, tanto enxofre quanto os principais halogênios (flúor, cloro e iodo) são reconhecidos como elementos essenciais para os seres vivos. Em pequenas quantidades fazem parte de diversas biomoléculas e atuam em diferentes processos metabólicos [4]. O enxofre, por exemplo, faz parte da constituição de aminoácidos e enzimas. Já o flúor contribui para a saúde dental e, por isso, é adicionado aos produtos de higiene bucal e à água de abastecimento como ingrediente ativo.

Além de sua importância biológica, enxofre e halogênios são altamente requisitados na indústria como matéria prima, fazendo parte da formulação de diversos produtos como ácidos, fertilizantes, pesticidas e produtos farmacêuticos. Também estão contidos em muitos intermediários e produtos, como componente essencial ou como resíduo indesejável de processos de fabricação [5, 6].

Compostos fluorados são especialmente importantes para a indústria. A alta eletronegatividade do flúor resulta em uma ligação C-F altamente polarizada, que desempenha um papel muito importante na conformação molecular. Devido à força dessa ligação, compostos contendo flúor apresentam interessantes propriedades, como alta estabilidade térmica e oxidativa. Esses efeitos causados pela presença de flúor têm sido utilizados para o desenvolvimento de novos compostos, especialmente produtos farmacêuticos e agroquímicos, e também na produção de ácido fluorídrico, refino de alumínio, fabricação de aço e como gás de refrigeração [7-9].

Já a presença do enxofre na indústria inicia-se como consequência primária do processamento de minérios e combustíveis fósseis. A alta concentração de enxofre nessas matrizes precisa ser controlada no sentido de minimizar a emissão de SO<sub>2</sub> para a atmosfera. Como subproduto desse processo está o ácido sulfúrico, que é considerado um reagente químico essencial para a economia mundial, sendo precursor da maior parte dos fertilizantes. Outra aplicação do enxofre como subproduto das refinarias é sua utilização na indústria de asfalto, cimento e concreto [10].

Como dito anteriormente, tanto o enxofre quanto os halogênios são elementos altamente reativos, o que facilita a formação de espécies químicas com diferentes propriedades, inclusive com elevada toxicidade [11-13]. Alguns exemplos são  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_4$ , que são espécies reativas que podem ser emitidas para a atmosfera principalmente através de gases vulcânicos e emissão antropogênica. Esses compostos apresentam importante papel como poluentes do ar, desempenhando função significativa na evolução da composição atmosférica e da crosta terrestre [14,15].

A exposição à elevadas concentrações de enxofre e halogênios pode levar a uma série de prejuízos para os seres vivos. Flúor em alta concentração é capaz de bloquear enzimas, causando desordens imunológicas, problemas gastrointestinais, e também interfere na formação dos ossos, causando fluorose esquelética [16]. Um excesso de flúor na vegetação pode causar danos às folhas, afetando o crescimento das plantas e resultando em problemas de saúde pública [17]. Similarmente, a liberação de enxofre durante a queima de combustíveis fósseis é uma das principais causas da chuva ácida, que pode inibir o crescimento das plantas e acelerar o intemperismo químico de estátuas e edifícios [18, 19]. Dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio são dois dos principais poluentes do ar, que contribuem para o desenvolvimento e agravamento de doenças respiratórias, como bronquite, broncoconstrição, alergias e doenças crônicas [12, 20].

Considerando-se que enxofre e halogênios são elementos que apresentam funções fisiológicas, aplicações significativas e importância toxicológica, existe grande interesse em estudos que se propõem a avaliar seus diferentes compostos. Assim, devem ter sua presença monitorada constantemente em uma larga gama de matrizes de diferentes origens, entre elas industriais, biológicas, ambientais e geoquímicas.

### **1.1.1 Flúor em concentrado de cobre**

Flúor é o mais eletronegativo dos halogênios e, devido a sua alta reatividade, faz parte da composição de diversos minerais, como a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) e criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), além de estar presente em muitos outros minerais em menor quantidade. No entanto, nas indústrias e refinarias de beneficiamento de minérios, o flúor geralmente é considerado uma impureza e sua presença é indesejada [21].

Uma das plantas industriais que mais sofre com a presença de flúor é a de beneficiamento de minérios de cobre, onde o concentrado de cobre é o primeiro produto comercial obtido. O processo clássico utilizado para esse fim consiste na concentração do metal por flotação, após a moagem do minério até uma granulometria conveniente. O objetivo

é promover a separação de sulfetos de cobre dos minerais indesejados, como sílica, alumina, magnésia e calcáreo. No entanto, dependendo da natureza dos minerais presentes essa separação pode ser menos eficiente, resultando em concentrados de cobre com teor de impurezas considerável [22].

A composição básica do concentrado é uma mistura de quantidades similares de cobre, ferro e enxofre, que apresenta cerca de 24 a 36% de cobre, dependendo da região de origem. Além desses componentes principais, o concentrado de cobre também contém pequenas quantidades de ouro, prata, arsênio, bismuto, chumbo, selênio, telúrio, tungstênio e halogênios, como o flúor. A maior parte do concentrado de cobre é vendido diretamente para fundições e refinarias, que vão processá-lo à cobre refinado, e o preço pago por ele está diretamente relacionado com a sua composição. As fundições têm limitações estritas sobre as concentrações permitidas de impurezas e o flúor é uma das mais importantes [22, 23].

Durante a fusão do concentrado, o enxofre é oxidado a  $\text{SO}_2$ , que é utilizado como matéria prima para produção de ácido sulfúrico como subproduto. A presença de flúor nessa etapa danifica o substrato do catalisador utilizado na conversão do enxofre, levando à formação de uma mistura corrosiva de ácido fluorídrico e sulfúrico que acelera a corrosão e incrustação de equipamentos. Isso faz com que a aplicação de processos de remoção de flúor seja necessária, o que aumenta os custos de fundição. Dessa forma, as refinarias estipulam limite máximo permitido de flúor no concentrado de cobre, acima do qual o mesmo passa a sofrer penalidades financeiras, reduzindo seu valor de mercado ou até mesmo impedindo sua venda. O princípio por trás das penalidades é compensar as fundições e refinarias pelos custos adicionais causados pela presença da impureza [21]. Os limites permitidos de flúor em concentrado de cobre variam de acordo com as refinarias e seu país de origem, mas em geral as penalizações ocorrem para concentrações acima de 350 ppm [24].

#### *1.1.1.1 Determinação de flúor*

O monitoramento da concentração de flúor é de grande importância não apenas economicamente, mas também quando se leva em conta a sua alta toxicidade para o meio ambiente. Nesse sentido, um grande número de métodos analíticos tem sido proposto com diferentes técnicas [25]. Atualmente, as técnicas mais utilizadas são cromatografia iônica (IC) [26-28] e potenciometria com uso de eletrodos íon seletivos (ISE) [24, 28]. No entanto, cada uma delas apresenta limitações ou desvantagens. Ambas respondem apenas à íons fluoreto livres. Flúor na forma orgânica ou ligado covalentemente não são detectados, o que faz com

que a aplicação seja apenas em sistemas aquosos. Além disso, alguns íons como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e espécies que complexam ou absorvem íons fluoreto causam sérias interferências [29].

Técnicas analíticas baseadas na ionização por plasma, como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) apresentam sérias dificuldades na determinação de flúor. Argônio é o gás mais empregado para geração do plasma nessas técnicas e seu potencial de ionização não é suficientemente alto para ionizar a quantidade de átomos de flúor necessárias para uma determinação eficiente. Outra dificuldade na determinação de flúor via ICP-OES são suas linhas de emissão, que se situam na região de ultravioleta de vácuo (UV) e não são acessíveis pelo espectrômetro óptico [6].

De maneira similar, a espectrometria de absorção atômica (AAS), que é uma das técnicas analíticas mais bem estabelecidas, também apresenta dificuldades na determinação de flúor. Ela também não pode acessar a região de UV de vácuo do espectro, onde os halogênios e outros não-metais, como o enxofre, tem suas linhas de absorção [6].

### **1.1.2 Enxofre em material particulado atmosférico**

Os compostos de enxofre são alguns dos principais poluentes do ar e sua emissão tem grande impacto no balanço de enxofre no meio ambiente, afetando a saúde de seres humanos e causando danos ambientais. Os íons solúveis em água, especialmente o sulfato, compreendem uma grande parte das partículas de aerossol e desempenham papel importante na atmosfera. Como consequência, o enxofre é um dos principais constituintes do material particulado atmosférico (APM) e apresenta papel significativo no seu mecanismo de formação [13, 20].

O termo APM é uma classificação genérica para uma grande classe de substâncias que podem ser emitidas diretamente ou formadas na atmosfera por transformações de emissões gasosas de uma variedade de fontes naturais e antropogênicas. Vulcões, queimadas, tempestades de areia e spray marinho são algumas das fontes naturais. Já as fontes antropogênicas de APM incluem combustão em processos mecânicos e industriais, tráfego de automóveis e produção agrícola e pecuária [20, 30]. Reforçando sua forte relação, as principais fontes antropogênicas de emissão de enxofre coincidem com as fontes de APM, mais especificamente a queima e refino de combustíveis fósseis, como o carvão, gás natural, óleo cru e petróleo, indústria de cimento e metalurgia [31]

A maior parte do enxofre é emitido para a atmosfera na forma de  $\text{SO}_2$ , que é reconhecido como poluente comum do ar e considerado precursor primário da chuva ácida.

Uma vez emitido, SO<sub>2</sub> pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado, na forma de gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou na forma de partículas neutralizadas, tais como sulfato de amônio. Esses processos responsáveis pela oxidação do SO<sub>2</sub> podem ocorrer através de diferentes mecanismos. Os mais significativos para áreas urbanas estão relacionados com oxidação fotoquímica, reação com água, peróxido, partículas ou sais metálicos dissolvidos. Esses processos são afetados pela temperatura e radiação solar, pela presença de hidrocarbonetos, óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>), catalisadores, amônia atmosférica e partículas adsorventes. Há evidências de que a adsorção e subsequente oxidação do SO<sub>2</sub> na superfície de partículas pode ser um dos mecanismos mais importantes de conversão para sulfato particulado [20].

Como visto, a química atmosférica do SO<sub>2</sub> tem papel importante na formação de APM, funcionando até mesmo como precursor. A principal forma de classificação das partículas de APM refere-se a seu diâmetro aerodinâmico, que determina os padrões de transporte e permanência, e efeitos associados à saúde humana. As partículas inaláveis possuem diâmetro abaixo de 10 µm e são classificadas como: partículas grossas, com diâmetro de 2,5 – 10 µm (PM10); partículas finas, com diâmetro inferior a 2,5 µm (PM2,5); e partículas ultrafinas, menores que 0,1 µm (UF) [20].

Dependendo do seu tamanho, as partículas podem se instalar em diferentes regiões do sistema respiratório e promover diferentes perturbações. Combinado com a toxicidade de outros constituintes do APM, o alto nível de enxofre pode causar bronquite e broncoconstrição, diminuir a função pulmonar, agravar alergias até o desenvolvimento de doenças crônicas e morte prematura [13, 20]. Por essa razão, a concentração limite para exposição ao enxofre no ar tem sido regulamentada por várias agências governamentais ao redor do mundo [32, 33].

#### *1.1.2.1 Determinação de enxofre*

Diferentes técnicas analíticas têm sido aplicadas para a determinação de enxofre em diferentes matrizes durante as últimas décadas. A maior parte delas precisa de laboriosas etapas de preparo de amostras ou sofrem com interferências e outras limitações [25, 34]. Uma das técnicas mais utilizadas é a IC, que é altamente sensível na determinação de enxofre. Porém, a etapa de preparo de amostra requer combustão completa, que pode levar à perda de analito. A análise por ativação com nêutrons (NAA) sofre de baixa sensibilidade devido ao curto tempo de vida e à baixa ativação do radionuclídeo <sup>37</sup>S.

Técnicas espectrométricas também apresentam problemas na determinação de enxofre. A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) frequentemente é utilizada em métodos oficiais. No entanto, para uma medida precisa, requer correspondência de matriz entre amostras e padrões. Em ICP-MS, a eficiência de ionização desse elemento é de aproximadamente 14% no plasma. Isso faz com que o enxofre seja um elemento particularmente propenso a interferências isobáricas e, portanto, difícil de medir. Uma das interferências mais comuns é causada por íons  $O_2$ . Em ICP-OES, o  $O_2$  também causa interferência, pois absorve a radiação nos comprimentos mais baixos de UV. Isso faz com que os instrumentos mais modernos tenham espectrômetro evacuado ou purgado com um gás inerte (Ar ou  $N_2$ ).

Considerando que muitas dessas técnicas exigem que as amostras estejam em meio aquoso, o enxofre presente em amostras sólidas precisa ser extraído ou digerido [34]. Isso aumenta o tempo de análise e os riscos de contaminação ou perda de analito. Dessa forma, um método que permita a análise direta de amostras sólidas é de grande interesse. A utilização de AAS com atomização em forno de grafite fornece essa possibilidade e, por isso, já foi aplicada para a determinação de vários elementos diferentes em APM, como prata [35], paládio [36], mercúrio [37], antimônio, molibdênio e cobre [38]. No entanto, assim como ocorre com o flúor, enxofre não pode ser determinado diretamente via AAS, pois apresenta suas linhas de ressonância localizadas numa região não acessível nos equipamentos comerciais (180,671, 181,974 e 182,565 nm). Para contornar essas limitações, foi proposta a determinação de não-metais através do monitoramento da absorção molecular (MAS) de moléculas diatômicas do analito em um atomizador [6].

## 1.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (MAS)

As primeiras investigações sobre absorção molecular não tinham a intenção de utilizar MAS como ferramenta analítica de análise quantitativa e sim investigar as fontes de interferência espectral observadas em AAS. Porém, durante a década de 1970, dois grupos de pesquisa fizeram estudos detalhados sobre absorção molecular e chegaram à conclusão de que MAS poderia ser aplicada para determinação de não-metais [6]. Os primeiros trabalhos desenvolvidos nesse sentido comprovaram essa possibilidade.

A técnica de MAS é baseada na formação de moléculas entre o analito e um reagente formador dentro de um atomizador e na medida da absorção dessas moléculas em uma de suas linhas rotacionais. Essa medida é realizada usando como fonte de radiação lâmpadas de deutério ( $D_2$ ) ou de cátodo oco (HCL) com linha de emissão apropriada. Nas temperaturas



usualmente empregadas em AAS (entre 2000 e 3000 °C), apenas moléculas diatômicas e algumas triatômicas resistem e nem todas podem ser utilizadas. Em MAS, apenas moléculas diatômicas possuem espectros adequados para serem usados na determinação de não-metais [6, 39].

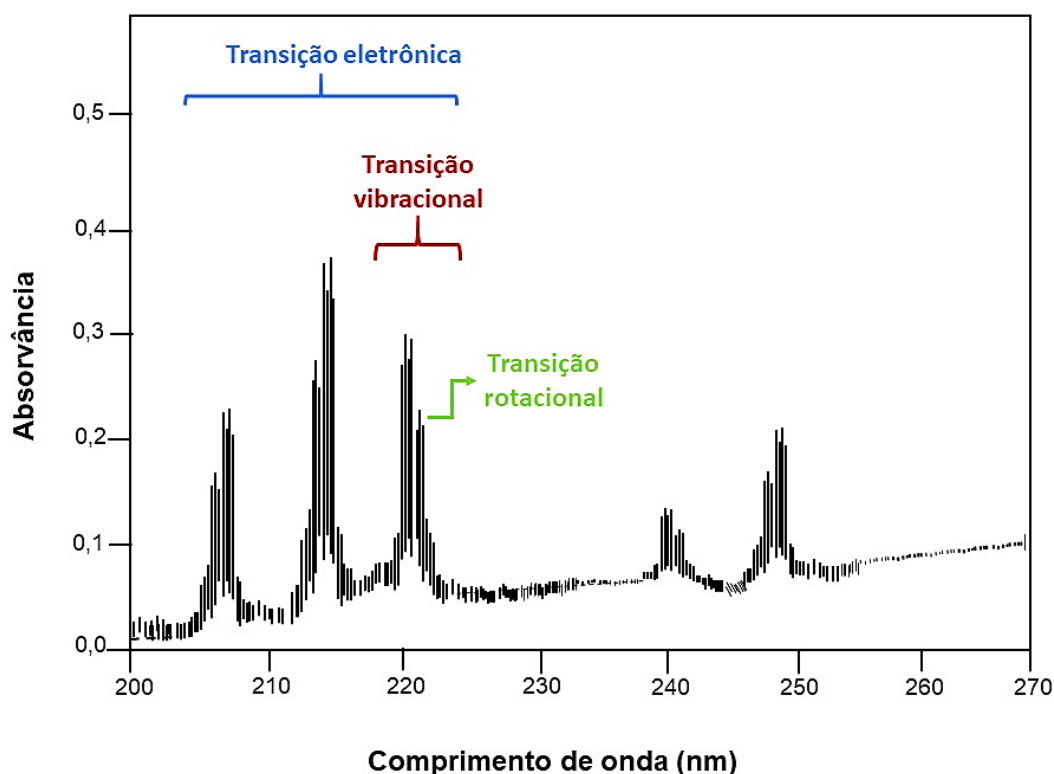
Enquanto os espectros atômicos são compostos exclusivamente de transições eletrônicas, que envolvem a atração entre o núcleo do átomo e os elétrons de valência, os espectros moleculares incluem, além dessa, outros dois tipos de transições: vibracional e rotacional. A transição vibracional é devida ao movimento interno dos núcleos e a rotacional é relacionada ao movimento dos átomos em relação ao eixo perpendicular da própria molécula. Para moléculas diatômicas, a única vibração possível é um alongamento do eixo intranuclear e o movimento rotacional é restrito a um eixo perpendicular ao eixo longitudinal da molécula. Esse maior número de transições possíveis para moléculas resulta em um espectro de bandas com estrutura fina, que possui um número relativamente maior de linhas, quando comparado aos espectros atômicos [6, 39].

Cada transição ocorre entre diferentes estados moleculares e cada um possui sua própria energia específica. Assim, o espectro molecular é dependente de três tipos de energias: energia eletrônica ( $E_{el}$ ), energia vibracional ( $E_{vib}$ ) e energia rotacional ( $E_{rot}$ ). A energia total ( $E_{total}$ ) é aproximadamente igual à soma das três energias [39]:

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

Em termos de magnitude, a  $E_{el}$  é cerca de uma a duas ordens maior que a  $E_{vib}$ , que por sua vez é cerca de duas a três ordens maior que a  $E_{rot}$ . Em geral, seus espectros puros ocorrem na região de UV-visível ( $E_{el}$ ), infravermelho (IR) ( $E_{vib}$ ) ou IR-distante e micro-ondas ( $E_{rot}$ ) [6]. No entanto, como pode ser observado no espectro hipotético da Figura 1, as energias eletrônicas são divididas em energias vibracionais menores, o que faz com que cada transição eletrônica em uma molécula diatômica seja dividida em uma sequência de várias bandas de energia vibracional, normalmente separadas por alguns nanômetros. Da mesma forma, as bandas de energia vibracional são divididas em transições rotacionais, com linhas separadas por 10 - 25 pm. Esse tipo de espectro apresenta o que se chama de estrutura rotacional fina, onde as linhas rotacionais exibem uma meia-largura comparável à de linhas atômicas e podem ser acessadas na região de UV-visível, o que permite a sua utilização para fins analíticos em instrumentos comerciais [39].

**Figura 1.** Espectro hipotético apresentado para fins de ilustração, com duas transições eletrônicas, cada uma com várias transições vibracionais e estrutura rotacional fina sobreposta.



Fonte: autoria própria.

Como dito anteriormente, em MAS apenas moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina podem ser usadas para determinação indireta de não-metais. Ainda assim, nem todas elas são adequadas. Alguns parâmetros precisam ser considerados na escolha da molécula e das condições instrumentais para realizar a análise [6, 34, 39]. Os principais são:

(i) Escolha do reagente formador adicionado para gerar uma molécula diatômica estável com o analito. A energia de dissociação dessa molécula deve ser alta o suficiente (preferencialmente  $> 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para permanecer estável na fase gasosa nas temperaturas usuais de um forno de grafite ou chama;

(ii) Escolha do comprimento de onda da molécula diatômica, que deve ser sensível o suficiente para detectar o analito na amostra e distante das linhas de absorção de possíveis interferentes espectrais;

(iii) Otimização adequada das condições do atomizador para a molécula escolhida, como, por exemplo, tipo de chama, taxa de gases, programa de temperatura e uso de modificador químico;

(iv) Otimização da concentração de reagente formador de molécula, que deve fornecer sensibilidade alta e estável para a concentração máxima esperada do analito.

Com a observação cuidadosa a esses requisitos, a aplicação de MAS para análise de não-metais, como o enxofre e os halogêneos, pode ser estudada com bons resultados. O flúor foi um dos primeiros elementos mais investigados usando MAS. Os primeiros trabalhos reportados foram de Dittrich [40;41], que investigou a absorção de haletos, em especial para a molécula GaF em 211,4 nm. Em trabalho posterior, Dittrich comparou as moléculas AlF, GaF, InF e TlF para determinação de flúor e descobriu que, entre elas, AlF (227,5 nm) possui a melhor sensibilidade [42]. O mesmo grupo de pesquisa avaliou a molécula MgF e observou que sua sensibilidade é cerca de uma ordem de magnitude menor que AlF [43]. Em todos esses estudos HCLs foram usadas como fonte de radiação, cuja escolha é condicionada a sua emissão ser coincidente com a linha de absorção molecular desejada.

A determinação indireta de enxofre usando MAS foi primeiro proposta por Dittrich e Vorberg em 1983 [44], que usaram a absorção da molécula GeS monitorada a 215,2 nm e gerada em um forno de grafite. Poucos anos depois, Tittarelli e Lavorato [45] reportaram a determinação de enxofre em combustíveis fósseis via molécula CS a 257,6 nm, também gerada em forno de grafite. Parvinen e Lajunen [46] investigaram a viabilidade de usar as moléculas AlS, InS e SnS para determinar enxofre via MAS utilizando forno de grafite como atomizador. Os melhores resultados foram obtidos medindo a absorção molecular de SnS, que tem uma forte banda de absorção entre 271 e 316 nm e entre 418 e 451 nm. Novamente, em todas essas determinações foram usadas HCLs como fonte de radiação primária.

Diversos outros trabalhos foram realizados utilizando MAS para determinação de enxofre e flúor. Alguns investigaram a utilização de uma fonte de radiação contínua (lâmpadas de D<sub>2</sub>), outros investigaram a aplicação de diferentes tipos de correções de fundo (lâmpada de D<sub>2</sub>, efeito Zeeman, Smith-Hieftje, etc) [6]. Porém, o instrumento utilizado em MAS é o mesmo instrumento de baixa/média resolução utilizado em AAS convencional. Apesar de sua inquestionável importância, esses primeiros estudos apresentaram algumas limitações devido aos recursos limitados do instrumento utilizado. As limitações mais significativas estão relacionadas com as fontes de radiação usadas, as possibilidades de correção de fundo ineficientes e a resolução dos espectrômetros [6, 34]. Os principais problemas observados são:

(i) Número limitado de HCLs e de linhas de emissão disponíveis, que torna difícil atingir a linha mais sensível da molécula analisada;

(ii) A utilização de linhas de emissão isoladas da fonte de D<sub>2</sub> ou linhas secundárias de HCLs, que podem resultar em alto limite de detecção (LOD), pois apresentam baixa intensidade;

(iii) Essas mesmas linhas podem estar em uma faixa muito estreita do perfil de absorção rotacional da molécula diatômica, o que pode causar baixa sensibilidade ou interferência espectral;

(iv) A correção de fundo de D<sub>2</sub> serve apenas para fundo contínuo e não consegue tratar nenhum sinal de fundo estruturado, que é comum nos espectros de absorção de moléculas diatômicas.

As dificuldades instrumentais limitaram a aplicação de MAS para determinação de não-metais, mas, por outro lado, foram fonte de incentivo para o desenvolvimento de melhorias na técnica de AAS, já bem consolidada.

### 1.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTINUA EM FORNO DE GRAFITE (HR-CS GF MAS)

Com o advento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua (HR-CS AAS), as limitações encontradas nos instrumentos de absorção atômica comercial foram contornadas. O instrumento desenvolvido pelo grupo de pesquisa liderado por Becker-Ross [47] difere do instrumento convencional quanto a fonte de radiação, o monocromador e o detector. A fonte de radiação é uma lâmpada de xenônio de arco curto e alta pressão, que emite radiação em uma faixa contínua, de 190 a 900 nm. O monocromador é duplo, de alto poder de resolução, constituído por um prisma Littrow como pré-monocromador e uma rede echelle, que fornece a alta resolução. O detector é um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), que possui 512 pixels independentes. Desses 512 pixels, 200 são utilizados em determinações de rotina [48].

Outra diferença entre os equipamentos convencionais e os de alta resolução são os tipos de correção de fundo disponíveis. Artigos detalhados de revisão sobre os corretores de fundo em HR-CS foram publicados por Borges *et al.* [49] e Welz *et al.* [47, 50].

A alta resolução característica do instrumento de HR-CS AAS faz com que interferências espectrais sejam menos prováveis. O uso da lâmpada de fonte contínua e o detector CCD permitem a visibilidade do ambiente espectral ao redor da linha analítica, possibilitando maiores informações sobre a presença de fundo. HR-CS AAS abre novas possibilidades para MAS, pois torna possível resolver a estrutura rotacional fina dos espectros de moléculas diatômicas [6]. Esses espectros podem ser encontrados na região UV-visível do

espectro eletromagnético, a mesma região onde a maioria das linhas de absorção atômica estão localizadas.

O instrumento de alta resolução desenvolvido pelo grupo de Becker-Ross teve sucesso suficiente para ser comercializado em 2003, equipado com uma chama como atomizador e, em 2007, incorporando também um forno de grafite. O número de vantagens resultantes do advento desse tipo de instrumento é bastante significativo e já foi largamente abordado em diferentes artigos de revisão [6, 50-52]. É importante ressaltar que apenas uma empresa fabrica esse equipamento e seus consumíveis: Analytik Jena, com sede em Berlim. Com mais de uma década desde sua introdução comercial, a técnica ainda apresenta campos de atuação que precisam ser melhor explorados, como mecanismo de formação de moléculas, caracterização de nanopartículas e análise isotópica. As duas principais áreas de pesquisa mais estudadas atualmente são análise direta de sólidos e líquidos complexos, e determinação de não-metais via moléculas diatômicas, principalmente com vaporização em forno de grafite (HR-CS GF MAS) [52].

### 1.3.1 Determinação de flúor via HR-CS GF MAS

A técnica HR-CS MAS é a principal técnica analítica estudada nos últimos dez anos para determinação de flúor, com número de publicações maiores até do que a técnica de IC, que é bastante utilizada para esse analito [25]. Isso se deve as dificuldades de aplicação das técnicas mais populares, como já discutido na Seção 1.1.1.1.

Como consequência, diferentes moléculas diatômicas de flúor têm sido avaliadas para aplicação em HR-CS GF MAS. Entre elas: SrF [53]; GaF [54-57] e AlF [58, 59]. Porém, a mais investigada é CaF, que foi utilizada em mais de 70% dos artigos publicados desde 2015 [52], com aplicações em chá [29], leite [60], material vegetal [61], óxido de nióbio [62], carvão [63], vinho [64], comida para bebês [65], farinha [66], maquiagem [67], solo [68], entre outros. A Tabela 1 apresenta algumas características dos principais métodos publicados na última década para determinação de flúor via HR-CS GF MAS.

**Tabela 1.** Principais trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de flúor via HR-CS GF MAS na última década.

Molécula	$\lambda$ (nm)	Amostra	Preparo	Modificador químico	T <sub>pir</sub> (°C)	T <sub>vap</sub> (°C)	Formador	Ref.
GaF	211,248	Água	Banho ultrassônico e diluição com água ultrapura	Zr <sub>per</sub> + mistura de Pd/Zr + acetato de sódio + nitrato de nitrosil-Ru(III)	550	1550	500 µg Ga	[55]
GaF	211,248	Pasta de dente	Diluição e banho ultrassônico	Zr <sub>per</sub> , mistura de Pd/Zr e NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	550	1550	120 µg Ga	[56]
CaF	606,440	Folhas de chá	Digestão ácida, solubilização alcalina e preparo convencional do chá	-	725	2250	12,6 µg Ca	[29]
SrF	651,187	Água	Direto	-	800	2200	20 µg Sr	[53]
GaF	211,248	Fármacos em matriz biológica	Cultura celular expostas ao fármaco durante até 24h	Zr <sub>per</sub> e nitrato de cálcio	700	1600	25 µg Ga	[57]
AlF	227,460	Soluções ácidas da indústria fotovoltaica	Diluição	Nitrato de bário	600	2100	8 µg Al	[59]
CaF	606,440	Leite	Direto	Zr <sub>per</sub>	700	2250	40 µg Ca	[60]
BaF	495,088	Leite e água	Direto	-	900	2200	50 µg Ba	[77]
GaF	211,248	Matriz biológica	Cultura celular com adição de padrão de flúor	Revestimento do tubo de grafite com folha de Ta	520	1200	10 µg Ga	[78]
CaF	606,440	Folhas de plantas	Moagem e peneiração	-	900	2000	15 µg Ca	[61]
CaF	606,440	Óxido de níobio	Suspensão	Zr <sub>per</sub>	800	2300	5 µg Ca	[62]
CaF	606,440	Carvão	Direto	Pd <sub>per</sub>	700	2100	10 µg Ca	[63]
CaF	606,440 + 606,231	Vinho	Direto	-	700	2250	20 µg Ca	[64]
CaF	606,440	Farinhas	Suspensão	-	900	2200	40 µg Ca	[66]
CaF	606,440	Alimento para bebês	Secagem	-	1000	2200	40 µg Ca	[65]
SrF	651,187	APM	Extração com água ultrapura e banho ultrassônico	-	900	1800	20 µg Sr	[69]
CaF	606,432	APM	Direto	Pd <sub>per</sub>	1100	2200	10 µg Ca	[70]
CaF	606,045	Maquiagem	Moagem e peneiração	-	1000	2400	100 µg Ca	[67]
CaF	606,440	Solo	Moagem e peneiração	-	900	2100	75 µg Ca	[68]

**Tabela 1.** Principais trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de flúor via HR-CS GF MAS na última década (continuação).

<b>Molécula</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Preparo</b>	<b>Modificador químico</b>	<b>T<sub>pir</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>vap</sub> (°C)</b>	<b>Formador</b>	<b>Ref.</b>
GaF	211,248	Água	Filtração	Zr <sub>per</sub> + mistura de Pd/Mg/Zr + acetato de sódio	500	1550	9 µg Ga	[72]
CaF	606,440	Peixe e frutos do mar	Filés lavados, cortados finamente e secos a 110 °C	-	900	2200	20 µg Ca	[73]
CaF	606,434	Padrão aquoso	-	Zr <sub>per</sub>	900	2300	5 µg Ca	[74]
CaF	606,440	Suor	Direto	Zr <sub>per</sub>	1100	2100	1 µg Ca	[75]
GaF	-	Flúor orgânico em água	Extração em fase sólida	Zr <sub>per</sub> + mistura de Pd/Mg/Zr + acetato de sódio	500	1550	9 µg Ga	[76]

Fonte: Autoria própria.

O flúor forma ligações muito estáveis, favorecendo a formação e persistência de suas moléculas diatômicas nas altas temperaturas usadas nos atomizadores. Por isso, existem diferentes opções de moléculas com características adequadas para serem empregadas na sua determinação. Por exemplo, todas as suas moléculas mais aplicadas em HR-CS MAS apresentam energias de dissociação acima do valor mínimo recomendado: AlF 675 kJ mol<sup>-1</sup>, BaF 580,6 kJ mol<sup>-1</sup>, CaF 529 kJ mol<sup>-1</sup>, GaF 584 kJ mol<sup>-1</sup>, SrF 538 kJ mol<sup>-1</sup> [79].

A molécula GaF (211,248 nm) é a mais sensível e pode fornecer LODs de alguns picogramas. Nos entanto, a popularidade dessa molécula foi caindo ao longo dos anos, enquanto a utilização de CaF foi crescendo, mesmo sendo duas ordens de magnitude menos sensível. Um dos motivos é a necessidade de uma mistura complexa de modificadores para a formação da molécula GaF, com a utilização de Zr como modificador permanente e soluções de Pd/Mg, acetato de sódio, entre outros [55-57, 72, 76, 78]. No caso da CaF, o próprio reagente formador Ca realiza o papel de modificador para vários tipos de amostra. Além disso, as bandas de absorção molecular de CaF estão na região visível do espectro (606,440 nm), onde poucos átomos apresentam linhas de absorção, por isso o risco de interferências espectrais é mínimo [29].

Acreditava-se que a formação de CaF ocorria após a decomposição de CaF<sub>2</sub> em fase gasosa durante a etapa de vaporização [80]. Porém, em estudo publicado recentemente, Ozbek e Akman [81] fizeram diferentes experimentos e concluíram que, mesmo que a formação de um composto entre Ca e F (ou seja, CaF<sub>2</sub>) seja impedida pela separação física das soluções na plataforma de grafite, CaF é gerada na fase gasosa. Ou seja, a formação de CaF é independente de reações na fase condensada.

No mesmo estudo, os autores avaliaram os efeitos da presença de um metal interferente (Al, Ba, Ga ou Sr) na formação de CaF. Os metais testados são os mesmos reagentes formadores das outras moléculas diatômicas de flúor utilizadas em MAS. Considerando-se que CaF apresenta a menor energia de dissociação, os interferentes poderiam competir pelo analito. Como esperado, observou-se uma redução na sensibilidade de CaF, pois uma parte dos átomos do analito se liga ao interferente e menos F interage com Ca. Essa competição depende do tipo de metal e sua concentração. Em outras palavras, a proporção Ca/interferente é significativa para essa competição. Ao se adicionar quantidade suficiente de Ca e otimizar as condições experimentais, as interferências podem ser controladas e as determinações usando padrões aquosos podem ser realizadas [81].



Em estudo posterior, o mesmo grupo de pesquisa realizou uma investigação dos mecanismos de interferência de Cl, Br e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na formação de CaF [82]. Para diferenciar as interações entre fase gasosa e fase condensada, Ca, F e o interferente foram misturados ou pipetados separadamente em locais opostos da plataforma de grafite. Os resultados revelaram, novamente, que as interferências ocorrem através de reações na fase gasosa. Não apenas os ânions, mas também os cátions são responsáveis por suprimir a absorvância do CaF, com Na sendo um supressor efetivo.

Finalmente, dois dos trabalhos mais recentes publicados na determinação de flúor via HR-CS MAS são do grupo de pesquisa pioneiro nessa técnica. O primeiro trata da investigação do mecanismo de ação do zircônio como modificador permanente em tubos de grafite, avaliando sua contribuição na formação da molécula CaF [74]. Com base nos resultados experimentais, concluiu-se que a estrutura do revestimento de zircônio se dá na forma de ZrO<sub>2</sub> cúbico e não ZrC, como se acreditava. Os autores sugerem que a formação de moléculas CaF é um processo catalítico heterogêneo muito seletivo, ativado por ZrO<sub>2</sub> em altas temperaturas, com a formação de uma molécula intermediária ZrO(OCaF).

No segundo trabalho, o mesmo grupo de pesquisa apresenta o uso de um protótipo MOSES (espectrógrafo echelle modular simultâneo) para investigar espectros de CaF [75]. Eles utilizaram também minitubos de grafite de apenas 2 mm de diâmetro para aumentar a sensibilidade e um amostrador automático capaz de injetar volumes de até 30 nL. Dessa forma, os autores realizaram o monitoramento de drogas terapêuticas contendo flúor em amostras de suor de pacientes com câncer, usando volumes de amostra abaixo de 1 mL.

### **1.3.2 Determinação de enxofre via HR-CS GF MAS**

Assim como acontece com o flúor, a técnica HR-CS MAS também é a principal técnica analítica estudada nos últimos dez anos para determinação de enxofre [25]. As características dessa técnica permitem o monitoramento simples e eficiente desse elemento, enquanto as demais técnicas apresentam procedimentos complexos e limitados (Seção 1.1.2.1). Os parâmetros mais importantes para a determinação de enxofre usando HR-CS GF MAS são a escolha da molécula diatômica que será monitorada e a seleção do comprimento de onda apropriado.

A maior parte dos estudos publicados desde a introdução comercial da técnica foram conduzidos através do monitoramento da absorção da molécula CS. Essa molécula apresenta sensibilidade adequada e não necessita da adição de um reagente formador, pois o carbono é fornecido diretamente pela amostra e/ou pelo próprio tubo de grafite. Sua energia de dissociação é relativamente alta ( $713,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e apresenta forte absorção molecular na região em torno de 258 nm. Essa absorção molecular é composta por diversas bandas finas, resultantes de transições rotacionais, e é onde se encontra a linha mais citada na literatura de 258,056 nm [34].

Um interessante artigo de revisão publicado em 2017 por Ozbek e Baysal [34] mostra que a aplicação da molécula CS domina a determinação de enxofre via HR-CS GF MAS. Cerca de 80% dos trabalhos publicados utilizam essa molécula para análise em diferentes matrizes, entre elas carvão [31, 83, 84], alimentos [85-88], produtos de petróleo [89-91], coque [92], entre outros. Um dos trabalhos que merece destaque é o de Ozbek e Baysal [93], que reportaram a determinação de enxofre em APM utilizando a molécula CS. Eles testaram dois métodos de preparo de amostra: extração com água ultrapura e extração com solução de  $5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . A Tabela 2 apresenta algumas características dos principais métodos publicados na última década para determinação de enxofre via HR-CS GF MAS.

**Tabela 2.** Principais trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de enxofre via HR-CS GF MAS na última década.

Molécula	$\lambda$ (nm)	Amostra	Preparo	Padrão	Modificador químico	T <sub>pir</sub> (°C)	T <sub>vap</sub> (°C)	Formador	Ref.
CS	258,033	Matriz biológica	Direto	Tioureia	W <sub>per</sub> + Pd	900	2500	-	[94]
CS	258,056	Produtos de petróleo	Diluição com xileno	Polissulfeto de terc-nonil	Pd/Mg	400	2400	-	[89]
CS	257,958	Diferentes CRMs sólidos	Direto	Sulfato de sódio	Ru <sub>per</sub> + Nanopartículas de Pd	800	2400	-	[95]
CS	258,056	Alimentos	Lavagem, secagem e moagem	Sulfeto de sódio	Ir <sub>per</sub> + Pd	1000	2400	-	[85]
CS	257,592	Carvão	Suspensão	Sulfato de amônio	-	300	2500	-	[84]
SnS	271,578	Água	Filtração e diluição	Sulfato de sódio	Zr <sub>per</sub>	500	1850	100 µg Sn	[96]
SnS	271,578	Carvão	Direto	Tioureia	Ir <sub>per</sub> + Pd	550	2100	10 µg Sn	[97]
CS	258,033	Carvão	Direto	L-cisteína	Ru <sub>per</sub>	500	2200	-	[31]
CS	258,056	Diesel	Emulsão	Tioureia	Nanopartículas de Pd	500	2400	-	[90]
CS	257,959 + 258,056	Frutas e nozes secas	Digestão ácida em micro-ondas	Tioureia	W <sub>per</sub> + Pd/ácido cítrico	800	2200	-	[98]
CS	258,056	Diesel	Diluição com propanol	L-cisteína	Ir <sub>per</sub> + Pd/Mg	1100	2500	-	[91]
CS	258,056	APM	Extração com água e ácido nítrico	Ácido sulfúrico	-	850	2400	-	[93]
SnS	271,624	Óleo cru	Microemulsão	Sulfato de sódio	Pd <sub>per</sub>	600	2000	200 µg Sn	[99]
CS	258,033	Coque verde de petróleo	Suspensão	Tioureia	W <sub>per</sub> + Hidróxido de potássio	1000	2600	-	[92]
CS	258,056	Cabelo humano	Digestão ácida em micro-ondas	Sulfeto de sódio	-	1000	2400	-	[100]
CS	257,958	Uva e damasco	Secagem, moagem e digestão ácida em micro-ondas	Sulfato de potássio	Pd/Mg	900	2500	-	[101]

**Tabela 2.** Principais trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de enxofre via HR-CS GF MAS na última década (continuação).

<b>Molécula</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Preparo</b>	<b>Padrão</b>	<b>Modificador químico</b>	<b>T<sub>pir</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>vap</sub> (°C)</b>	<b>Formador</b>	<b>Ref.</b>
CS	258,034 + 258,056	Fármacos	Dissolução em solução de ácido nítrico	L-cisteína	Pd/Mg + peróxido de hidrogênio	1000	2400	-	[102]
CS	258,056	Diferentes líquidos biológicos	Direto	Sulfato de amônio + L-cisteína + Tioureia	Zr <sub>per</sub> + Pd/Ca	600	2300	-	[103]
GeS	295,205	Óleo cru	Microemulsão	Sulfato de amônio	Nanopartículas de Zr <sub>per</sub>	400	1000	5 $\mu$ g Ge	[104]
CS	258,288	Óleo de xisto	Diluição com propanol	L-cisteína	Pd/Mg em propanol	800	2200	-	[105]
CS	258,056	Material biológico	Direto	Sulfato de amônio + L-cisteína + Tioureia	Zr <sub>per</sub> + Pd/Ca	400	2300	-	[106]

Fonte: Autoria própria.

Apesar de ser a molécula mais estudada para determinação de enxofre via HR-CS GF MAS, o uso de CS apresenta alguns problemas quanto a sua formação dentro do forno de grafite. De geração espontânea, a molécula requer que quantidade suficiente de carbono esteja disponível na etapa de vaporização. Ao contrário de outras moléculas, sua formação não pode ser controlada de forma flexível pela variação da concentração de carbono [107]. Outra questão a se considerar é que a região onde se encontram suas principais bandas de absorção é susceptível a interferências espectrais. Possíveis sobreposições podem ocorrer com diferentes linhas atômicas, como Cr, Co ou Fe. Por essa razão, alguns autores optam pelo uso de diferentes linhas (257,958, 258,033 ou 258,056 nm), segundo sua conveniência, ou pela soma das mesmas [34, 51].

Além dessas dificuldades, existe o risco de formação da molécula CS<sub>2</sub>, que é altamente volátil e pode levar à perda de analito. Em geral, dentro do atomizador são utilizados tubos de grafite recobertos piroliticamente. Esse recobrimento reduz a interação do enxofre com o carbono do tubo e a formação de CS<sub>2</sub>. Sem ele, a intensidade do sinal diminui cerca de 70%. No sentido de evitar esse problema, diferentes abordagens têm sido propostas, como o uso de baixa temperatura de pirólise e a deposição de modificadores químicos permanentes Pd, Zr, W, Ru e Ir na superfície do tubo de grafite. Embora não se conheça o mecanismo de ação dos elementos refratários com relação a formação de CS, sabe-se que sua utilização aumenta a sensibilidade da molécula. Ainda assim, como as diferentes espécies de enxofre apresentam comportamento térmico diferentes, dependendo do tipo de amostra pode ser necessário o uso de compostos orgânicos de enxofre para calibração [31, 34, 91].

Durante a investigação de uma interferência espectral causada por moléculas de enxofre na determinação de chumbo em APM, Fick *et al.* [108] observou que a sensibilidade da molécula CS formada com diferentes espécies de enxofre inorgânico e orgânico é variável. Sob as condições de trabalho, foram testados diferentes padrões para formação de CS: MnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S, L-cisteína, tioureia, ácido sulfâmico e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. No entanto, a geração da molécula foi observada apenas para Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MnSO<sub>4</sub>. Já com a adição de uma mistura de Pd/Mg, a geração de CS foi observada para todas as espécies. Os autores descobriram que a sensibilidade varia conforme a ordem Na<sub>2</sub>S > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > L-cisteína > MnSO<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > tioureia > ácido sulfâmico, associada aos seus respectivos pontos de fusão. Os resultados demonstraram que o modificador Pd/Mg não oferece a mesma performance para espécies orgânicas e inorgânicas.

Em dois artigos recentes, o presente grupo de pesquisa estudou a utilização de diferentes modificadores químicos para a obtenção de uma condição compromisso onde as diferentes espécies de enxofre (sulfato de amônio, L-cisteína e tiourea) apresentam comportamento equivalente para a formação de CS. No primeiro artigo, os autores concluíram que a combinação de Zr como modificador permanente e a mistura de Pd/Ca adicionados sobre a amostra oferece a mesma estabilidade para as três espécies de enxofre e aplicou essa combinação para amostras de líquidos complexos [103]. Já o segundo artigo reporta a aplicação bem-sucedida dessa combinação para monitoramento de enxofre via CS utilizando análise direta de amostras sólidas [106].

Considerando as dificuldades e as desvantagens já observadas para a utilização de CS, é desejável que uma molécula mais adequada, com processo de formação controlável, seja encontrada. Em um trabalho recente, a formação de sulfetos diatômicos dos elementos do grupo 14 (CS, SiS, GeS, SnS e PbS) foram avaliadas e comparadas em forno de grafite [107]. Utilizando o protótipo MOSES, os espectros completos das cinco moléculas diatômicas foram estudados e verificou-se que a molécula mais interessante para análise quantitativa de enxofre é GeS, que é mais sensível, menos propensa a interferências e sua geração pode ser ajustada controlando a quantidade de Ge. Essa molécula foi proposta pela primeira vez por Dittrich *et al.* [109] usando uma HCL há mais de três décadas, mas ficou esquecida devido a algumas dificuldades encontradas. O único trabalho reportado para GeS usando HR-CS GF MAS comercial foi publicado no último ano e trata da determinação de enxofre em óleo cru [104].

As conclusões reportadas por Huang *et al.* [107] contradizem os resultados publicados por Baumbach, Limburg e Einax [96], que realizaram testes de comparação usando treze sulfetos, entre eles GeS e SnS. Os autores reportaram que o maior valor de absorvância encontrado foi para a molécula SnS a 271,578 nm, que tem recebido mais atenção nos últimos anos como uma alternativa para o uso de CS.

A molécula SnS foi primeiro descrita em 1983 por Dittrich *et al.* [44] que reportaram uma possível estrutura de banda em forno de grafite. Mas foi Parvinen *et al.* em 1994 que sugeriu seu uso para determinação de enxofre via AAS convencional. As bandas de absorção de SnS aparecem na região entre 271 e 316 nm e entre 418 e 451 nm. A banda em 271,578 nm é identificada como a linha principal da transição eletrônica [96]. A molécula é formada a altas temperaturas na fase gasosa, entre enxofre e um excesso de estanho adicionado como reagente formador. Apresenta energia de dissociação de  $464 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que é considerada abaixo do ideal para uso em MAS. No

entanto, em vários estudos SnS mostrou melhores resultados de sensibilidade do que a molécula CS. Possui muitas vantagens, como faixa de absorção isolada, o que evita interferências espectrais, e alto coeficiente de absorção, quando gerada na fase gasosa [34].

Baumbach, Limburg e Einax [96] descreveram um procedimento baseado na absorção molecular de SnS no comprimento de onda 271,578 nm para determinação de enxofre em soluções aquosas. Eles usaram um tubo de grafite recoberto com Zr sem plataforma e encontraram um limite de detecção de 0,16 ng, inferior até mesmo aos LODs reportados para CS. O mesmo grupo de pesquisa analisou enxofre em amostras de carvão por análise direta de sólidos. Todas as medidas foram realizadas com plataforma recoberta com Ir e Pd como modificador químico. Foi obtido um limite de detecção de 10 ng e calibração simples com padrões aquosos foi possível [97].

O presente grupo de pesquisa realizou a determinação de enxofre em óleo cru através do monitoramento da molécula SnS a 271,624 nm [99]. O comprimento de onda utilizado foi escolhido com o objetivo de minimizar possíveis interferências, visto a alta complexidade da amostra. As amostras de óleo cru foram preparadas como microemulsões e tubos de grafite sem plataforma foram usados com Pd como modificador permanente. Os resultados encontrados demonstram que a molécula SnS representa um caminho válido para a determinação de enxofre em matrizes complexas. A sua utilização combinada com a vaporização em forno de grafite, que permite que amostras sólidas sejam analisadas diretamente, abre novas possibilidades.

#### 1.4 ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS

A possibilidade de análise direta é uma das principais vantagens da HR-CS GF MAS, especialmente para amostras sólidas (SS). Para algumas situações, a utilização da análise direta é especialmente interessante, como: quando se tem analitos em baixa concentração na amostra ou pouca quantidade de amostra disponível; e quando a amostra não pode ser decomposta pelos métodos convencionais de preparo.

A técnica SS-HR-CS GF MAS é caracterizada por alta sensibilidade, baixo limite de detecção, maior velocidade de análise e praticamente não há geração de resíduos tóxicos. Ela torna a análise direta de amostras muito mais simples e confiável. Isso se deve ao fato de que o ambiente espectral da linha analítica pode ser exibido em alta resolução e aos recursos superiores de correção de fundo [51].

A análise direta de amostras é uma das áreas de pesquisa mais populares dentro da técnica. Cerca de 40% dos artigos publicados para HR-CS GF AAS/MAS utilizam análise direta [52]. Porém, embora possua interessantes características, a técnica ainda apresenta algumas dificuldades quando amostras de alta complexidade são analisadas.

Amostras complexas podem ser de difícil volatilização durante a etapa de pirólise em SS-HR-CS GF MAS, e a alta quantidade de matriz presente durante a vaporização pode aumentar o sinal de fundo. Para evitar que isso aconteça, a alternativa mais fácil é submeter as amostras a um processo de preparo antes da análise, como digestão ou extração. No entanto, essa etapa é indesejável, pois representa aumento no tempo e no erro total da análise. Além disso, a utilização de processos de digestão e extração elevam muito os riscos de perda de analito ou contaminação, particularmente no caso de enxofre e halogêneos, que são elementos de alta volatilidade [110]. Uma alternativa é a utilização de fusões alcalinas, que são usadas para converter as amostras complexas em soluções. Porém, esse método de preparo de amostra introduz uma matriz adicional indesejada, que complica ainda mais a determinação posterior de elementos-traço [111].

A estratégia principal que tem sido adotada para contornar a dificuldade de utilizar SS para análise de amostras complexas é o desenvolvimento cuidadoso do método analítico para cada combinação específica de analito e matriz. Esse desenvolvimento precisa considerar:

- (i) a seleção dos parâmetros instrumentais, como comprimento de onda menos sensível ou fluxo de Ar durante a vaporização;
- (ii) otimização do programa de temperatura para maximizar a volatilização da matriz e/ou a separação da vaporização do analito e da matriz não volatilizada;
- (iii) a investigação de modificadores químicos capazes de facilitar a volatilização da matriz ao mesmo tempo que estabilizam o analito;
- (iv) a avaliação dos preparos mínimos para garantir homogeneidade da amostra (moagem, peneiração, secagem, etc);
- (v) a seleção da massa de amostra introduzida no tubo de grafite;
- (vi) a seleção do número de replicatas necessário para garantir boa precisão;
- (vii) e a escolha do método de calibração adequado.

A função do modificador químico engloba ainda a necessidade de condicionar o comportamento do analito na amostra complexa e no padrão aquoso, fornecendo um comportamento equivalente que possibilitará a calibração simples e eficiente [51].



Realizando cuidadosamente as otimizações necessárias ao desenvolvimento do método, a análise direta de sólidos tem sido aplicada com sucesso para amostras complexas de diferentes origens. Nas Tabelas 1 e 2 podem ser vistos alguns exemplos para os analitos propostos no presente trabalho. No entanto, a combinação de analitos e amostras propostos é inédita.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo inicial compreende o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de flúor e enxofre por HR-CS GF MAS utilizando análise direta de sólidos. Os métodos desenvolvidos visam a determinação desses elementos de forma rápida e confiável em diferentes amostras de alta complexidade, tais como concentrado de cobre e material particulado atmosférico minimizando qualquer etapa prévia de preparo de amostras.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos no desenvolvimento dos métodos analíticos para a determinação de flúor e enxofre incluem:

- Avaliar os espectros moleculares das moléculas CaF e SnS utilizando soluções padrão;
- Investigar o efeito das temperaturas de pirólise e vaporização na estabilidade das moléculas formadas em GF;
- Investigar o uso de modificadores químicos permanentes bem como o uso de modificadores em solução adicionados sobre a amostra;
- Avaliar o uso da SS a partir do estudo sistemático dos programas de temperaturas para amostra e solução;
- Investigar o efeito da concentração dos reagentes formadores na estabilidade das moléculas diatômicas formadas em GF;
- Determinar os parâmetros de mérito, tais como limite de detecção e quantificação, massa característica, faixa linear de trabalho, precisão e exatidão para cada metodologia proposta;
- Aplicar as metodologias propostas para flúor em amostras de concentrado de cobre e para enxofre material particulado atmosférico;
- Comparar os resultados obtidos pelos métodos propostos com métodos que utilizam a absorção de outras moléculas.

### **3 DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM CONCENTRADO DE COBRE VIA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE E ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS – COMPARAÇÃO ENTRE TRÊS MOLÉCULAS**

Nota: As partes do texto e os dados discutidos neste capítulo são reproduzidos ou adaptados da publicação autorizada por [112] Cadorim, H. R., Gois, J. S., Borges, A. R., Vale, M. G. R., Welz, B., Gleisner, H. e Ott, C., disponíveis em *Talanta* 176 (2018) 178–186. Reimpresso com permissão de Elsevier.

#### **3.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

##### **3.1.1 Instrumentação**

No presente trabalho, a molécula de interesse foi CaF, escolhida por sua versatilidade e aplicação em diferentes tipos de amostras. As medidas de absorção foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua modelo contrAA 600 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) equipado com um forno de grafite como atomizador. Uma descrição mais detalhada do equipamento foi apresentada na Seção 1.3.

Uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) foi usada na pesagem das amostras diretamente sobre as plataformas de grafite SS (Analytik Jena, Part No. 407-152.023). Um par de pinças pré-ajustadas, que é parte dos acessórios para amostragem sólida manual SSA 6 (Analytik Jena), foi usado para transferir a plataforma SS para o tubo de grafite SS (AnalytikJena, Part No. 407-A81.303) dentro do atomizador. O mesmo sistema de introdução foi utilizado para medidas com padrão aquoso. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de purga durante todas as etapas do programa de temperatura, exceto durante a vaporização, quando a vazão interna de gás é interrompida.

A absorção molecular do flúor foi medida via molécula CaF, monitorando apenas o pixel central (CP) à 606,440 nm para concentrações de flúor de até 1000 mg kg<sup>-1</sup>, e a linha menos sensível à 606,033 nm para concentrações maiores de flúor. O monitoramento utilizando apenas um pixel foi devido à alta concentração do analito nas amostras. O programa de temperatura otimizado utilizado para todas as determinações com HR-CS GF MAS usando CaF como molécula de interesse é mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Programa de temperatura usado para a determinação de flúor via absorção molecular de CaF em amostras de concentrado de cobre usando HR-CS GF MAS; uma taxa de 2,0 L min<sup>-1</sup> de gás argônio foi usada em todas as etapas e interrompida durante a etapa de vaporização.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Permanência (s)</b>
Secagem 1	110	20	30
Secagem 2	140	20	30
Pirólise	900	500	40
Vaporização	2400	3000	7
Limpeza	2500	500	8

Fonte: Autoria própria.

### 3.1.2 Reagentes e amostras

Água ultrapura com resistividade específica de 18,3 MΩ cm, obtida com um sistema de purificação modelo Mega ROUP (Equisul, Pelotas, Brasil), foi usada para a preparação dos padrões aquosos. Todos os frascos foram lavados em ácido nítrico 1,4 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, Munich, Alemanha) por 24 horas e enxaguados com água ultrapura antes do uso. Todos os reagentes usados no preparo dos padrões aquosos tinham pureza de pelo menos 99%. Fluoreto de sódio, NaF (Merck, Darmstadt, Alemanha), foi usado para preparar uma solução estoque de 1 g L<sup>-1</sup> F. Nitrato de cálcio, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Fluka, Buchs, Suíça), foi usado como reagente formador da molécula CaF a partir de uma solução estoque de 10 g L<sup>-1</sup> Ca.

Os seguintes reagentes foram investigados como modificadores químicos permanentes para determinações via CaF: Ru 1,0 g L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich), Pd 1,0 g L<sup>-1</sup> (Fluka), W 1,0 g L<sup>-1</sup> (Fluka) e Ir 1,0 g L<sup>-1</sup> (Fluka). Para esse propósito, 40 µL da solução do modificador foi depositado sobre a plataforma, que foi inserida dentro do tubo de grafite e submetido ao programa de temperatura, que foi publicado anteriormente [63]. O processo foi repetido 10 vezes e, ao final, a plataforma foi recoberta com 400 µg do modificador permanente. Uma mistura dos nitratos de paládio e magnésio (1,5/1,0 g L<sup>-1</sup>) foi também testada como modificador químico em solução.

Diferentes soluções padrão com 4 g L<sup>-1</sup> de Fe, S, Cu e Ag foram preparadas usando FeO (Vetec, Duque de Caxias, Brasil), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Reagen, Paraná, Brasil), CuO (Vetec) e AgNO<sub>3</sub> (Merck) para calibração por semelhança de matriz. As soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e AgNO<sub>3</sub> foram preparadas dissolvendo-se quantidades apropriadas em água

ultrapura. Soluções acidificadas com  $\text{HNO}_3$  foram usadas para dissolver  $\text{FeO}$  e  $\text{CuO}$ . Todos os reagentes usados nessa etapa tinham pelo menos 99% de pureza.

Dois materiais de referência certificados foram usados para verificação da exatidão do método: NCS DC28059 – Minério de cobre (China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China) e CCU 1d – Concentrado de cobre (National Resources Canada, Ottawa, Canada). Quatorze amostras provenientes do Chile e da Austrália foram fornecidas por uma empresa que analisa e processa concentrado de cobre, e analisadas nesse trabalho. O pré-tratamento da amostra consistiu em moagem das amostras em moinho de bolas (Fritsch, Idar-Oberstein, Alemanha) por 10 min. O tamanho das partículas foi controlado usando uma peneira de poliéster de 250  $\mu\text{m}$ .

### **3.1.3 Procedimento em HR-CS GF MAS**

Para a determinação de flúor via  $\text{CaF}$ , a plataforma SS foi primeiro recoberta usando o modificador químico permanente apropriado. A análise direta de amostra sólida foi realizada usando cerca de 0,1 mg de amostra, que foi pesada sobre a plataforma recoberta, com a adição de 20  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 10  $\text{g L}^{-1}$   $\text{Ca}$  (200  $\mu\text{g Ca}$ ) e 5  $\mu\text{L}$  de uma solução 1,5/1,0  $\text{g L}^{-1}$   $\text{Pd/Mg}$ . Calibração por semelhança de matriz foi requerida e realizada adicionando-se 5  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 4  $\text{g L}^{-1}$  de cada componente majoritário da matriz ( $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$  e  $\text{Fe}$ ) e  $\text{Ag}$  diretamente sobre a amostra.

A curva de calibração foi estabelecida usando padrões aquosos e abordagem por semelhança de matriz, com a concentração de flúor variando de 1 – 20  $\text{mg L}^{-1}$ . As soluções auxiliares foram adicionadas à plataforma nas mesmas quantidades especificadas acima. Depois da introdução de amostras sólidas e/ou padrões aquosos, o programa de temperatura otimizado, mostrado na Tabela 3, foi aplicado.

### **3.1.4 Condições experimentais utilizadas por Analytik Jena**

As mesmas amostras foram analisadas pelo laboratório da Analytik Jena (Berlin, Alemanha) e os resultados obtidos por eles são utilizados no presente trabalho para comparação e avaliação da exatidão do método proposto. Todas as determinações realizadas na Analytik Jena utilizaram nitrato de índio (III) (Merck, Darmstadt, Alemanha) em solução aquosa como reagente formador da molécula para determinações via  $\text{InF}$ , e solução padrão estoque de gálio 1  $\text{g L}^{-1}$  (Fluka, Buchs, Suíça) como reagente formador da molécula para determinações via  $\text{GaF}$ .

As determinações utilizando InF como molécula de interesse foram realizadas usando a linha mais sensível em 234,718 nm, com três pixels para integração do sinal. Nenhum modificador químico permanente foi aplicado, mas paládio e alumínio foram utilizados como modificadores em solução. O programa de temperatura utilizado é mostrado na Tabela 4. A curva de calibração foi estabelecida com padrão sólido contendo 300 mg kg<sup>-1</sup> de flúor.

Na determinação de flúor usando GaF como molécula de interesse, soluções de 1 g L<sup>-1</sup> de zircônio e 2 mg L<sup>-1</sup> de cálcio foram usadas como modificadores permanentes e uma mistura de 1 g L<sup>-1</sup> de Pd, 0,5 g L<sup>-1</sup> de Mg, 20 mg L<sup>-1</sup> de Zr e 10 g L<sup>-1</sup> de acetato de sódio foi usada como modificador em solução. A curva de calibração foi estabelecida usando padrões aquosos. Para concentrações abaixo de 200 mg kg<sup>-1</sup> de flúor, dois comprimentos de onda foram usados, 211,555 nm e 211,676 nm, que estão localizados na mesma janela espectral. Para avaliação do sinal foram usados três pixels (211,555 nm) e quatro pixels (211,676 nm), somando sete pixels de integração. Para concentrações entre 200 e 1000 mg kg<sup>-1</sup> de flúor a linha 209,419 nm foi utilizada, com cinco pixels de integração. Para concentrações entre 1000 e 10.000 mg kg<sup>-1</sup> de flúor a mesma linha em 209,419 nm foi usada, mas com apenas dois pixels de integração, para redução da sensibilidade. Dois programas de temperatura diferentes foram usados (Tabela 4), dependendo da composição da amostra analisada. Um com vaporização em duas etapas (1570 e 1900 °C) e o outro com vaporização única (1750 °C).

**Tabela 4.** Programa de temperatura usado para determinação de flúor via absorção molecular de InF e GaF em amostras de concentrado de cobre usando HR-CS GF MAS e análise direta de amostras. Uma taxa de 2,0 L min<sup>-1</sup> de argônio foi utilizada como gás de purga e proteção durante todas as etapas, exceto na vaporização.

Etapa	InF			GaF		
	°C*	°C s <sup>-1</sup> *	s*	°C*	°C s <sup>-1</sup> *	s*
Secagem 1	120	20	6	120	10	30
Secagem 2	250	15	5	-	-	-
Pirólise	500	500	18	350	10	30
Vaporização 1	2000	1000	4	1570	700	4 <sup>a</sup>
Vaporização 2	-	-	-	1900	900	4 <sup>a</sup>
Limpeza	2500	1000	5	2600	500	7

\* Temperatura (°C), rampa de aquecimento (°C s<sup>-1</sup>) e tempo de permanência (s).

<sup>a</sup> Para algumas amostras foi utilizada uma etapa de vaporização única (1750 / 1500 / 10).

Fonte: Autoria própria.

### 3.1.5 Testes estatísticos utilizados para comparação de resultados

Teste *t-student* foi utilizado para comparação estatística entre duas médias (os valores obtidos utilizando as moléculas GaF e CaF); análise de variância (ANOVA) foi utilizada para comparação estatística entre três médias (os valores obtidos utilizando as moléculas InF, GaF e CaF); teste de Tukey foi usado para mostrar quais médias foram diferentes entre si.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1 Estudo da região espectral de trabalho

A molécula CaF apresenta bandas de absorção na região entre 583 e 629 nm, pertencentes a transição eletrônica  $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  [113]. Na região entre 600 e 606 nm ocorrem fortes bandas vibracionais, compostas por uma estrutura complexa contendo grande número de linhas rotacionais. A linha 606,440 nm é a de absorção mais forte, sendo considerada linha principal da molécula. Além de maior sensibilidade, outra vantagem desta linha é que ela está localizada na faixa visível do espectro, onde o risco de interferência espectral é muito menor. É a linha mais investigada na literatura desde o primeiro trabalho publicado por Mores *et al.* [29] para a determinação de flúor a partir do monitoramento da absorção da molécula CaF via HR-CS GF MAS.

### 3.2.2 Escolha do modificador químico

Diferentes tipos de amostras apresentam diferentes comportamentos durante o aquecimento dentro do tubo de grafite. A análise de amostras orgânicas é relativamente mais simples, pois a maior parte da matriz é eliminada durante a etapa de pirólise. No entanto, outros tipos de amostras, como as de matriz essencialmente inorgânica, são mais difíceis de serem volatilizadas e trazem maior desafio de análise. Esse tipo de amostra pode interagir fortemente com o grafite do tubo, diminuindo sua vida útil, ou mesmo intervir na atomização do analito, provocando interferências não-espectrais [51].

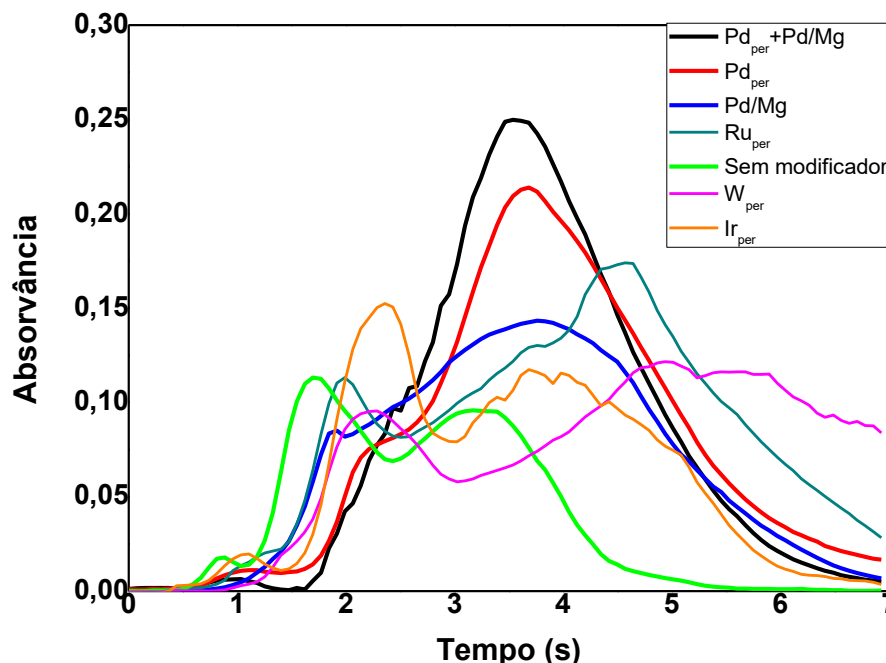
Uma das possibilidades utilizadas para reduzir e controlar os efeitos de matriz é a aplicação de modificadores químicos, que são usados com o objetivo de estabilizar o analito e, se possível, tornar a matriz mais volátil e facilitar sua remoção na etapa de pirólise. No caso da determinação de flúor via CaF, a maior parte dos trabalhos publicados na literatura realiza a análise sem a utilização de modificadores químicos,

visto a capacidade do reagente formador Ca de cumprir esse papel [29, 60, 61, 64-67, 73]. Porém, no presente trabalho, essa interessante característica do Ca não foi suficiente para estabilizar o analito, pois a matriz do concentrado de cobre tem um grande efeito no sinal analítico.

Sendo de origem geológica, a matriz do concentrado de cobre apresenta altas concentrações de óxidos, sulfetos e outros compostos metálicos que permanecerão no tubo de grafite após a etapa de pirólise. A permanência desses compostos durante a etapa de vaporização pode originar efeitos de matriz. Algumas das interferências mais comuns causadas pelo efeito de matriz são o aparecimento atrasado e/ou o alargamento do sinal analítico. Esse comportamento foi observado quando o CRM foi introduzido no tubo de grafite sem o uso de modificador químico. Dois máximos de absorção foram visíveis, o que indica a presença de duas espécies do analito ou dois mecanismos de vaporização diferentes. Para padrões aquosos o sinal se mostrou gaussiano. Para corrigir esse efeito indesejável no sinal do CRM, Pd, Ir, W e Ru foram testados como modificadores químicos permanentes, e uma mistura de nitratos de Pd e Mg como modificador em solução. Os modificadores permanentes testados ajudam a evitar a interação do Ca com a superfície do tubo de grafite, impedindo a possível formação de carbeto ( $\text{CaC}_2$ ), que diminuiria a disponibilidade do Ca para formação da molécula. Os resultados são mostrados na Figura 2. O subscrito “per” junto ao símbolo do elemento significa permanente.



**Figura 2.** Sinais analíticos para a molécula CaF a 606,440 nm usando diferentes modificadores químicos (cerca de 0,1 mg de CRM NCS DC28059). Temperatura de pirólise ( $T_{\text{pir}}$ ): 900 °C; temperatura de vaporização ( $T_{\text{vap}}$ ): 2400 °C.



Fonte: Adaptado de Cadornim *et al.* [112].

Zircônio é o um dos modificadores permanentes mais utilizados para CaF na literatura e também foi avaliado no presente trabalho durante os testes com padrão aquoso, mostrando-se promissor. No entanto, essa melhora não se manteve para o material certificado, apresentando piora no sinal analítico e sendo descartado. Em trabalho publicado recentemente, Abad *et al.* [74] investigaram o mecanismo de atuação do Zr como modificador permanente e sua influência na formação da molécula CaF. Os autores concluíram que a formação de CaF em tubos recobertos com Zr é ativada por  $ZrO_2$  em altas temperaturas, com a formação de uma molécula intermediária  $ZrO(OCaF)$ . Essa avaliação foi realizada para padrões aquosos. No caso do concentrado de cobre, a presença da matriz durante a etapa de vaporização pode influenciar negativamente o mecanismo do modificador químico.

Considerando que o mecanismo de atuação dos outros formadores de carbetos (W e Ru) seja similar ao do Zr, pode-se concluir que a influência da matriz prejudica seu desempenho de maneira parecida com o que ocorre para esse modificador. Como pode

ser visto na Figura 2, o uso de W, Ru ou Ir como modificador químico não apresentou benefícios, mostrando pronunciado alargamento de sinal e a permanência dos dois máximos de absorção observados para o tubo sem modificador. Já o uso de Pd<sub>per</sub> e o uso de Pd/Mg em solução mostram a tendência a corrigir essa vaporização não-homogênea. A combinação de Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg fornece um sinal mais simétrico quando comparado com outros modificadores testados. É importante lembrar que o aumento na magnitude do sinal para Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg observado na Figura 2 não pode ser interpretado como melhora na sensibilidade, pois os sinais não foram normalizados.

A fim de verificar mais a fundo o perfil do sinal analítico na presença dos diferentes modificadores químicos, testou-se alterar a rampa de aquecimento da etapa de vaporização, passando de 3000 °C/s para 1500 °C/s, e também a própria T<sub>vap</sub>, variando entre 2200-2500 °C. Essas alterações poderiam ter influência sobre os mecanismos de formação da molécula. No entanto, nenhum efeito significativo no perfil do sinal foi observado.

Machado *et al.* [63] também observaram a distorção do sinal analítico da molécula CaF, com o aparecimento de dois máximos de absorção para amostras de carvão. Paládio também foi escolhido como modificador permanente. Porém, diferente do presente trabalho, os autores reportaram que a utilização de Pd/Mg em solução não demonstrou efeito significativo. Essa diferença pode ser devida à concentração utilizada. No presente trabalho, utilizou-se uma concentração cerca de 3 vezes maior que a habitual.

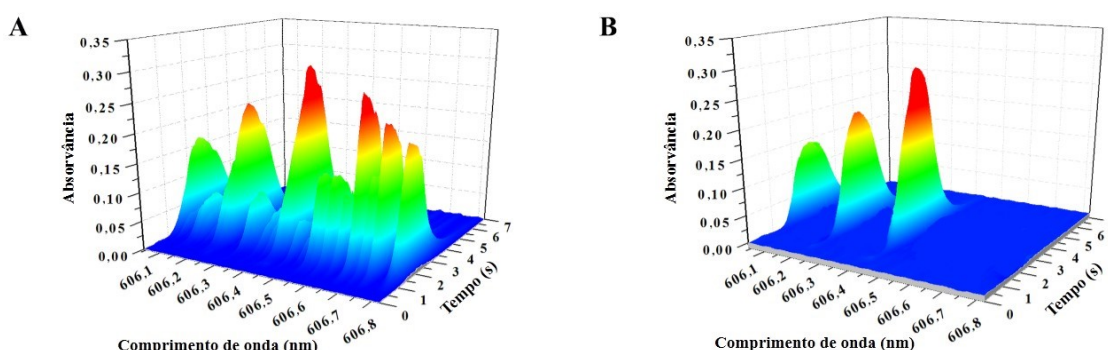
Gois *et al.* [70] também escolheram o uso de Pd como modificador permanente para determinação de flúor via CaF em amostras de APM. Os autores reportaram que, apesar da aparente utilidade de uma determinação livre de modificadores, a utilização de Pd foi considerada necessária para diminuir a interação do analito com a superfície do tubo de grafite e também como um meio de reduzir a influência potencial da concentração de Ca na sensibilidade alcançada para o analito vaporizado.

Embora auxilie a vaporização da molécula e a reprodutibilidade do sinal, o uso de Pd/Mg causa um fundo estruturado no espectro obtido para padrões aquosos e amostras, como pode ser visto na Figura 3(A). Testes indicaram que o fundo estruturado está ligado a presença de Mg. Pesquisas na literatura mostraram que a interferência observada é provavelmente devido a formação da molécula diatômica MgO, que apresenta uma banda de absorção pronunciada em 606,0 nm [113, 114].

Na literatura não foram encontradas referências de que a utilização de Pd/Mg em solução cause interferência espectral sobre a molécula CaF. Embora tenha testado a utilização desse modificador, Machado *et al.* [63] não reportou nenhuma observação nesse sentido. É provável que a interferência tenha se tornado pronunciada no presente trabalho devido à alta concentração utilizada ( $1,5/1,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Pd/Mg}$ ).

A interferência foi facilmente corrigida usando a correção de fundo do instrumento via algoritmo de mínimos quadrados, como mostrado na Figura 3 (B). É importante observar ainda que o trabalho pode ser realizado utilizando apenas Pd como modificador permanente, para evitar a necessidade de utilizar correção de fundo. Porém, essa correção pode ser realizada satisfatoriamente sem dificuldades e permite sinais mais confiáveis e reprodutíveis.

**Figura 3.** Espectro de absorção temporalmente resolvido da molécula CaF na vizinhança de 606,440 nm para 0,1 mg de CRM NCS DC28059, usando análise direta de amostras sólidas e Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg como modificador químico: (A) sem correção de fundo; (B) com correção de fundo de mínimos quadrados subtraindo o espectro da molécula MgO.



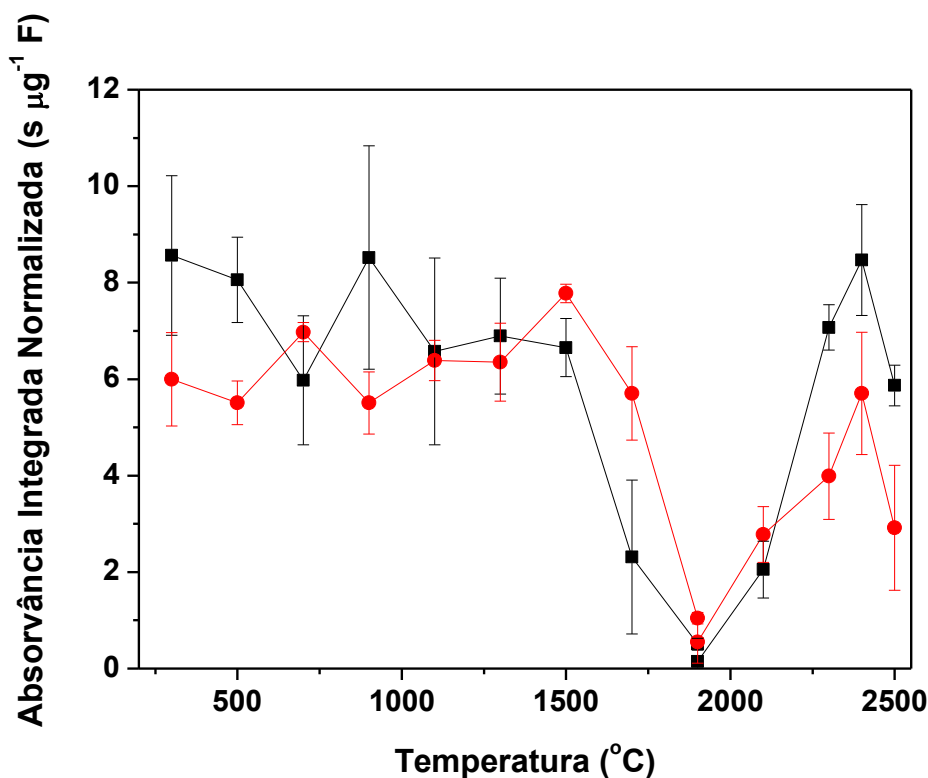
Fonte: Adaptado de Cadornim *et al.* [112].

### 3.2.3 Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização

A otimização das temperaturas de pirólise e vaporização é um dos passos mais importantes no desenvolvimento do método utilizando forno de grafite. Os objetivos básicos dessa otimização são remover o máximo de matriz possível sem perder analito durante a etapa de pirólise e promover a máxima formação da molécula em fase gasosa durante a etapa de vaporização. Além disso, essa otimização também fornece informações importantes sobre o comportamento do analito no padrão aquoso e na amostra. Informações que serão relevantes durante a escolha do método de calibração

adequado. As curvas de pirólise e vaporização para a molécula CaF utilizando a combinação Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg como modificador químico são mostradas na Figura 4.

**Figura 4.** Curvas de temperaturas de pirólise e vaporização para a molécula CaF a 606,440 nm, com Pd como modificador químico permanente e Pd/Mg como modificador em solução. Os valores de absorvância integrada foram normalizados para a massa de F; (●) padrões aquosos; (■) CRM NCS DC28059. A T<sub>vap</sub> para a curva de pirólise foi 2400 °C e a T<sub>pir</sub> para a curva de vaporização foi 900 °C.



Fonte: Adaptado de Cadorim *et al.* [112].

A partir da comparação entre as curvas pode-se observar que, apesar da diferença na intensidade de sinal, o comportamento do analito no padrão aquoso e no CRM é muito similar. As duas curvas de pirólise se mantêm até 1500 °C, onde inicia-se a queda de sinal. Já as duas curvas de vaporização apresentam um máximo em 2400 °C. Provavelmente, esse comportamento similar se deve ao fato de que o analito está na sua forma inorgânica tanto na matriz líquida quanto na matriz sólida.

O conceito de temperatura de pirólise ideal é a maior temperatura sem perda de sinal analítico, para maximizar a eliminação da matriz da amostra. No entanto, a escolha da temperatura ótima de pirólise para amostras complexas precisa levar em consideração outras questões. Sabe-se que a baixa volatilidade dos componentes principais da matriz do concentrado de cobre aumenta sua permanência dentro do forno

de grafite e impede uma remoção significativa durante a pirólise. Além disso, temperaturas de pirólise acima de 1400 °C podem reduzir significativamente a sensibilidade, visto que o ponto de fusão da molécula  $\text{CaF}_2$  é 1423 °C [79]. Dessa forma, percebe-se que o uso de altas temperaturas de pirólise pode não representar benefícios e diminuir o tempo de vida útil do tubo e da plataforma de grafite. Assim, foi escolhida uma  $T_{\text{pir}}$  moderada de 900 °C.

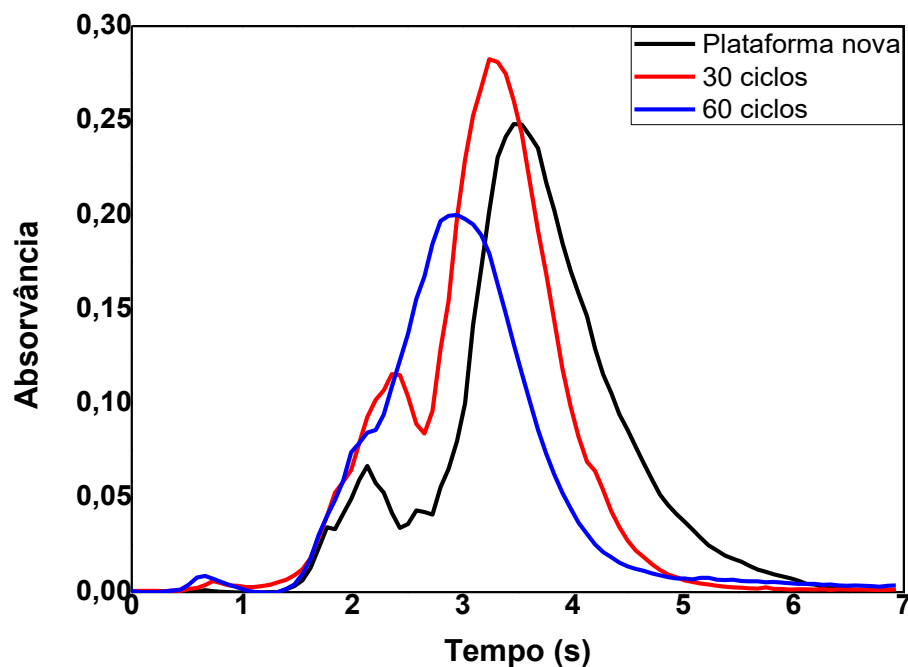
Para a escolha da temperatura ótima de vaporização é preciso considerar novamente as características da amostra. Geralmente, no concentrado de cobre, o analito está fortemente ligado a matriz, o que leva a dificuldades de separação durante os processos de fundição e metalurgia. De maneira similar, dentro do tubo de grafite, o analito fica retido por mais tempo na matriz, fazendo necessário o uso de altas temperaturas de vaporização. Assim, a  $T_{\text{vap}}$  escolhida foi de 2400 °C. O programa de temperaturas otimizado é mostrado na Seção 3.1.1, na Tabela 3, e está de acordo com os programas reportados na literatura para a molécula  $\text{CaF}$  em matrizes essencialmente inorgânicas, que podem ser encontrados na Seção 1.3.1, na Tabela 1.

Outra informação importante que pode ser retirada da otimização do programa de temperaturas é a diferença na intensidade de sinal entre as curvas com padrão aquoso e com CRM. Considerando que ambas as curvas foram normalizadas para a concentração de flúor, pode-se perceber que as interações do analito na amostra estão influenciando diretamente a formação da molécula. É possível que a presença de componentes da matriz refratária possa interferir na vaporização da molécula  $\text{CaF}$ . A matriz pode estar atuando como um modificador químico auxiliar, aumentando a estabilidade térmica da molécula ou promovendo sua formação. Essa influência pode resultar na diferença de sensibilidade entre a calibração com padrões aquosos e amostra real, e será investigada na Seção 3.2.7.

### **3.2.4 Avaliações secundárias do sinal analítico**

Nos estágios seguintes do trabalho, observou-se que quando plataformas de grafite novas foram usadas os sinais se mostraram não simétricos, sendo gradualmente melhorados após vários ciclos de aquecimento, como pode ser visto na Figura 5.

**Figura 5.** Sinais analíticos para a molécula CaF a 606,440 nm usando uma plataforma nova usando a combinação Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg e depois de um número crescente de vaporizações (cerca de 0,1 mg de CRM NCS DC28059). Temperatura de pirólise: 900 °C; temperatura de vaporização: 2400 °C.



Fonte: Adaptado de Cadorim *et al.* [112].

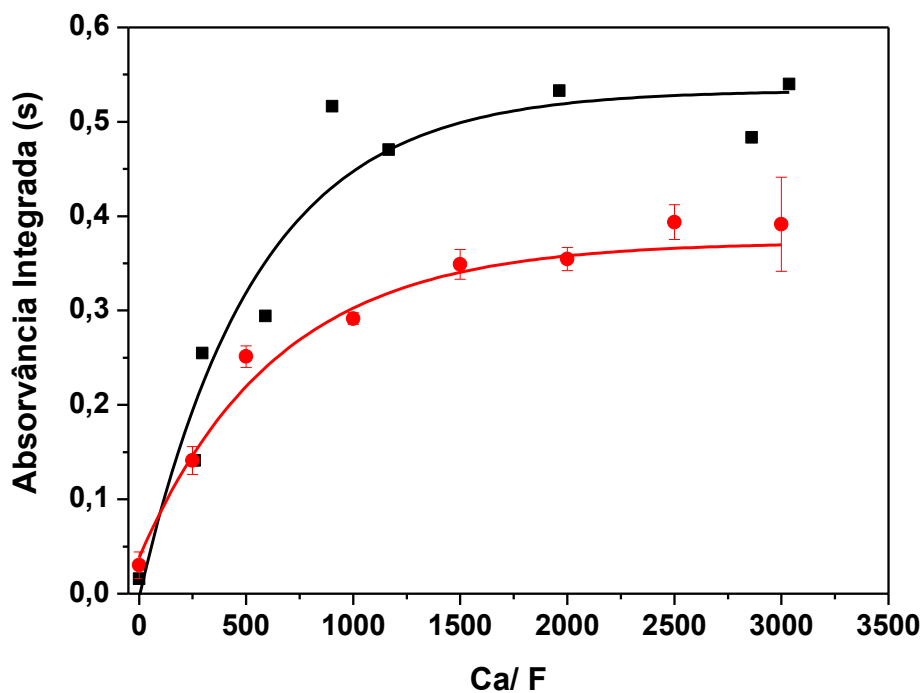
Novamente é preciso considerar as características da matriz inorgânica, que podem ser responsáveis pelo comportamento observado. A baixa volatilidade dos componentes da matriz da amostra (Cu, Ag e Fe presentes como sulfetos e óxidos) aumenta seu tempo de residência dentro do tubo de grafite. É possível que sua presença durante a etapa de vaporização leve a uma interação desses componentes e do Ca com o recobrimento/grafite da plataforma para promover a formação da molécula CaF, de maneira similar ao mecanismo de atuação do Zr, que foi reportado por Abad *et al.* [74].

Essa observação reforça a hipótese de que a matriz da amostra esteja influenciando a vaporização da molécula como um modificador químico auxiliar. Cada novo ciclo de aquecimento aumenta essa interação, facilitando a vaporização e melhorando a homogeneidade do sinal. No entanto, observou-se também que o valor de absorvância integrada e a precisão não são influenciados pelo perfil do sinal quando Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg é usado, podendo ser empregadas plataformas novas ou usadas sem prejuízo da análise.

### 3.2.5 Otimização do reagente formador da molécula

A eficiência da formação da molécula CaF depende muito da quantidade de Ca presente durante a etapa de vaporização. Essa concentração deve ser alta o suficiente para garantir que todo flúor presente na amostra seja convertido em CaF, com sensibilidade máxima e constante. É preciso levar em conta que, no CRM e amostras, alguns componentes da matriz podem reagir com Ca e F, competitivamente. Isso pode causar influência na sensibilidade do CaF para o CRM em comparação com o padrão aquoso, levando a resultados errados. Embora atue predominantemente como reagente formador da molécula, o Ca precisa ser adicionado em excesso para diminuir as reações competitivas e suprir as perdas ocasionadas pela formação de compostos voláteis, como  $\text{CaC}_2$  formado em temperaturas acima de  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  [115]. Dessa forma, a otimização cuidadosa da quantidade de Ca adicionada é importante. O estudo de otimização foi realizado para o padrão aquoso de F e para o CRM NCS DC 28059, como mostrado na Figura 6.

**Figura 6.** Absorvância integrada para a molécula CaF com diferentes razões Ca/F: (●) padrões aquosos e (■) CRM NCS DC28059.



Fonte: Adaptado de Cadorim *et al* [112].

Para o experimento usando padrão aquoso, 5  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de 20  $\text{mg L}^{-1}$  F e diferentes volumes de solução padrão de 10  $\text{g L}^{-1}$  Ca foram usados. Similarmente, para o CRM, a massa de amostra pesada foi constante e o volume de solução padrão de 10  $\text{g L}^{-1}$  Ca variou. Para obter comparação entre ambas as curvas, a razão entre cálcio e flúor (Ca/F) foi calculada. Optou-se por avaliar a relação Ca/F ao invés de avaliar apenas a massa de Ca adicionada, pois as amostras de concentrado de cobre costumam apresentar concentrações de flúor dentro de uma faixa muito ampla. Assim, a massa de Ca otimizada poderia ser insuficiente caso a amostra tenha teor muito elevado de flúor.

Como pode ser visto na Figura 6, a influência do Ca na sensibilidade da molécula CaF para padrões aquosos de F e para o CRM foi bastante semelhante. Nos dois casos, os valores de absorvância de CaF atingiram o máximo em razões superiores a 2000. Porém, quando quantidades maiores de Ca foram usadas, a sensibilidade não mudou significativamente.

Em ambas as curvas, o sinal analítico para a molécula CaF aumentou linearmente para razões pequenas ( $\text{Ca/F} < 500$ ), o que está em concordância com os resultados encontrados na literatura [29, 61, 67, 68, 73]. Acima disso, a curva perde sua linearidade e o sinal permanece essencialmente constante. A explicação mais provável para o comportamento constante a partir de  $\text{Ca/F} \approx 2000$  foi que, quando um excesso de Ca é usado, o flúor reage favoravelmente com o Ca e sua reação com outros metais é desprezível. Mesmo que o Ca tenha reagido com outros elementos na amostra (por exemplo, cloro, bromo e iodo), a fração restante foi suficiente para formar CaF com eficiência.

A razão  $\text{Ca/F} \approx 2000$  mostra que um excesso de cálcio maximiza o sinal de absorvância integrada para a molécula, indicando que todo o flúor presente no padrão e no CRM foi convertido a CaF. Considerando que a concentração de F nas amostras pode variar bastante, foi decidido confiar no uso de alta massa de Ca (200  $\mu\text{g}$ ) para evitar que ocorra a situação  $\text{Ca/F} < 500$ .

### **3.2.6 Avaliação da influência da massa pesada**

A introdução de altas massas de amostra no tubo de grafite possibilita um sinal maior do analito, mas também uma grande quantidade de matriz, que precisa ser eliminada. É possível que a sensibilidade da molécula e a precisão sejam prejudicadas, pois o analito não consegue ser atomizado de forma eficiente através da enorme

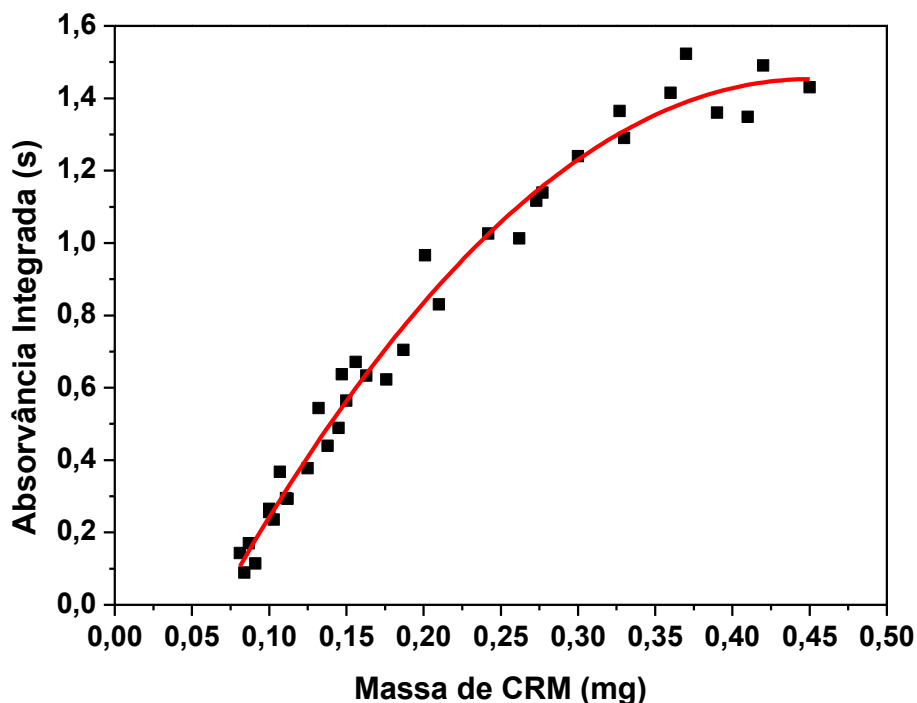


quantidade de amostra, nem interagir adequadamente com o reagente formador. A expulsão do analito em partículas de microssólido formadas no forno de grafite e as perdas de amostra durante a transferência para o forno também podem contribuir para a diminuição da sensibilidade e precisão [51].

Por outro lado, a utilização de massas menores facilita a remoção da matriz, mas a concentração do analito pode cair abaixo do limite de detecção. Além disso, pode dar maior expressão a heterogeneidade em microescala da distribuição do analito na amostra, que vai prejudicar os resultados. Dessa forma, percebe-se que a investigação do efeito da massa de amostra pesada sobre a sensibilidade da molécula é um importante parâmetro no desenvolvimento de um método SS [51].

No presente trabalho, diferentes massas de CRM NCS DC28059 foram avaliadas na faixa de 0,06 – 0,45 mg com adição de Ca respeitando a relação Ca/F otimizada de 2000. Os resultados são apresentados na Figura 7.

**Figura 7.** Avaliação do efeito da massa de CRM NCS DC28059 adicionada ao tubo de grafite utilizando a combinação Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg como modificadores químicos. T<sub>pir</sub>: 900 °C e T<sub>vap</sub>: 2400 °C.



Fonte: Autoria própria.

Pela análise dos dados obtidos, percebe-se que, quando massas maiores que 0,3 mg foram testadas, a linearidade e a precisão começam a ser deterioradas. Como discutido acima, esse comportamento já era esperado. Já para massas abaixo de 0,07 mg, a intensidade do sinal analítico foi muito baixa e próxima do ruído. O histograma de resíduos mostrou que, dentro do intervalo de 95% de confiança, as massas avaliadas até 0,3 mg são representadas pela linha de tendência, apresentando um coeficiente de determinação de 0,9827. Dessa forma, optou-se por utilizar massas apenas dentro da faixa 0,07 – 0,3 mg.

Considerando-se que as amostras de concentrado de cobre apresentam concentrações de F em uma faixa muito ampla, algumas delas serão mais concentradas. Elas exigirão que massas menores que 0,07 mg sejam usadas para a quantificação dentro da faixa linear da curva de calibração. Para essas amostras, escolheu-se trabalhar com uma linha secundária, em 606,033 nm.

### **3.2.7 Influência dos componentes da matriz**

Durante as diferentes etapas de otimização do método, ficou clara a grande influência que a matriz do concentrado de cobre exerce sobre a formação da molécula CaF. Esse comportamento é bastante comum para análise direta de sólidos em forno de grafite, onde os mecanismos de absorção atômica e molecular ainda não são totalmente conhecidos. Quando a amostra é de difícil volatilização, contendo compostos refratários, as interações que ocorrem dentro do tubo podem ser inúmeras.

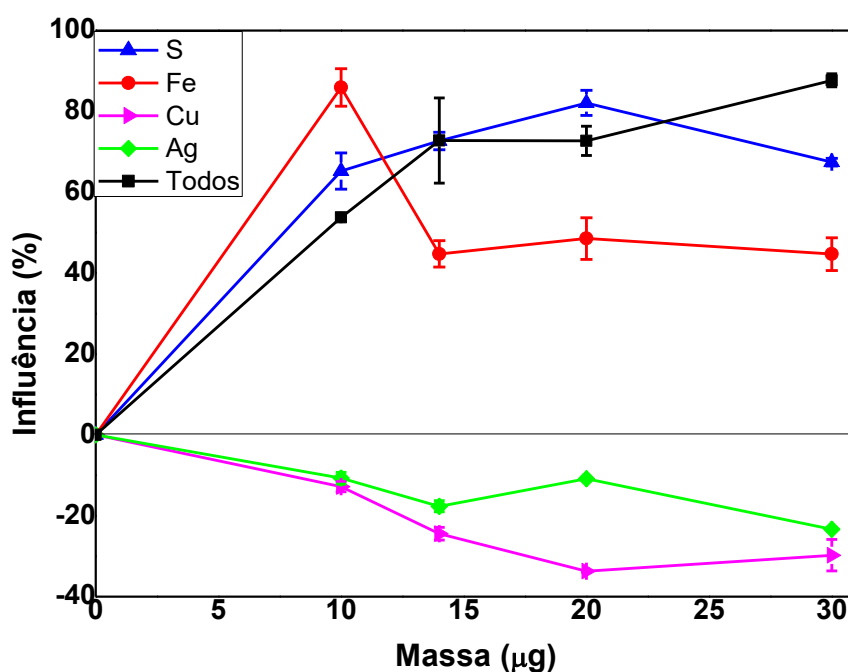
A influência que a matriz da amostra exerce sobre o sinal analítico origina diferentes problemas, especialmente durante a etapa de calibração. As reações em fase gasosa e em fase condensada dos constituintes da matriz com o analito e o reagente formador de molécula não devem alterar a eficiência da formação da molécula diatômica, o que significa que as sensibilidades da molécula diatômica na amostra e na calibração devem ser as mesmas. Se o comportamento do analito nos padrões aquosos não for representativo, a calibração simples não poderá ser usada, fazendo com que seja necessário o uso de padrões sólidos [51]. Dessa forma, decidiu-se estudar mais a fundo o efeito dos componentes majoritários do concentrado de cobre na absorção da molécula CaF.

Os principais minérios usados na obtenção de concentrado de cobre são minérios de sulfeto de ferro e cobre e sulfeto de cobre como a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Esses minérios podem conter de 35 até 80% de Cu. Além de cobre, outros

componentes majoritários desses minerais são Fe (até 31%) e S (até 35%). Geralmente, os metais nobres como a Ag também estão presentes em porcentagem significativa [22, 23]. Por isso, esses elementos foram selecionados nesse estudo e os resultados obtidos são mostrados na Figura 8.

A influência dos componentes majoritários no sinal da molécula CaF é representada como uma porcentagem relativa a “massa zero”. Considera-se que 0% é o sinal da molécula na ausência dos componentes avaliados. Cada componente teve seu efeito avaliado separadamente e também numa solução contendo os quatro ao mesmo tempo. Diferentes volumes de cada solução contendo cada componente a uma concentração de  $4 \text{ g L}^{-1}$  foi adicionado juntamente com os padrões para formação da molécula.

**Figura 8.** Influência dos principais componentes do concentrado de cobre na absorvância integrada da molécula CaF a 606,440 nm. A molécula CaF foi formada usando padrões aquosos (100 ng F e 200  $\mu\text{g}$  Ca) e a combinação Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg como modificadores químicos. O sinal é expresso em porcentagem relativa à “massa zero”.



Fonte: Adaptado de Cadorim *et al* [112].

Na avaliação dos resultados, ficou clara a influência que os componentes majoritários do concentrado de cobre exercem na magnitude do sinal analítico. Enxofre

(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ferro (FeO) foram os elementos que mostraram maior efeito, levando a um aumento de até 80% no sinal de absorvância integrada do padrão aquoso. Por outro lado, a presença de cobre (CuO) e prata (AgNO<sub>3</sub>) resultaram em perda de sinal. Já a solução padrão contendo os quatro elementos mostrou influência positiva. A influência do Na, O e N não foram consideradas, pois já fazem parte dos padrões aquosos usados para formação da molécula, NaF e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Com o objetivo de simular a matriz, para a calibração foi decidido usar a solução contendo os quatro elementos, com adição de uma massa de 20 µg de cada. Assim, não apenas a influência individual de cada elemento é relevada, mas também possíveis interações entre eles. Considerando-se que a composição dos interferentes pode variar de amostra para amostra, a solução contendo os quatro interferentes foi adicionada, dentro do tubo de grafite, não só aos padrões aquosos da curva de calibração, mas também a todas as amostras, para obtenção de uma matriz mais uniforme.

### 3.2.8 Calibração e parâmetros de mérito

Para efeitos de comparação, uma curva de calibração externa com padrões aquosos de flúor foi obtida, com faixa de trabalho de 10 à 200 ng de F. A equação de regressão foi  $A_{\text{int}} = 0,1382 + 0,00180 \text{ ng F}$ , com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,990. Como esperado, a utilização dessa curva de calibração se mostrou ineficaz na quantificação dos CRM. O valor de concentração obtido para o CRM NCS DC28059 ( $644 \pm 47,6 \text{ µg g}^{-1}$ ) ficou muito acima do valor informado ( $520 \text{ µg g}^{-1}$ ). Esse comportamento foi atribuído à influência dos componentes majoritários da matriz na formação da molécula CaF. Por outro lado, quando se utilizou a curva de calibração por semelhança de matriz as quantificações foram eficientes.

O método de semelhança de matriz oferece a possibilidade de utilização de uma calibração simples, com preparo de padrões aquosos semelhantes às amostras que ajudam a corrigir interferências de matriz. A curva realizada adicionando-se 5 µL de uma solução contendo  $4 \text{ g L}^{-1}$  de S, Cu, Fe e Ag, juntamente com os padrões formadores da molécula. Cada um dos cinco pontos equidistantes da curva de calibração por semelhança de matriz foi medido em triplicata e os desvios padrões relativos (RSD) ficaram entre 2 e 5%. Foi observada boa linearidade com  $R^2$  de 0,9912. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) do método foram calculados como 3 e  $10 \sigma/S$  ( $n = 10$ ), onde  $\sigma$  é o desvio padrão de 10 medidas do branco e S é a inclinação da curva de calibração. O branco foi considerado como sendo a combinação das

soluções auxiliares de 10 g L<sup>-1</sup> Ca, 4 g L<sup>-1</sup> S, Cu, Fe e Ag, e 1,5/1,0 g L<sup>-1</sup> Pd/Mg. A massa característica ( $m_0$ ), definida como a massa de analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s, foi 0,5 ng. A faixa de trabalho foi de 10 a 200 ng de F e os demais parâmetros de mérito obtidos são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros analíticos de mérito para determinação de flúor via moléculas CaF, InF e GaF usando HR-CS GF MAS e análise direta de sólidos.

Parâmetro	CaF	InF	GaF	GaF
$\lambda$ (nm) / pixels	606,440 / 1	234,718 / 3	211,555 + 211,676 / 7	209,419 / 2-5
Método de calibração	Semelhança de matriz	Padrão sólido	Soluções aquosas	Soluções aquosas
Equação de regressão	Linear <sup>a</sup>	Não linear <sup>b</sup>	Não linear <sup>b</sup>	Linear <sup>a</sup>
a	0,00894	0,0473	0,0168	0,0242
b	0,00794	0,0278	0,0518	0,0028
c	-	0,0088	0,0033	-
R <sup>2</sup>	0,9912	0,9972	0,9986	0,9992
LOD absoluto (ng)	3	0,5	0,4	3,3
LOD relativo (mg kg <sup>-1</sup> )	10 <sup>c</sup>	5 <sup>d</sup>	4 <sup>d</sup>	33 <sup>d</sup>
LOQ absoluto (ng)	10	1,6	1,3	11
LOQ relativo (mg kg <sup>-1</sup> )	33 <sup>c</sup>	16 <sup>d</sup>	13 <sup>d</sup>	110 <sup>d</sup>
$m_0$ (ng)	0,5	0,16	0,084	1,5

$$^a A_{\text{int}} = a + b \text{ ng F}$$

$$^b A_{\text{int}} = (a + b \text{ ng F}) (1 + c \text{ ng F})^{-1}$$

<sup>c</sup> Calculado para 0,3 mg de amostra

<sup>d</sup> Calculado para 0,1 mg de amostra

Fonte: Autoria própria.

As amostras quantificadas no presente trabalho também foram analisadas por um laboratório parceiro da Analytik Jena (Berlim, Alemanha). Eles realizaram a quantificação de flúor monitorando a absorção das moléculas GaF e InF. Para efeitos de comparação, os parâmetros obtidos por eles também são apresentados na Tabela 5. Como pode ser facilmente observado, os parâmetros de mérito obtidos para as três moléculas mostram diferença de sensibilidade entre elas. Enquanto as moléculas GaF e

InF apresentam LOD e LOQ muito próximos, a molécula CaF apresenta valores mais altos. O mesmo ocorre quando se compara os parâmetros encontrados nesse trabalho com aqueles reportados na literatura para amostras com alto teor de compostos inorgânicos também usando CaF, como mostrado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros de mérito publicados para determinação de F em amostras similares via molécula CaF e HR-CS GF MAS comparados com os parâmetros obtidos nesse trabalho.

Amostra	LOD		LOQ		m <sub>0</sub> (ng)	Ref.
	Ab soluto (ng)	R elativo (mg kg <sup>-1</sup> )	A bsoluto (ng)	R elativo (mg kg <sup>-1</sup> )		
Carvão	0,3	-	-	-	,1	[63]
Óxido de nióbio	-	5	-	-	,1	[62]
APM	-	,3	0	-	-	[70]
Maquiagem	0,1	,0	2	,3	6,68	[67]
Solo	0,18	,72	0	,61	2,4	[68]
Concentrado de cobre	3,0	0	1	1	3	Este trabalho.

Fonte: Autoria própria.

O LOD absoluto obtido é de 10 a 30 vezes maior que os valores reportados por Machado *et al.* [63], Borges *et al.* [67] e Boschetti *et al.* [68]. O valor de m<sub>0</sub> encontrado foi cerca de 5 vezes maior que o reportado por Machado *et al.* [63] e Boschetti *et al.* [68], porém comparável com o valor obtido por Borges *et al.* [67]. Essa menor sensibilidade encontrada no presente trabalho pode estar relacionada ao método de calibração utilizado. Soluções aquosas adicionais contendo os principais componentes para semelhança de matriz podem contribuir para aumento dos valores de branco e também prejudicar a precisão. Uma comparação entre os valores de LOD absoluto da curva por semelhança de matriz e da curva de calibração externa (0,45 ng) mostra que a diferença de sensibilidade está mesmo relacionada ao método de calibração utilizado. Os outros trabalhos citados utilizaram calibração externa por padrão aquoso.

É preciso considerar também o efeito causado pelo uso único do CP para avaliação do sinal, que reduz a sensibilidade geralmente em um fator de 2 – 3. Ainda

assim, o valor de LOQ relativo de  $33 \text{ mg kg}^{-1}$  F encontrado foi suficiente para as amostras investigadas, cuja menor concentração encontrada foi  $34 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$  F.

### 3.2.9 Determinação de F em amostras por HR-CS GF MAS e análise direta de amostras sólidas

A exatidão do método foi investigada usando dois CRM, que foram avaliados usando calibração com padrões aquosos por semelhança de matriz. Cinco medidas foram realizadas para cada CRM e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Determinação de flúor em CRM de concentrado de cobre usando HR-CS GF MAS e análise direta de sólidos com calibração por semelhança de matriz. Os valores representam a média de cinco medidas  $\pm$  SD.

CRM	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{SD}$ )
NCS 28059	520	$507 \pm 79$
CCU1d	200*	$220 \pm 27$

\*Valor informado.

Fonte: Autoria própria.

Os valores encontrados estão em concordância com o valor certificado para NCS DC 28059 e com o valor informado para CCU 1d, baseado em teste *t-student* com nível de 95% de confiança.

Quatorze amostras de concentrado de cobre foram analisadas no presente estudo. A média de cinco medidas e seu desvio padrão são mostradas na Tabela 8.

As amostras também foram investigadas independentemente em outro laboratório, de responsabilidade da empresa Analytik Jena. Esses pesquisadores também utilizaram HR GF MAS, porém com diferentes moléculas (InF e GaF). Para fins de comparação, os resultados obtidos por eles também são apresentados na tabela. É importante observar que, como os valores informados pelo fabricante das amostras não apresentam SD, não é possível realizar comparação estatística entre esses e os valores obtidos.

**Tabela 8.** Determinação de flúor em 14 amostras de concentrado de cobre usando SS-HR-CS GF MAS. A incerteza é baseada em um nível de confiança de 95% (n=5). Todos os valores estão em  $\mu\text{g g}^{-1}$  F.

<b>Amostra</b>	<b>Informado<sup>1</sup></b>	<b>InF</b>	<b>GaF</b>	<b>CaF</b>	<b>p<sup>2</sup></b>	<b>p<sup>3</sup></b>	<b>Diferença<sup>4</sup></b>
A 300	300	297±8,6	332±6	305±42	0,19	0,11	Sem diferença
A 1400 <sup>a</sup>	1400	n.d.*	1369±48	1317±92	0,29	-	-
A 710	190	n.d.	172±27	197±17	0,12	-	-
A 90	90	92±7,5	98±22	94±13	0,74	0,15	Sem diferença
A 38	38	52±7,7	65±6	69±10	0,47	0,015	InF ≠ GaF = CaF
A 4800 <sup>a</sup>	4800	n.d.	5818±109	5646±441	0,42	-	-
A 160	160	174±7,5	163±26	165±20	0,89	0,65	Sem diferença
A 5150 <sup>a</sup>	5150	n.d.	5942±111	5676±434	0,22	-	-
A 110	110	100±7,4	101±25	98±17	0,82	0,96	Sem diferença
CuS A1	n.i.*	53±8,4	39±22	34±4	0,63	0,12	Sem diferença
CuS A2	n.i.	319±8,5	172±26	126±21	0,015	<0,0001	InF ≠ CaF ≠ GaF
CuS A3 <sup>a</sup>	n.i.	1630±91	1632±41	1582±130	0,44	0,65	Sem diferença
CuS A5	n.i.	n.d.	232±28	201±30	0,13	-	-
CuS A6	n.i.	n.d.	199±26	209±30	0,59	-	-

\*n.i. = não informado; n.d.= não determinado.

<sup>a</sup> Determinado usando a linha secundária em 606,033 nm.

<sup>1</sup> Valor informado pelo fabricante, obtido por potenciometria com eletrodo de íon seletivo após fusão alcalina.

<sup>2</sup> Valor de p obtido por teste *t-student* para comparação entre as colunas GaF e CaF.

<sup>3</sup> Valor de p obtido por ANOVA para comparação entre as colunas InF, GaF e CaF.

<sup>4</sup> Diferença estatística calculada por teste de Tukey.

Fonte: Autoria própria.



As concentrações encontradas utilizando o método desenvolvido para a molécula CaF ficaram entre 34 e 5676 mg kg<sup>-1</sup>. Para a determinação das amostras que apresentaram concentrações muito altas, foi utilizada uma linha secundária em 606,033 nm. A determinação dessas amostras utilizando a linha em 606,440 nm apresentou precisão muito baixa, devido a necessidade de se pesar massas muito pequenas.

Os resultados obtidos para a molécula CaF se mostraram de acordo com os resultados obtidos com as outras moléculas pela Analytik Jena. Optou-se por realizar teste *t-student* apenas entre GaF e CaF, pois algumas amostras não foram determinadas com a molécula InF. Das quatorze amostras, apenas duas mostraram alguma diferença estatística, amostras A38 e CuS A2. No caso da amostra A38, os valores obtidos para GaF e CaF não tiveram diferença estatística. Porém, o valor obtido para InF foi diferente de ambos. Já para a amostra CuS A2, os valores obtidos com as três moléculas foram estatisticamente diferentes entre si. Considerando-se que ambas as amostras apresentam teor de flúor dentro da faixa de calibração dos métodos aplicados, não há uma explicação simples para a diferença observada. É possível que essas amostras apresentem algum componente em concentração muito maior do que o testado na simulação de matriz feita para a calibração, que esteja influenciando a formação das moléculas e prejudicando a quantificação. É interessante que essas amostras sejam melhor investigadas para esclarecimento.

Uma comparação entre os valores obtidos utilizando a molécula CaF e os valores informados pelo fabricante mostra concordância. Apenas a amostra A38 apresenta discrepância, sendo o valor obtido quase duas vezes acima do informado, o que reforça a necessidade de melhor investigação dessa amostra. O SD obtido para as amostras analisadas com CaF ficou em torno de 15%, valor que está dentro do aceitável para análise direta de amostras sólidas. No entanto, foi o SD mais alto na comparação entre as três moléculas. Isso pode estar ligado à pesagem manual das amostras, enquanto para as moléculas GaF e InF foi utilizado um amostrador automático.

Uma questão importante que também deve ser levada em conta na comparação entre as três moléculas é a influência da absorção de fundo causada pela matriz da amostra. Como visto anteriormente, a maior parte da matriz do concentrado de cobre não pode ser volatilizada e removida na etapa de pirólise, mesmo à temperatura de 1500 °C. Ela é volatilizada principalmente junto com o analito na etapa de vaporização, na forma de partículas finas, como fumaça, que causam espalhamento da radiação

incidente. Esse espalhamento de radiação obedece a lei de Rayleigh e é mais pronunciado no UV distante. Por isso, nenhum problema foi observado no caso da molécula CaF em comprimentos de onda acima de 600 nm. No entanto, problemas sérios ocorreram no caso da molécula GaF no comprimento de onda em torno de 210 nm. Como consequência, baixa taxa de aquecimento e vaporização em duas etapas precisaram ser usadas para corrigir a produção de fumaça (Tabela 4). Apenas poucas amostras puderam ser determinadas para essa molécula usando um programa de temperatura mais rápido. Além disso, o número de pixels usados para avaliação do sinal teve que ser reduzido em alguns casos para evitar a inclusão de absorção de fundo excessiva nos valores medidos.

#### **4 DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO UTILIZANDO ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE**

##### **4.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

###### **4.1.1 Instrumentação**

Todas as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua contraAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) equipado com um forno de grafite como atomizador. Uma descrição mais detalhada do equipamento foi apresentada na Seção 1.3.

Os experimentos foram realizados usando tubos de grafite para amostragem sólida recobertos piroliticamente, sem orifício de injeção (Analytik Jena AG, Part no. 407-A81.303). As amostras foram pesadas diretamente sobre plataformas SS (Analytik Jena AG, no. 407-152.023), usando uma microbalança M2P (Sartorius, Gottingen, Alemanha), e inseridas dentro do tubo de grafite usando um trilho e um par de pinças pré-ajustadas, que são parte dos acessórios de amostragem sólida manual SSA6 (Analytik Jena). Tubos de grafite com plataforma integrada PIN (Analytik Jena Part No. 407-A81.025) e um amostrador automático MPE 60 foram usados para introdução dos padrões aquosos e modificadores. Argônio 99,996% (White Martins, Florianópolis, Brasil) foi usado como gás de proteção e purga.

A absorção molecular de SnS foi medida na linha a 271,624 nm usando absorvância integrada de 3 pixels. O programa de temperatura usado na determinação de enxofre com HR-CS GF MAS é mostrado na Tabela 9.

**Tabela 9.** Programa de temperatura para determinação de enxofre via SnS em material particulado atmosférico; fluxo de argônio de 2,0 L min<sup>-1</sup> foi usado em todas as etapas exceto durante a vaporização, onde o gás foi interrompido.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura / °C</b>	<b>Rampa / °C s<sup>-1</sup></b>	<b>Permanência / s</b>
Secagem 1	130	15	20
Secagem 2	140	15	30
Pirólise	500	300	20
Vaporização	1700	3000	6
Limpeza	2400	500	4

Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.2 Reagentes e materiais de referência certificados

Todos os reagentes usados nesse trabalho possuem grau analítico. Água ultrapura obtida de um sistema de purificação modelo Mega ROUP (Equisul) com uma resistividade de 18,3 MΩ cm foi usada para preparo de padrões. Todos os frascos foram descontaminados com ácido nítrico 1,4 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich) por 24 horas e então enxaguados com água ultrapura três vezes antes do uso.

Os padrões de enxofre foram preparados a partir de uma solução estoque de 1 g L<sup>-1</sup> dissolvendo-se quantidade apropriada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Reagen) e tioureia (Sigma Aldrich) em água ultrapura. Uma solução estoque contendo 10 g L<sup>-1</sup> de Sn foi preparada dissolvendo-se quantidade apropriada de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Nuclear) em ácido nítrico 5% e foi usada como reagente formador da molécula.

Os seguintes reagentes foram obtidos de Fluka (Buchs, Suíça) e investigados como modificadores químicos permanentes: Pd 1 g L<sup>-1</sup> e Zr 1 g L<sup>-1</sup>. Dez alíquotas de 40 µL da solução do modificador químico foram depositadas sobre a plataforma, cada uma seguida pela aplicação do programa de temperatura, que foi publicado anteriormente [63]. Desse modo, o tubo foi coberto com uma massa de 400 µg do modificador permanente ao fim do processo. Uma mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio (0,5/0,3 g L<sup>-1</sup>) foi testada como modificador químico em solução.

Os materiais de referência certificados NIST 1648a, “Material particulado urbano”; NIST 1649a, “Pó urbano” e NIST 1649b, “Pó urbano” (National Institute for

Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA), foram usados para checar a exatidão do método proposto.

#### **4.1.3 Amostras e preparo de amostras**

Material particulado atmosférico foi coletado em diferentes lugares de Buenos Aires, Argentina, em filtros de fibra de vidro livres de cinzas, usando uma bomba coletora de ar (SIBATA, HV 1000F, Japão) com um cabeçote de PM10 para excluir partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$ . A vazão de captura de amostra foi de 1000 L  $\text{min}^{-1}$  e a média total do tempo de coleta foi de 24 horas. O volume final de ar filtrado foi de 1440  $\text{m}^3$ . O método de amostragem foi descrito anteriormente por Araujo *et al.* [116].

No laboratório, os filtros foram aquecidos em uma estufa à uma temperatura de 50 a 60  $^{\circ}\text{C}$  por 120 minutos. Em seguida, foram triturados manualmente em um almofariz de ágata e acondicionados em frascos de polietileno. Seis filtros de fibra de vidro com APM coletado, denominados AM6, AM21, AM36, AM60, AM85, AM117 foram analisados neste estudo.

#### **4.1.4 Procedimento em HR-CS GF MAS**

Após as otimizações, o procedimento de análise consistiu no recobrimento do tubo de grafite com Pd como modificador químico permanente. Em seguida, cerca de 0,1 mg de amostra foi pesado diretamente sobre a plataforma e 200  $\mu\text{g}$  de Sn foi pipetada manualmente sobre a amostra, que foi então introduzida no tubo de grafite e submetida ao programa de temperatura mostrado na Tabela 9.

A curva de calibração foi estabelecida usando padrões aquosos. Diferentes volumes da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50  $\text{mg L}^{-1}$  juntamente com 200  $\mu\text{g}$  de Sn foram injetados no tubo de grafite pré-tratado com  $\text{Pd}_{\text{per}}$  e o programa de temperatura foi aplicado.

#### **4.1.5 Método de comparação**

A quantificação das amostras obtida pelo método proposto foi comparada com o método reportado na literatura para a molécula CS por Ozbek e Baysal [93]. A molécula foi gerada utilizando padrão de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (100  $\text{mg L}^{-1}$ ) e monitorada na linha 258,056 nm. As amostras passaram por um procedimento de extração, onde uma massa de cerca de 0,05 g foi pesada em tubos de polietileno e levada ao banho ultrassom com 5 mL de  $\text{HNO}_3$  3  $\text{mol L}^{-1}$  por 30 minutos. Em seguida, foi filtrada e levada para análise. A

solução do branco foi obtida seguindo o mesmo procedimento. O programa de temperatura foi utilizado conforme reportado e consistiu em  $T_{\text{pir}}$  de 850 °C e  $T_{\text{vap}}$  de 2400 °C, sem a utilização de modificadores químicos.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

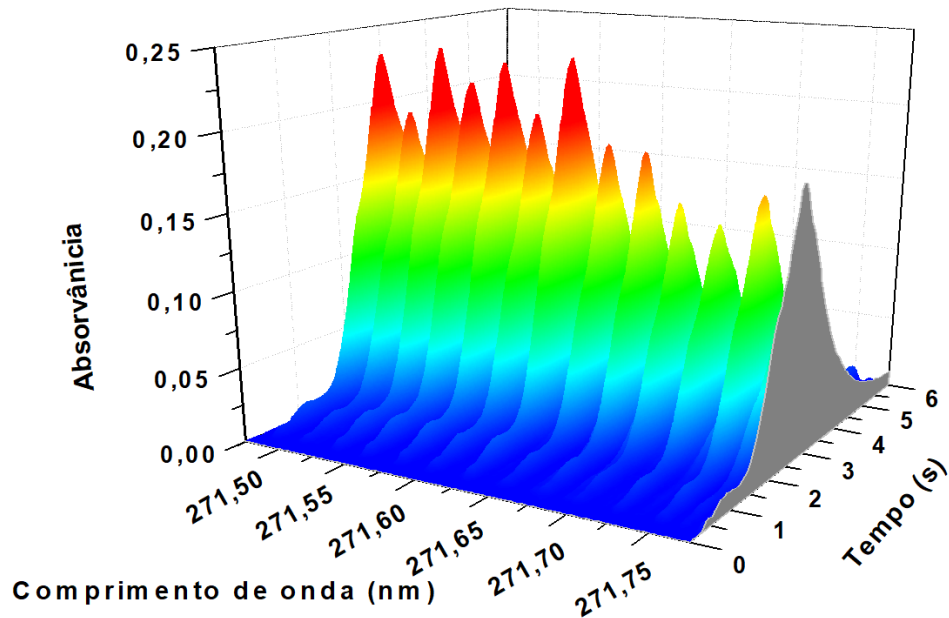
### 4.2.1 Escolha do comprimento de onda

A molécula SnS possui bandas de forte absorção molecular entre 271 e 316 nm e entre 418 e 451 nm [117]. Ela foi proposta pela primeira vez por Parvinen e Lajunen [46] para determinação de enxofre em forno de grafite. Os autores testaram HCL de diferentes elementos e encontraram os melhores resultados utilizando uma lâmpada de tungstênio, com as linhas de emissão em 273,578 e 273,597 nm. Baumbach, Limburg e Einax [96] foram os primeiros a utilizar a molécula SnS para determinação de enxofre em um equipamento de HR-CS GF AAS. Eles reportaram que a maior absorvância foi obtida na linha 271,578 nm da molécula, que identificaram como a linha principal da banda rotacional consequente da transição eletrônica  $X \ ^1\Sigma^+ \rightarrow E \ ^1\Sigma^+$ .

Em um trabalho anterior, o presente grupo de pesquisa observou que a linha em 271,578 nm pode coincidir com bandas de absorção de outras moléculas, como OH e SiO [99]. Dependendo da composição da amostra analisada, isso poderia causar algumas dificuldades ou até mesmo sérias interferências.

As amostras de APM podem facilmente apresentar alta concentração de SiO, não só por sua própria composição característica, mas pela composição dos filtros de fibra de vidro, onde são coletadas. Por isso, no presente trabalho escolheu-se trabalhar com a linha 271,624 nm, que não coincide com absorção significativa de outras moléculas e que não apresenta grande diferença em termos de sensibilidade. O espectro tridimensional da molécula SnS obtido para o CRM NIST 1649b na vizinhança da linha analítica é mostrado na Figura 9.

**Figura 9.** Espectro de absorção temporalmente resolvido da molécula SnS na vizinhança de 271,624 nm para 0,1 mg do CRM NIST 1649b – Pó urbano e 200 µg Sn, usando análise direta de amostras sólidas. O espectro foi obtido utilizando as condições experimentais já otimizadas, como tubo de grafite recoberto com Pd<sub>per</sub> e programa de temperatura com T<sub>pir</sub>: 600 °C e T<sub>vap</sub>: 1700 °C.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 Avaliação da rampa de aquecimento

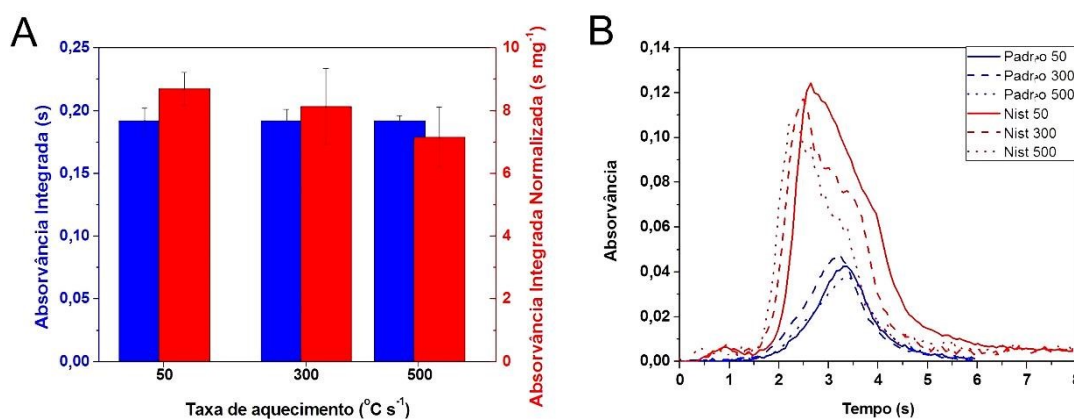
A utilização da plataforma de grafite proposta por L'vov [118] apresenta grandes vantagens na formação de átomos livres durante a análise por AAS. Ela retarda o aquecimento, permitindo que condições isotérmicas sejam alcançadas antes da atomização. Por outro lado, em MAS, a utilização das plataformas pode não ser interessante. Durante a etapa de vaporização, o analito precisa estar imediatamente na fase gasosa para a formação da molécula diatômica. Alguns estudos têm avaliado essa questão e sugerido sua influência sobre a formação de algumas moléculas, em especial para análise de enxofre [34]. No entanto, quando se realiza a análise direta de sólidos, a plataforma é indispensável para a introdução da amostra no tubo de grafite.

Uma forma de avaliar a influência da velocidade de aquecimento na formação da molécula para análise direta de sólido é realizar a otimização das rampas de aquecimento das etapas de pirólise e vaporização. Os valores de rampa de aquecimento testados nessa fase dos experimentos foram escolhidos com base nos programas de temperaturas publicados na literatura para determinação de enxofre em diferentes tipos de amostras.

No presente trabalho, a rampa de aquecimento da etapa de pirólise foi avaliada em 50, 300 e 500 °C s<sup>-1</sup> para o padrão aquoso e para o CRM. Os resultados são apresentados na Figura 10.

**Figura 10.** Avaliação do efeito da rampa de aquecimento da etapa de pirólise na formação da molécula SnS para 10 µL do padrão aquoso (50 mg L<sup>-1</sup> S) em azul e para cerca de 0,1 mg de CRM NIST 1649b em vermelho: (A) efeito sobre a magnitude do sinal analítico e (B) efeito sobre o perfil do sinal analítico.

Tubo sem modificador, T<sub>pir</sub> de 600 °C e T<sub>vap</sub> de 2000 °C.

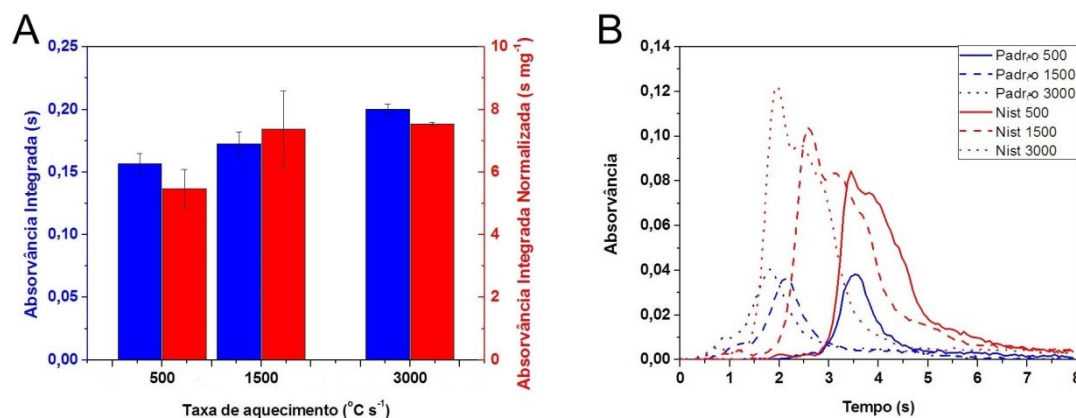


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 10(A), a absorvância integrada obtida para o CRM foi normalizada para a massa pesada. Considerando-se os desvios padrões, pode-se observar que a rampa de aquecimento da etapa de pirólise não apresenta influência significativa na intensidade do sinal, seja para o padrão aquoso ou para o CRM. Embora os valores de rampa sejam bastante diferentes entre si, especialmente 50 e 500 °C s<sup>-1</sup>, as três condições foram suficientes para volatilizar a matriz sem perda de analito. Da mesma forma, quando se analisa o perfil do sinal na Figura 10(B), observa-se bastante semelhança, com pequena variação no tempo de saída do pico. Essa pequena diferença pode ser devida a volatilização branda da matriz na rampa de 50 °C s<sup>-1</sup>, que libera o analito de forma mais lenta. Isso faz com que o pico da molécula saia com alguns milésimos de segundo de atraso, comparado com a rampa de 500 °C s<sup>-1</sup>.

A rampa de aquecimento da etapa de vaporização também foi avaliada, em 500, 1500 e 3000 °C s<sup>-1</sup> para o padrão aquoso e para o CRM. Os resultados são apresentados na Figura 11.

**Figura 11.** Avaliação do efeito da rampa de aquecimento da etapa de vaporização na formação da molécula SnS para 10  $\mu\text{L}$  do padrão aquoso ( $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ S}$ ) em azul e para cerca de 0,1 mg de CRM NIST 1649b em vermelho: (A) efeito sobre a magnitude do sinal analítico e (B) efeito sobre o perfil do sinal analítico. Tubo sem modificador,  $T_{\text{pir}}$  de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}}$  de  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria.

Ao contrário da otimização anterior, a rampa de aquecimento da etapa de vaporização apresenta influência significativa tanto na magnitude quanto no tempo de saída do sinal analítico. Na Figura 11(A), pode-se perceber um aumento gradativo na intensidade do sinal conforme aumento da rampa. Aliado a isso, as rampas de aquecimento de  $500$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$  apresentam desvios padrões bem maiores quando comparados com o SD para  $3000 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ . Essas observações valem tanto para o padrão aquoso quanto para o CRM. Uma possível explicação é que, em rampas mais lentas, o analito e/ou o reagente formador da molécula tem a oportunidade de interagir com outros componentes dentro do tubo. Isso pode favorecer a formação de moléculas mais voláteis, como  $\text{CS}_2$ , ou favorecer a difusão do analito para fora do tubo. Já para a rampa mais rápida, a interação entre o S e o Sn, e consequentemente a formação de SnS, é beneficiada.

O formato do sinal analítico, mostrado na Figura 11(B), não apresentou diferença significativa. É importante lembrar que a diferença na altura dos picos do CRM (em vermelho) não pode ser considerada, pois não está normalizada. Por outro lado, o tempo de saída do pico sofreu bastante influência da rampa aplicada. O aquecimento mais rápido durante a vaporização faz com que o pico saia mais cedo. Esse comportamento já era esperado, pois é bem característico dessa etapa. Como condições otimizadas, optou-se por utilizar a rampa de aquecimento da etapa de pirólise em  $300 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$  e da etapa de vaporização em  $3000 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ .



Gunduz e Akman [86] avaliaram o efeito da rampa de aquecimento da etapa de vaporização na sensibilidade da molécula CS para determinação de enxofre em nozes e frutas secas. Eles testaram a faixa de 1800 a 3400 °C s<sup>-1</sup>, com acréscimos de 200 °C. A intensidade do sinal aumentou gradativamente até rampa de 3000 °C s<sup>-1</sup>, a partir da qual teve uma leve diminuição. Diferente do presente trabalho, o desvio padrão das medidas se mostrou constante. No entanto, os autores realizaram a otimização apenas para o padrão aquoso.

#### 4.2.3 Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização

Espécies de enxofre, quando em contato direto com a superfície de grafite do tubo, podem ficar presas em sua estrutura porosa e promover a formação de moléculas voláteis, como CS<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub>, causando perda de analito [101]. Por isso, tradicionalmente, a determinação de enxofre em HR-CS GF MAS envolve a utilização de modificadores químicos.

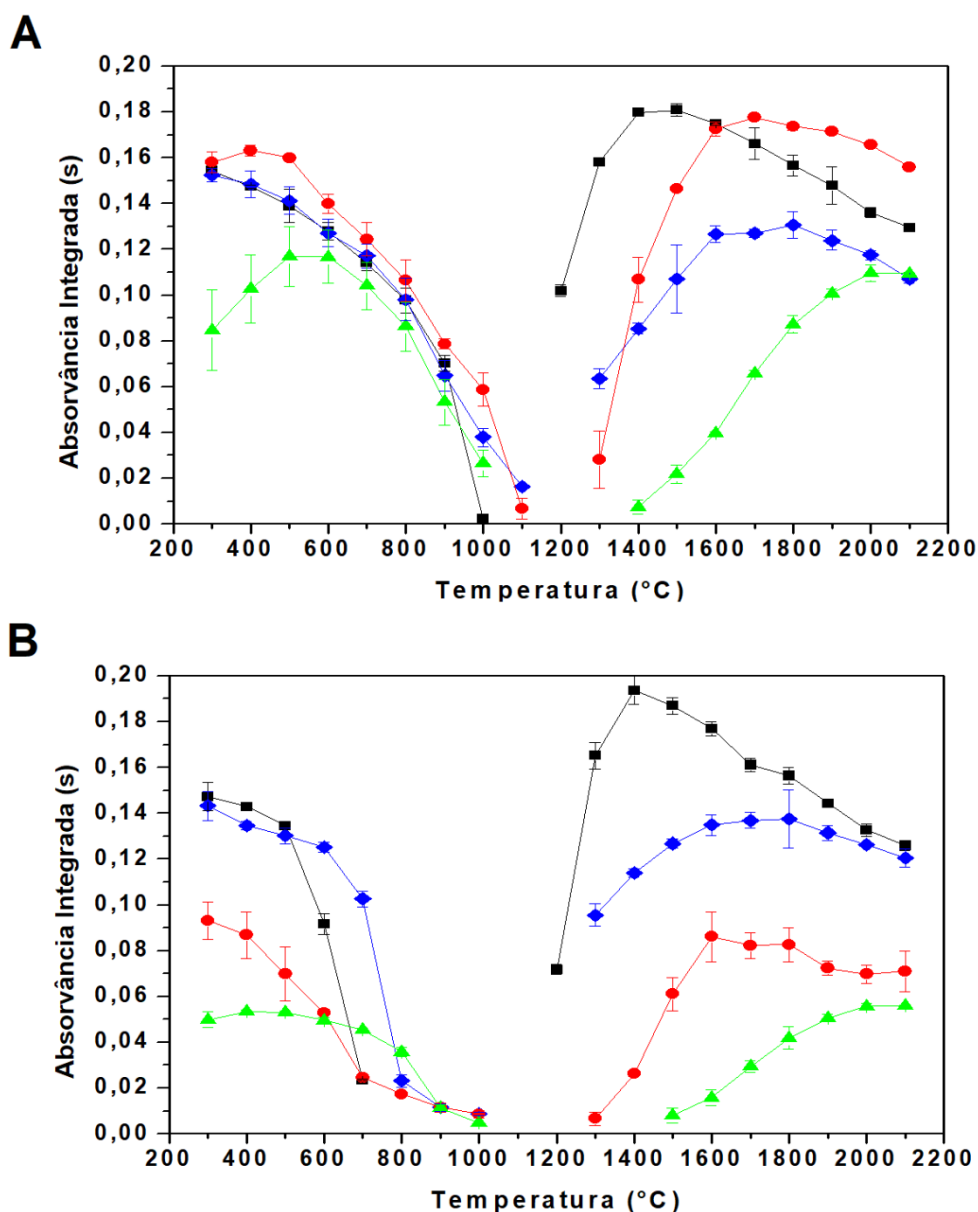
Existem vários estudos que avaliam a sensibilidade de diferentes compostos de enxofre em forno de grafite [34]. A maior parte desses estudos é feito para a molécula CS, cuja sensibilidade depende fortemente da espécie de enxofre trabalhada. Tioureia, L-cisteína, sulfato de sódio, sulfato de amônio, sulfeto de sódio, ácido sulfúrico e ácido sulfâmico são alguns dos padrões orgânicos e inorgânicos estudados na literatura para determinação de enxofre. Sabe-se que espécies inorgânicas geralmente apresentam maior sensibilidade que espécies orgânicas.

As diferenças de sensibilidade entre as espécies são especialmente importantes para a calibração, pois o padrão aquoso utilizado precisa apresentar sensibilidade parecida com a do analito na amostra. Um dos objetivos do uso de modificadores químicos é fornecer estabilidade para as diferentes espécies no sentido de igualar suas sensibilidades. Levando-se em consideração essas questões, foi feito um estudo para escolha do modificador químico e também para escolha do padrão de trabalho. O objetivo foi estabelecer uma condição compromisso entre o padrão de calibração e a amostra através da análise do seu comportamento térmico na presença de diferentes modificadores.

As curvas de pirólise e vaporização para enxofre foram obtidas para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tioureia, comparando seu comportamento na presença de Pd<sub>per</sub> e Zr<sub>per</sub>, e também da combinação Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg. A comparação entre as curvas obtidas é mostrada na Figura

12. Para a otimização da temperatura de pirólise com o padrão aquoso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $T_{\text{vap}}$  foi fixada em 2000 °C, enquanto para a otimização da temperatura de vaporização,  $T_{\text{pir}}$  foi fixada em 500 °C para  $Zr_{\text{per}}$ ,  $Pd_{\text{per}}$  e sem modificador; e 600 °C para  $Pd_{\text{per}} + Pd/Mg$ . Já para a otimização da temperatura de pirólise com o padrão aquoso de tioureia,  $T_{\text{vap}}$  foi fixada em 2000 °C, enquanto para a otimização da temperatura de vaporização,  $T_{\text{pir}}$  foi fixada em 400 °C para  $Pd_{\text{per}}$ , 500 °C para sem modificador; e 600 °C para  $Zr_{\text{per}}$  e  $Pd_{\text{per}} + Pd/Mg$ .

**Figura 12.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas para (A) padrão aquoso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e (B) padrão aquoso de tioureia. Foram introduzidos 500 ng S e 200  $\mu\text{g}$  Sn para cada padrão. Os modificadores testados foram  $\text{Zr}_{\text{per}}$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{Pd}_{\text{per}}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Pd}_{\text{per}} + \text{Pd}/\text{Mg}$  ( $\blacktriangle$ ) e sem modificador ( $\blacksquare$ ).



Fonte: Autoria própria.

A primeira observação feita nesse estudo foi a obtenção efetiva da molécula SnS sem a utilização de modificadores químicos, tanto para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  quanto para tioureia. Esse comportamento difere do que tem sido publicado na literatura para a molécula CS. Gunduz e Akman[86] reportaram a ausência de sinal analítico para CS quando utilizaram tioacetamida e tioureia como padrões em tubo sem modificador químico. Resultados semelhantes foram encontrados por Fick *et al.* [108] na investigação de

interferências espectrais causadas por CS na determinação de Pb em pó da estrada. Os autores observaram que nenhum sinal analítico foi obtido quando L-cisteína, tiourea, ácido sulfâmico e ácido sulfúrico foram empregados sem modificador. Pereira *et al.* [103] também reportou ausência de sinal analítico para CS usando tiourea e L-cisteína sob as mesmas condições.

Para a molécula SnS, em conformidade com a observação feita no presente trabalho, Baumbach e Einax [97] reportaram a obtenção de sinal analítico para padrão de tiourea, L-cisteína e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mesmo sem utilização de modificador químico. Em outro trabalho do mesmo grupo de pesquisa, os autores utilizaram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como padrão de calibração e tiourea e persulfato de sódio na verificação da exatidão. Eles concluíram que o método desenvolvido foi eficiente independentemente de o enxofre estar ligado em composto orgânico ou inorgânico [96].

No presente trabalho, a intensidade do sinal analítico da molécula SnS para os dois padrões foi muito próxima. Novamente, esse comportamento difere do que tem sido reportado para CS na literatura. Fick *et al.* [108] observaram que espécies inorgânicas de enxofre fornecem sensibilidades mais altas que espécies orgânicas. Os autores associaram isso ao ponto de fusão dos compostos testados. Tiourea apresenta ponto de fusão em 178 °C e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresenta em 884 °C [79]. Por serem mais voláteis, os compostos orgânicos seriam mais facilmente perdidos na pirólise.

O comportamento diferente entre CS e SnS sugere que seus mecanismos de formação não são similares. É possível que o excesso de Sn adicionado também atue como um modificador químico aumentando a estabilidade das diferentes espécies de enxofre, de maneira parecida com o que já foi reportado para o Ca na formação de CaF [29]. Essa é uma característica interessante que pode se apresentar como uma vantagem na utilização de SnS, pois reduziria a importância da espécie de enxofre escolhida.

A comparação entre as curvas de pirólise para o padrão de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na Figura 12(A) mostra que o comportamento do analito foi essencialmente o mesmo nas condições testadas. Não se observa um platô característico. Os valores de absorvância integrada tendem a diminuir a partir das temperaturas iniciais de pirólise, com a queda se acentuando a partir de 500-600 °C. O mesmo é observado nas curvas de pirólise com padrão de tiourea na Figura 12(B), com exceção da curva obtida para a combinação Pd<sub>per</sub> + Pd/Mg.

A magnitude do sinal analítico teve diferença significativa entre os modificadores químicos. Em especial, para o padrão de tiourea. Essa diferença já era

esperada, pois os modificadores utilizados apresentam diferentes mecanismos de ação: Zr tem a propriedade de formar compostos refratários, enquanto Pd forma compostos de intercalação com a superfície de grafite [119].

Embora fosse esperado que a condição sem modificador demonstrasse perda de analito, nas curvas de pirólise foi uma das condições que teve maior magnitude de sinal. É possível que esse comportamento seja devido a interações entre o analito e o reagente formador da molécula, que pode estar agindo também como modificador e estabilizando as espécies do analito.

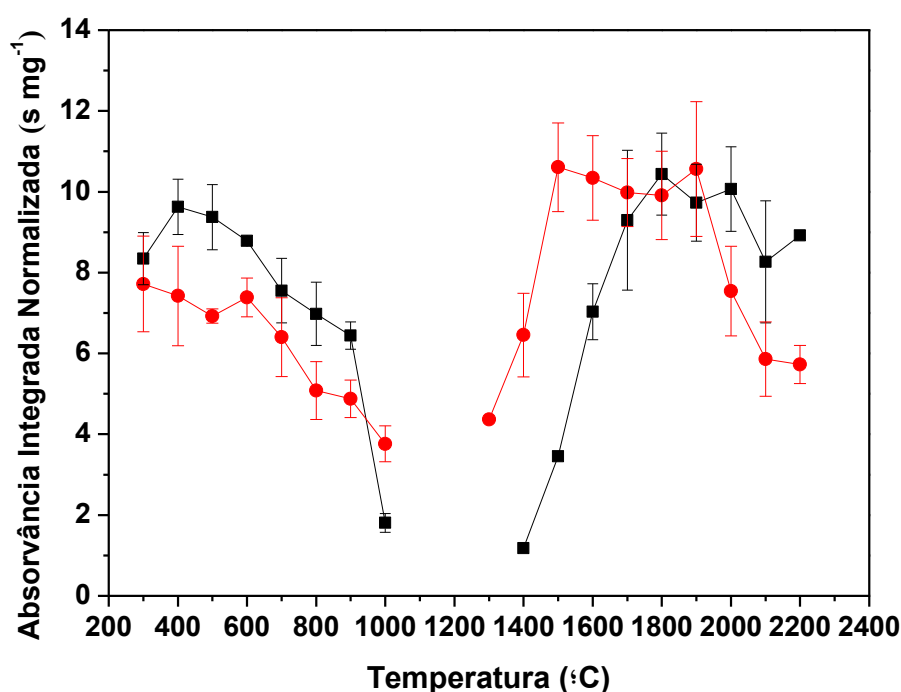
Devido à sua forte interação com o enxofre, Pd é o modificador químico mais amplamente utilizado para a sua determinação. O mecanismo dessa interação sugere que Pd é responsável por quebrar as ligações originais de enxofre na amostra, permitindo a formação temporária de moléculas de  $Pd_xS_y$  e promovendo sua migração para os interstícios do grafite pirolítico. A liberação de enxofre ocorre sob condições favoráveis à vaporização das moléculas [89]. No presente trabalho, o uso de  $Pd_{per}$  causou um aumento nos valores de absorvância integrada para o padrão de sulfato, mas para a tioureia causou uma perda considerável. Essa influência é característica desse modificador, que, quando é utilizado na forma de nitrato, tende a não ser muito eficiente para espécies orgânicas [34]. A combinação  $Pd_{per} + Pd/Mg$  foi a que mostrou menor magnitude de sinal para os dois padrões. Possivelmente, o uso da combinação promoveu a migração do enxofre, retendo-o e prejudicando a formação da molécula. O comportamento das curvas de vaporização para essa condição parece reforçar essa hipótese, pois apresenta as maiores  $T_{vap}$ , em 2000 °C.

A diferença de magnitude de sinal se manteve para as curvas de vaporização. Todas as curvas mostram um perfil similar, com um máximo na intensidade do sinal seguido por uma diminuição com o aumento da temperatura. Essa diminuição pode ser devida a perdas por difusão e dissociação da molécula. Zircônio se mostrou como um modificador eficiente para as duas espécies. Porém, a condição que apresentou maior ganho de sensibilidade com a otimização das temperaturas foi  $Pd_{per}$  usando sulfato como padrão, que mostrou maior intensidade.

Para a escolha do padrão aquoso e modificador químico utilizados no seguimento do trabalho, algumas questões foram consideradas: (i) comportamento térmico similar entre o padrão e amostra; (ii) perfil e maior intensidade de sinal; (iii) e predominância da forma inorgânica do analito na matriz da amostra. A partir dessas

considerações, optou-se pela utilização de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como padrão e  $\text{Pd}_{\text{per}}$  como modificador químico. Em seguida, foram realizadas as otimizações de pirólise e vaporização para o CRM NIST 1649b. As curvas obtidas são mostradas na Figura 13.

**Figura 13.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com CRM NIST 1649b – Pó urbano, por HR-CS GF MAS para a molécula SnS a 271,624 nm. Para a otimização da temperatura de pirólise,  $T_{\text{vap}}$  foi fixada em 2000 °C, enquanto para a otimização da temperatura de vaporização  $T_{\text{pir}}$  foi fixada em 600 °C para Pd (●) e sem modificador (■). A absorvância integrada foi normalizada para a massa de CRM pesada.



Fonte: Autoria própria.

Como observado para o padrão aquoso, a molécula apresentou comportamento bastante similar nas curvas de pirólise, com a plataforma sem modificador apresentando maior magnitude de sinal. A temperatura de pirólise escolhida foi a de 600 °C para as duas condições. Já nas curvas de vaporização,  $\text{Pd}_{\text{per}}$  possibilitou temperaturas de vaporização mais baixas, sendo escolhido como modificador com  $T_{\text{vap}}$  de 1700 °C. A menor temperatura de vaporização ajuda a evitar a perda de espécies voláteis de enxofre.

É necessário ainda comparar as curvas de pirólise e vaporização do analito no padrão aquoso ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e no CRM, pois seu comportamento térmico pode ser diferente

e essa diferença pode interferir na calibração do método. Avaliando-se as curvas em vermelho do padrão na Figura 12(A) e do CRM na Figura 13, pode-se observar que o enxofre se comportou de maneira bastante similar e as temperaturas otimizadas são as mesmas quando Pd<sub>per</sub> é utilizado. Isso indica a viabilidade da calibração externa.

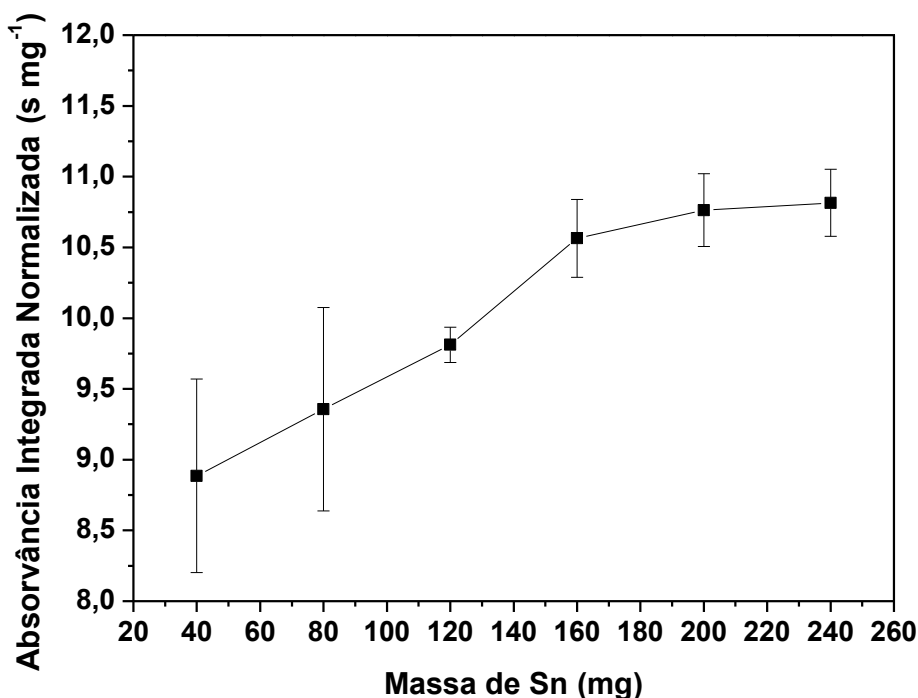
É importante salientar que a condição sem modificador químico foi eficiente na formação da molécula tanto para os dois padrões testados quanto para o CRM. Ela poderia ser escolhida para seguimento do trabalho. Porém, considerando-se o caráter complexo e estável da amostra, é possível que sua interação com o tubo de grafite no decorrer do trabalho traga algum prejuízo. Seja para a vida útil do tubo ou mesmo com diminuição da sensibilidade. Aliado a isso, o perfil do sinal analítico para o CRM com Pd<sub>per</sub> se manteve mais homogêneo e gaussiano do que o sinal para o tubo sem recobrimento, que pode ser visto nas Figuras 10(B) e 11(B), em vermelho.

#### **4.2.4 Otimização do reagente formador da molécula**

Para garantir a formação da molécula SnS em fase gasosa e promover sua máxima concentração dentro do tubo de grafite, é necessário que o reagente formador da molécula esteja presente em quantidade suficiente. Isso geralmente exige a adição de um excesso. Por outro lado, uma quantidade muito grande pode causar efeito inverso, prejudicando a formação da molécula. Dessa forma, a avaliação do efeito da quantidade de reagente formador sobre a sensibilidade da molécula se faz necessária.

No presente trabalho, a otimização foi feita adicionando-se diferentes massas de Sn juntamente com uma concentração fixa do analito. Nesse estudo, as massas de Sn investigadas foram 40, 80, 120, 160, 200 e 240 µg (em cerca de 0,1 mg de NIST 1649b), como pode ser visto na Figura 14. Não foi possível apresentar os dados como razão Sn/S, como foi feito para o flúor na Figura 6, pois o CRM utilizado na otimização do método proposto não apresenta valor certificado ou informado para enxofre.

**Figura 14.** Avaliação do efeito da massa de reagente formador Sn na formação da molécula de SnS utilizando diferentes massas de CRM NIST 1649b. A absorvância integrada foi normalizada para a massa de CRM pesada.



Fonte: Autoria própria.

Pelo perfil dos dados obtidos, pode-se observar que de 40 à 160  $\mu\text{g}$  de Sn ocorre um aumento significativo na absorvância normalizada. Acima de 160  $\mu\text{g}$  aparece um platô, que indica que a condição ideal de reagente formador já foi alcançada. O desvio padrão mostra que as medidas obtidas para as massas 160, 200 e 240  $\mu\text{g}$  são estatisticamente iguais. Dessa forma, escolheu-se trabalhar com a adição de 200  $\mu\text{g}$  de Sn, que confere o excesso necessário sem qualquer prejuízo a formação da molécula ou ao sinal analítico.

Em um estudo anterior, o presente grupo de pesquisa já havia observado um comportamento similar na otimização de Sn como formador da molécula [99]. Uma massa de 200  $\mu\text{g}$  também foi escolhida como ideal para determinação de enxofre em óleo cru na forma de microemulsão.

#### 4.2.5 Avaliação da influência da massa pesada

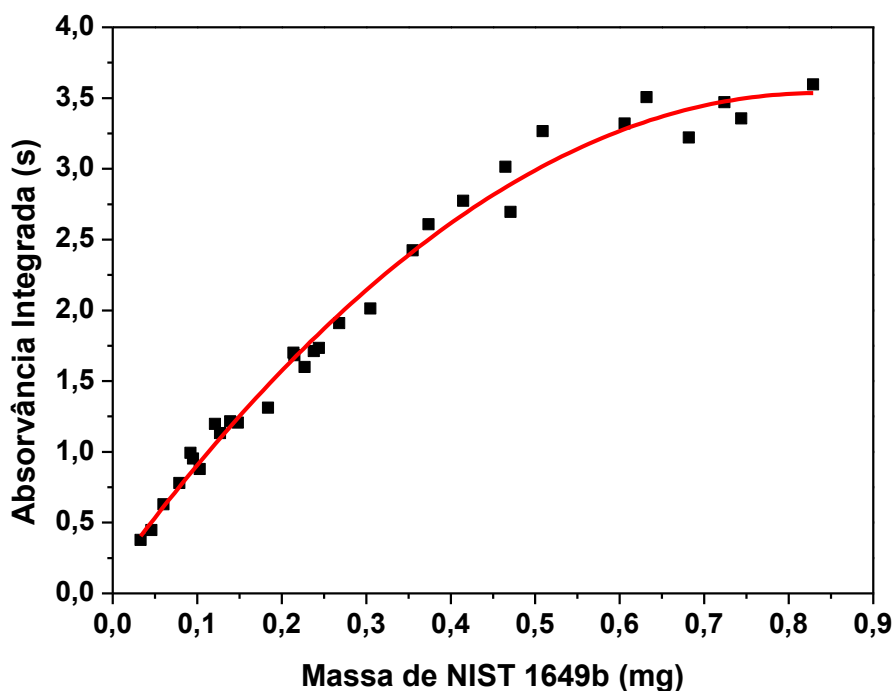
Uma das características do uso de modificadores químicos permanentes é fornecer estabilidade térmica à molécula através de sua interação com o analito. Porém,



essa interação está associada com a massa de amostra inserida no tubo de grafite. Altas quantidades de matriz dentro do tubo podem causar interferências devido à alta concentração de concomitantes e à baixa eficiência da etapa de pirólise, comprometendo a interação entre modificador e analito.

É preciso considerar também que altas massas de amostras podem exigir uma quantidade de reagente formador da molécula maior do que aquela que foi otimizada. Especialmente no caso do presente trabalho, em que não foi possível avaliar a razão Sn/S. Assim, é interessante realizar um estudo que avalie a influência da massa de amostra inserida no tubo de grafite. A Figura 15 mostra a relação entre a absorvância integrada e a massa da amostra inserida no tubo.

**Figura 15.** Avaliação do efeito da massa de CRM NIST 1649b inserida no tubo de grafite recoberto com Pd<sub>per</sub> e adição de 200 µg de Sn. T<sub>pir</sub>: 600 °C; e T<sub>vap</sub>: 1700 °C.



Fonte: Autoria própria.

A avaliação foi realizada com massas entre 0,04 a 0,83 mg do CRM NIST 1649b e 200 µg de Sn. Pela análise dos dados obtidos, percebe-se que, quando massas maiores que 0,5 mg foram testadas, a linearidade e a precisão começam a ser comprometidas. Como discutido na Seção 3.2.6 para o flúor, essa observação é comum

em análise direta de sólidos, pois a vaporização do analito e a interação com o reagente formador podem ser dificultadas quando se insere altas massas no tubo de grafite. Por outro lado, considerando que a razão Sn/S não pode ser avaliada, é possível que massas acima de 0,5 mg requeressem mais do que 200 µg de Sn para manter a mesma sensibilidade de massas menores. Por isso, testou-se aumentar a massa de Sn introduzida de 200 para 240 µg. Porém, não houve mudança significativa na sensibilidade.

O histograma de resíduos mostrou que, dentro do intervalo de 95% de confiança, as massas avaliadas até 0,5 mg são representadas pela linha de tendência, apresentando um coeficiente de determinação de 0,9868. Ou seja, massas dentro dessa faixa são adequadas para análise.

#### **4.2.6 Calibração e parâmetros de mérito**

A calibração do método proposto para a determinação de enxofre via SnS em amostras de APM por SS-HR-CS GF MAS foi realizada com padrões aquosos preparados a partir da solução estoque de 1 g L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A faixa linear de trabalho foi de 15 a 3000 ng de enxofre, pipetados em plataforma recoberta com Pd e adição de 200 µg de Sn. O LOD absoluto foi calculado como 3σ/S e o LOQ absoluto foi calculado como 10σ/S, onde σ é o desvio padrão de 10 medidas do branco e S é a inclinação da curva de calibração. O branco do método proposto foi considerado como sendo a introdução de cerca de 0,1 mg de filtro de fibra de vidro não usado, juntamente com 200 µg de Sn.

Os LOD relativos foram calculados referente:

- ao APM no filtro (LOD no filtro): baseado no LOD absoluto e na massa de amostra máxima pesada;
- ao APM total coletado (LOD no APM): baseado no LOD no filtro, na massa do filtro e do APM coletado;
- ao volume de ar filtrado (LOD no ar): baseado no LOD no filtro, na massa do filtro e do APM coletado e do volume de ar filtrado.

Os LOQ relativos foram calculados da mesma maneira. Os valores e os demais parâmetros de mérito obtidos para o método proposto via SnS e análise direta de sólidos são mostrados na Tabela 10, em comparação com os parâmetros obtidos seguindo o método publicado para CS com extração em banho ultrassom.

**Tabela 10.** Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de enxofre em APM via molécula SnS utilizando análise direta de sólidos e via molécula CS utilizando extração em banho ultrassom, seguindo método publicado [93].

Parâmetro	SnS	CS
Faixa de trabalho	15 – 3000 ng	30 – 2500 ng
Equação de regressão linear	$A_{\text{int}} = 0,002653 + 0,000318 \text{ ng S}$	$A_{\text{int}} = 0,010781 + 0,000244 \text{ ng S}$
R <sup>2</sup>	0,9991	0,9994
m <sub>0</sub>	14 ng	18 ng
LOD absoluto	2,5 ng	4,5 ng
LOD no filtro <sup>a</sup>	0,005 mg g <sup>-1</sup>	0,0001 mg g <sup>-1</sup>
LOD no APM <sup>b</sup>	0,186 mg g <sup>-1</sup>	0,003 mg g <sup>-1</sup>
LOD no ar <sup>c</sup>	0,013 µg m <sup>-3</sup>	0,0002 µg m <sup>-3</sup>
LOQ absoluto	8 ng	15 ng
LOQ no filtro <sup>a</sup>	0,016 mg g <sup>-1</sup>	0,0003 mg g <sup>-1</sup>
LOQ no APM <sup>b</sup>	0,592 mg g <sup>-1</sup>	0,011 mg g <sup>-1</sup>
LOQ no ar <sup>c</sup>	0,041 µg m <sup>-3</sup>	0,001 µg m <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> SnS: calculado para 0,5 mg de amostra; CS: calculado para 0,05 g de amostra;

<sup>b</sup> calculado para 3,6 g de filtro e 0,10 g de APM;

<sup>c</sup> calculado para 1440 m<sup>3</sup> de ar.

Fonte: Autoria própria.

A comparação de parâmetros de mérito mostra que o método proposto se mostrou um pouco mais sensível, apresentando inclinação da reta levemente maior e LOD absoluto e massa característica menores que para o método via CS. Por outro lado, os LOD e LOQ relativos para o método via CS foram menores que os obtidos para SnS. Isso porque a massa de amostra utilizada na extração é bem maior do que a massa máxima que pode ser pesada diretamente na plataforma de grafite. No entanto, considerando-se os limites máximos de exposição recomendados pelas agências reguladoras mundiais, ambos os métodos são mais do que satisfatórios.

No Brasil, os padrões de qualidade do ar são regulamentados pela Resolução CONAMA n° 491/2018 [120] que estabelece os limites de PM<sub>10</sub> = 120 µg m<sup>-3</sup> e SO<sub>2</sub> = 125 µg m<sup>-3</sup>, ambos para 24 horas de exposição. Na Argentina, cada localidade tem autonomia para estabelecer os próprios limites. Na região de Buenos Aires, onde as amostras foram coletadas, os limites são estabelecidos pela Lei n° 1356 [121]: PM<sub>10</sub> =

150  $\mu\text{g m}^{-3}$  e  $\text{SO}_2 = 365 \mu\text{g m}^{-3}$ , para exposição de 24 horas. Já a Organização Mundial da Saúde (WHO) estabelece os limites de  $\text{PM}_{10} = 50 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $\text{SO}_2 = 20 \mu\text{g m}^{-3}$ , também para exposição de 24 horas [122]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabelece limites para  $\text{PM}_{10} = 150 \mu\text{g m}^{-3}$  em 24 horas de exposição, mas para  $\text{SO}_2$  apenas para 1 e 3 horas de exposição [123]. Embora os limites regulamentados sejam apresentados em termos de  $\text{SO}_2$ , é possível observar que tanto o método proposto quanto o método publicado são adequados para a quantificação.

Para efeitos de comparação com os demais métodos de determinação de enxofre via HR-CS GF MAS publicados na literatura, o LOD e LOQ relativos são apresentados em  $\text{mg kg}^{-1}$  na Tabela 11.

**Tabela 11.** Comparação dos parâmetros de mérito obtidos para o método proposto e para trabalhos publicados na literatura via HR-CS GF MAS utilizando amostras similares.

Molécula	Amostra	LOD		LOQ		$m_0$ (ng)	Ref.
		ng	$\text{mg kg}^{-1}$	ng	$\text{mg kg}^{-1}$		
CS	Diferentes CRMs sólidos	3	1	-	-	3	[95]
	Carvão	-	100	-	500	-	[84]
	APM	-	1	-	3	-	[93]
	Coque verde de petróleo	-	300	-	800	-	[92]
	Fármacos	2100	-	6700	-	-	[102]
	Carvão	30	-	100	-	-	[31]
SnS	Água	0,16	0,016	-	-	-	[96]
	Carvão	10	-	-	-	-	[97]
	Óleo cru	5,8	0,1	-	-	13,3	[99]
	APM	2,5	5	8	16	14	Este trabalho.

Fonte: Autoria própria.

Para comparação, foram escolhidos métodos desenvolvidos para amostras de alta complexidade que possuam alguma semelhança com o APM. No caso da molécula SnS, poucos trabalhos foram publicados. Por isso, optou-se por incluir todos na tabela. Embora poucos dos artigos reportem valores de  $m_0$  ou slope da curva de calibração, ainda pode-se perceber que os parâmetros obtidos para SnS em APM são equivalentes e até melhores que alguns dos demais métodos.

Os parâmetros reportados por Ozbek e Baysal [93] para determinação de enxofre em APM via CS são cerca de 5 vezes melhores que os parâmetros obtidos no presente trabalho. Eles foram apresentados em % na publicação original e recalculados para comparação. Os parâmetros reportados por Resano *et al.* [95] para determinação de S em diferentes CRM sólidos são levemente melhores, mas usam a combinação de seis linhas diferentes da molécula CS. Os limites absolutos reportados por Mior *et al.* [31] para determinação via CS em carvão são cerca de 12 vezes maiores. Já os limites relativos reportados por Nakadi *et al.* [84] para a molécula CS são cerca de 20 vezes maiores e os reportados por Camera *et al.* [92] são cerca de 60 vezes maiores. É possível comparar ainda o LOD absoluto calculado neste trabalho com os LOD fornecidos para amostras de água [96] e carvão [97], utilizando a linha mais sensível da molécula SnS. A comparação indica uma concordância entre os valores, confirmando a viabilidade da utilização de uma linha diferente para a análise. A comparação dos parâmetros mostra que a molécula SnS é pelo menos tão eficiente na determinação de S quanto a molécula CS, podendo ser até melhor dependendo da amostra analisada.

#### 4.2.7 Determinação de enxofre em material particulado atmosférico por HR-CS GF MAS

A exatidão do método proposto foi verificada através da quantificação em três CRM, um de material particulado urbano e dois de pó de estrada, usando calibração com padrões aquosos. Cinco medidas foram realizadas para cada CRM e as concentrações de S determinadas por SS-HR-CS GF MAS são mostradas na Tabela 12.

**Tabela 12.** Determinação de enxofre em CRM de APM usando HR-CS GF MAS e análise direta de sólidos com calibração aquosa. Os valores representam a média de cinco medidas  $\pm$  SD.

CRM	Valor certificado (% $\pm$ SD)	Método proposto (% $\pm$ SD)	Método publicado* (% $\pm$ SD)
NIST 1648a (material particulado urbano)	5,51 $\pm$ 0,36	5,14 $\pm$ 0,66	5,36 $\pm$ 0,21
NIST 1649a (pó urbano)	3,27 $\pm$ 0,09	2,99 $\pm$ 0,45	3,22 $\pm$ 0,09
NIST 1649b (pó urbano)	-	2,94 $\pm$ 0,39	3,14 $\pm$ 0,19

\* Método publicado para molécula CS e procedimento de extração em banho ultrassônico com 3 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> [67].

Fonte: Autoria própria.

O LOD e LOQ relativos foram recalculados para a comparação com a quantificação dos CRM e seus valores são 0,0005 e 0,0016% (m/m), respectivamente. Teste *t-student* foi utilizado para comparação estatística entre duas médias (valor encontrado e valor certificado) e análise de variância (ANOVA) foi utilizada para comparação estatística entre três médias (valores encontrados para SnS, CS e valores certificados).

Os valores encontrados para o método proposto e para o método publicado estão em concordância com o valor certificado para NIST 1648a e para NIST1649a, baseado em teste *t-student* com nível de 95% de confiança. Eles também apresentam concordância entre si. Porém, o método publicado apresentou RSD cerca de 2 a 3 vezes menor que o método proposto. Essa diferença pode ser devida a maior homogeneidade da extração com HNO<sub>3</sub> quando comparada com a análise direta de sólidos. Ainda assim, os RSD obtidos para o método proposto são adequados.

O método proposto foi aplicado para a determinação de enxofre via SnS em seis amostras de filtros de fibra de vidro carregadas com massas entre 0,090 e 0,101 g de APM, coletadas na área urbana de Buenos Aires, Argentina. O conteúdo de enxofre encontrado foi calculado para o filtro carregado, para o APM coletado e para o volume de ar filtrado. Os valores são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Resultados obtidos para a determinação de enxofre nos filtros de fibra de vidro, no material particulado no ar (APM) e no ar atmosférico, utilizando SS-HR-CS GF MAS e calibração com padrões aquosos. Os valores representam a média de 5 medidas  $\pm$  desvio padrão.

Am ostra	APM no ar ( $\mu\text{g m}^{-3} \pm$ SD)	S no filtro ( $\text{mg g}^{-1} \pm$ SD)		S no APM ( $\text{mg g}^{-1} \pm$ SD)		S no ar ( $\mu\text{g m}^{-3} \pm$ SD)	
		SnS <sup>a</sup>	CS <sup>b</sup>	SnS <sup>a</sup>	CS <sup>b</sup>	SnS <sup>a</sup>	CS <sup>b</sup>
6	AM 68,8	0,88 $\pm$ 0, ,081	0,88 $\pm$ 0, ,039	32,8 $\pm$ 3,02	33,0 $\pm$ 1,46	2,25 $\pm$ 0,2 08	2,27 $\pm$ 0,1 00
21	AM 62,5	0,87 $\pm$ 0, ,067	0,88 $\pm$ 0, ,041	35,6 $\pm$ 2,75	36 $\pm$ 1, ,68	2,23 $\pm$ 0,1 72	2,25 $\pm$ 0,1 05
36	AM 66,7	2,43 $\pm$ 0, ,133	2,36 $\pm$ 0, ,078	93,5 $\pm$ 5,11	90,7 $\pm$ 3,00	6,24 $\pm$ 0,3 41	6,05 $\pm$ 0,2 00
60	AM 63,2	1,39 $\pm$ 0, ,172	1,41 $\pm$ 0, ,056	56,3 $\pm$ 6,97	57,2 $\pm$ 2,27	3,56 $\pm$ 0,4 40	3,61 $\pm$ 0,1 44
85	AM 61,8	0,19 $\pm$ 0, ,033	0,20 $\pm$ 0, ,009	8,1 $\pm$ 1,36	8,3 $\pm$ 0,37	0,498 $\pm$ 0, 084	0,515 $\pm$ 0, 023
117	AM 70,1	0,98 $\pm$ 0, ,093	0,95 $\pm$ 0, ,041	36,0 $\pm$ 3,42	34,9 $\pm$ 1,50	2,52 $\pm$ 0,2 40	2,45 $\pm$ 0,1 05

<sup>a</sup> Método proposto via análise direta de sólidos;

<sup>b</sup> Método publicado para molécula CS e procedimento de extração em banho ultrassônico com 3 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> [93].

Fonte: Autoria própria.





A concentração de APM no ar foi calculada com base na massa de APM coletado no filtro ao final de 24 horas, com volume de 1440 m<sup>3</sup> de ar filtrado e variou de 61,8 a 70,1 µg m<sup>-3</sup>. Essas concentrações estão dentro do limite máximo regulamentado pela legislação brasileira (120 µg m<sup>-3</sup>), argentina (150 µg m<sup>-3</sup>) e americana (125 µg m<sup>-3</sup>). Porém, estão cerca de 40% acima do valor limite sugerido pela WHO (50 µg m<sup>-3</sup>).

A concentração de enxofre encontrada nas amostras de filtro com APM variou entre 0,19 - 2,43 mg g<sup>-1</sup>, correspondendo a 8,1 - 93,5 mg g<sup>-1</sup> de S no APM coletado e 0,498 - 6,24 µg m<sup>-3</sup> de S no ar. Elas estão dentro dos limites regulamentados pelas diferentes agências, especialmente pela WHO, que é a mais restrita (SO<sub>2</sub> = 20 µg m<sup>-3</sup>). Como cada amostra foi coletada em pontos diferentes de Buenos Aires, muitos fatores podem contribuir para a diferença na concentração, especialmente influências climáticas e condições de tráfego. Em Buenos Aires, as fontes mais significativas de poluição do ar são veículos e usinas térmicas adjacentes. Outra fonte que pode contribuir para a concentração de APM e enxofre são os vulcões ativos nos Andes, cujos poluentes produzidos são carregados pelo vento.

A comparação entre a quantificação com o método proposto e com o método publicado para CS mostra concordância estatística, baseado em teste *t-student* com nível de 95% de confiança. Os RSD do método proposto variaram de 5 a 16%, enquanto para o método publicado variaram de 3 a 5%. Como discutido anteriormente, essa diferença entre os métodos provavelmente se deve a maior homogeneidade obtida na extração em banho ultrassom. Desvios acima de 10% ainda são aceitáveis para análise direta de sólidos, devido a variação na homogeneidade da amostra.

A concordância estatística observada entre os dois métodos demonstra a viabilidade do uso da molécula SnS para determinação de enxofre utilizando análise direta de amostras complexas. Sendo tão eficiente quanto CS, SnS se torna uma alternativa que apresenta vantagens especialmente interessantes quando o uso de CS apresenta problemas.

## 5 CONCLUSÃO

A utilização da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua mostrou-se eficiente no desenvolvimento dos métodos propostos. Os resultados foram satisfatórios para os dois métodos desenvolvidos que fazem a determinação de flúor e enxofre em forno de grafite, utilizando análise direta de sólidos. No caso da determinação de flúor em amostras de concentrado de cobre, a molécula CaF foi gerada em forno de grafite após a adição de excesso de  $\text{Ca}^{2+}$  em plataforma recoberta com paládio como modificador químico permanente e mistura de paládio/magnésio em solução. Para a determinação de enxofre em amostras de material particulado atmosférico, a molécula SnS foi obtida utilizando paládio como modificador químico permanente e com temperatura de vaporização de 1700 °C.

A otimização dos métodos propostos foi cuidadosamente realizada, com avaliação do comportamento térmico, possíveis interferências, padrões adequados para calibração e efeito da massa de amostra introduzida. Os parâmetros de mérito demonstraram a viabilidade dos métodos propostos para determinação de flúor e enxofre, podendo ser utilizado satisfatoriamente para análises das amostras.

Todos os métodos foram avaliados utilizando diferentes materiais de referência certificados e comparação com diferentes moléculas. Dentre os resultados obtidos não foram observadas diferenças significativas (nível de confiança de 95%) com nenhum dos materiais de referência ou com os métodos de comparação. Outro ponto muito importante das metodologias desenvolvidas é a utilização de padrões aquosos para a construção das curvas de calibração e quantificação dos analitos em amostras de alta complexidade. As curvas obtidas com padrão aquoso são mais rápidas e econômicas quando comparadas às metodologias que utilizam CRM para calibração. Por fim, conclui-se que a técnica SS-HR-CS GF MAS é adequada e se mostra eficiente na determinação de não-metais em amostras complexas através do monitoramento de suas moléculas diatômicas.

## 6 TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO DE DOUTORADO

1. PEREIRA, É. R.; MERIB, J.; **CADORIM, H. R.**; SCHNEIDER, M.; CARVALHO, G. S.; DUARTE, F. A.; WELZ, B.; MENOYO, J. C.; FELDMANN, J. Development of a fast screening method for the direct determination of chlorinated persistent organic pollutants in fish oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Food Control*, v. 78, p. 456–462, 2017.

2. DE GOIS, J. S.; VAN MALDEREN, S. J.; **CADORIM, H. R.**; WELZ, B.; VANHAECKE, F. A comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry for the direct determination of bromine in polymers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 132, p. 50–55, 2017.

3. **CADORIM, H. R.**; DE GOIS, J. S.; BORGES, A. R.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; GLEISNER, H.; OTT, C. Determination of fluorine in copper concentrate via high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis – Comparison of three target molecules. *Talanta*, v. 176, p. 178–186, 2018.

4. SCHNEIDER, M.; **CADORIM, H. R.**; WELZ, B.; CARASEK, E.; FELDMANN, J. Determination of arsenic in agricultural soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Talanta*, v. 188, 722–728, 2018.

5. FALETTI, M. M.; **CADORIM, H. R.**; WELZ, B. Determination of chlorine in airborne particulate matter via HR-CS GF MAS and direct solid sample. (em processo de escrita).

6. **CADORIM, H. R.**; SCHNEIDER, M.; HINZ, J.; LUVIZON, F.; DIAS, A. N.; CARASEK, E.; WELZ, B. Effective and high-throughput analytical methodology for the determination of lead and cadmium in water samples by disposable pipette

extraction coupled with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). *Analytical Letters*, p. 1-17, 2019.

7. **CADORIM, H. R.**; SCHNEIDER, M.; WELZ, B.; CARASEK, E. Determination of sulfur in airborne particulate matter using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. (em processo de escrita)

8. BETIOLO, D. M.; **CADORIM, H. R.**; MARANHÃO, T. A.; CARASEK, E. Preconcentration and determination of ytterbium in water samples with cork as biosorbent by disposable pipette tips extraction coupled with HR-CS GF AAS. (em fase de experimentos).

9. SCHNEIDER, M.; **CADORIM, H. R.**; LUVISON, F.; ROCHA, L. M.; WELZ, B.; CARASEK, E.; FELDMANN, J. Sequential determination of cadmium and mercury in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. (em processo de escrita).

10. HUELSMANN, R. D.; MORES, L.; **CADORIM, H. R.**; BETIOLO, D. M.; MARANHÃO, T. A.; CARASEK, E. Determination of manganese in hop and beer samples using direct analysis and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. (em fase de experimentos).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements, Pergamon, Oxford, 1984. 2542 p.
- [2] RAILSBACK, L.B. An Earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geology*, v. 31, p.737–741, 2003.
- [3] PYLE, D. M., MATHER, T. A. Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: A review. *Chem. Geol.*; v. 263, p. 110–121, 2009.
- [4] PRASAD, A. S. Essential and toxic element: trace elements in human health and disease. Elsevier, 2013.
- [5] FONSECA, D. S. Sumário Mineral 2015. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2015.
- [6] 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.
- [7] BERGER, R., RESNATI, G., METRANGOLO, P., WEBER, E., HULLIGER, J. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties. *Chemical Society Reviews*, v.40, n. 7, p. 3496-3508, 2011.
- [8] WANG, J. *et al.* Fluorine in pharmaceutical industry: fluorine-containing drugs introduced to the market in the last decade (2001–2011). *Chemical Reviews*, v. 114, n. 4, p. 2432-2506, 2013.
- [9] FUJIWARA, T., O'HAGAN, D. Successful fluorine-containing herbicide agrochemicals. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 167, p. 16-29, 2014.
- [10] WAGENFELD, J. G. *et al.* Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art review. *Waste Management*, v. 95, p. 78-89, 2019.
- [11] MELLO, P. A. *et al.* Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, n. 24, p. 7615–7642, 2013.
- [12] KOMARNISKY, L A; BASU, T K. Biological and toxicological considerations of dietary sulfur. *Reviews in Food and Nutrition Toxicity*: v. 4, p. 85-104, 2005.
- [13] KOMARNISKY, L A; CHRISTOPHERSON, R J; BASU, T K. Sulfur: its clinical and toxicologic aspects. *Nutrition*, v. 19, n. 1, p.54-61, 2003.
- [14] LIU, G. *et al.* Environmental geochemistry and health of fluorine in Chinese coals. *Environmental Geology*, v. 52, n. 7, p. 1307–1313, 2006.

- [15] MICHEL, A.; VILLEMANT, B. Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in seventeen geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 27, n. 2, p. 163–171, 2003.
- [16] GUPTA, R. *et al.* Skeletal fluorosis mimicking seronegative arthritis. *Scandinavian Journal of Rheumatology*, v. 36, n. 2, p. 154–155, 2007.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency (2010). Fluoride. Exposure and Relative Source Contribution Analysis. Disponível em: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/fluoride-exposure-and-relative-source-contribution-analysis-documents> Acessado em: maio de 2017.
- [18] SPEIGHT, J G. *Handbook of Petroleum Analysis*. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 512 p.
- [19] SPEIGHT, J G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Nova York: Taylor & Francis, 2014. 953 p.
- [20] ANDERSON, J O.; THUNDIYIL, J G.; STOLBACH, A. Clearing the air: A review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of Medical Toxicology*, v. 8, n. 2, p.166-175, 2011.
- [21] REIST, M.A. Fluorine Behaviour and Control in Copper Smelting, BHP Minerals Inc., Internal Memorandum, 1992.
- [22] SCHLESINGER, M. E. *et al.* *Extractive metallurgy of copper*, fifth ed., Elsevier, Oxford, UK, 2011.
- [23] KLEIN, C. *The Manual of Mineral Science*, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [24] AGORHOM, E. A., LEM, J. P., SKINNER, W., ZANIN, M. Challenges and opportunities in the recovery/rejection of trace elements in copper flotation-a review. *Minerals Engineering*, v. 78, p. 45-57, 2015.
- [25] TJABADI, M., MKETO, N. Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 118, p. 207-222, 2019.
- [26] PEREIRA, R. M. *et al.* Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. *Talanta*, v. 147, p. 76–81, 2016.
- [27] METROHM, IC Application Work: AN-CIC-017. Disponível em: <https://www.metrohm.com/pt-br/applications/AN-CIC-017?fromProductFinder=true> Acessado em: outubro de 2019.
- [28] HOEHNE, L. *et al.* Feasibility of pyrohydrolysis as a clean method for further fluorine determination by ISE and IC in high purity nuclear grade alumina. *Microchemical Journal*, v. 146, p. 645-649, 2019.

- [29] MOREÉS, S. *et al.* Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF. *Talanta*, v. 85, n. 5, p. 2681–2685, 2011.
- [30] BRASSARD, P. *et al.* Comparison of the gaseous and particulate matter emissions from the combustion of agricultural and forest biomasses. *Bioresource Technology*, v. 155, p. 300–306, 2014.
- [31] MIOR, R. *et al.* Determination of sulfur in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the CS molecule in a graphite furnace. *Talanta*, v. 106, p. 368–374, 2013.
- [32] US Environmental Protection Agency (US EPA). Six Common Air Pollutants. Disponível em: <http://www.epa.gov/airquality/urbanair/> Acessado em: julho de 2017.
- [33] World Health Organization (WHO). Air quality guidelines - global update 2005. Disponível em: [http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/outdoorair\\_aqg/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/) Acessado em: julho de 2017.
- [34] OZBEK, N.; BAYSAL, A. Determination of sulfur by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry: Review of studies over the last 10 years. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 88, p. 62–76, 2017.
- [35] ARAUJO, R. G. O. *et al.* Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 36-40, 2013.
- [36] ATILGAN, S. *et al.* Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 70, p. 33-38, 2012.
- [37] ARAUJO, R. G. O. *et al.* Determination of mercury in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 66, n. 5, p. 378–382, 2011.
- [38] CASTILHO, I. N. B. *et al.* Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. *Talanta*, v. 88, p. 689–695, 2012.
- [39] BUTCHER, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: a review. *Analytica Chimica Acta*, v. 804, p. 1-15, 2013.
- [40] DITTRICH, K. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette. *Analytica Chimica Acta*, v. 97, n. 1, p. 59–68, 1978.
- [41] DITTRICH, K. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette. *Analytica Chimica Acta*, v. 97, n. 1, p. 69–80, 1978.

[42] DITTRICH, K. Molecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube. Part 3. A study of the determination of fluoride traces by aluminum fluoride. *Analytica Chimica Acta*, v. 111, n. 1, p. 123-135, 1979.

[43] DITTRICH, K.; VORBERG, B. Molecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube. Part 7. A study of molecular absorption of alkaline-earth halides and determination of traces of fluoride and chloride based on molecular absorption of MgF and MgCl molecules. *Analytica Chimica Acta*, v. 140, n. 1, p. 237-248, 1982.

[44] DITTRICH, K.; VORBERG, B. Molecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube. Part 8. A study of molecular absorption of GeS and determination of sulfur species via GeS. *Analytica Chimica Acta*, v. 152, p. 149-161, 1983.

[45] 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.

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

[47] 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.

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

[49] BORGES, D.L.G., CURTIUS, A.J., WELZ, B., HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, *Revista Analytica*, v. 18, p. 58-67, 2005.

[50] 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.

[51] RESANO, M.; ARAMENDÍA, M.; BELARRA, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 29, n. 12, p. 2229–2250, 2014.

[52] RESANO, M., GARCÍA-RUIZ, E., ARAMENDÍA, M., BELARRA, M. A. Quo vadis high-resolution continuum source atomic/molecular absorption spectrometry?. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 34, n. 1, p. 59-80, 2019.

[53] OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 69, p. 32–37, 2012.



- [54] HEITMANN, U. *et al.* Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 21, n. 11, p. 1314-1320, 2006.
- [55] 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.
- [56] GLEISNER, H. *et al.* A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 54, n. 5, p. 1040–1046, 2011.
- [57] KRÜGER, M. *et al.* Quantification of the fluorine containing drug 5-fluorouracil in cancer cells by GaF molecular absorption via high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 69, p. 50–55, 2012.
- [58] OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of fluorine in toothpaste via molecular absorption of aluminum mono fluoride using a high-resolution continuum source nitrous oxide/acetylene flame atomic absorption spectrophotometer. *Talanta*, v. 94, p. 246–250, 2012.
- [59] BÜCKER, S.; ACKER, J. Spectrometric analysis of process etching solutions of the photovoltaic industry—Determination of HNO<sub>3</sub>, HF, and H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> using high-resolution continuum source absorption spectrometry of diatomic molecules and atoms. *Talanta*, v. 94, p. 335–341, 2012.
- [60] OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry. *Food Chemistry*, v. 138, n. 1, p. 650–654, 2013.
- [61] BORGES, A. R. *et al.* Determination of fluorine in plant materials via calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 29, n. 9, p. 1564–1569, 2014.
- [62] HUANG, M. D. *et al.* Direct determination of fluorine in niobium oxide using slurry sampling electrothermal high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 94–95, p. 34–38, 2014.
- [63] MACHADO, P. M. *et al.* Fluorine determination in coal using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 105, p. 18–24, 2015.
- [64] OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer. *LWT - Food Science and Technology*, v. 61, n. 1, p. 112–116, 2015.

- [65] OZBEK, N.; AKMAN, S. Solid sampling determination of total fluorine in baby food samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Food Chemistry*, v. 211, p. 180–184, 2016.
- [66] OZBEK, N.; AKMAN, S. Optimization and application of a slurry sampling method for the determination of total fluorine in flour using a high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometer. *Food Analytical Methods*, v. 9, n. 10, p. 2925–2932, 2016.
- [67] BORGES, A. R. *et al.* Fluorine in eye shadow: Development of method using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via calcium mono-fluoride with direct solid sample introduction. *Microchemical Journal*, v. 124, p. 410–415, 2016.
- [68] BOSCHETTI, W. *et al.* New analytical method for total fluorine determination in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 130, p. 276–280, 2017.
- [69] OZBEK, N., BALTACI, H., BAYSAL, A. Investigation of fluorine content in PM<sub>2.5</sub> airborne particles of Istanbul, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 13, p. 13169-13177, 2016.
- [70] GOIS, J. S. *et al.* Assessment of the halogen content of Brazilian inhalable particulate matter (PM<sub>10</sub>) using high resolution molecular absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, with direct solid sample analysis. *Environmental science & technology*, v. 50, n. 6, p. 3031-3038, 2016.
- [71] KRAWCZYK-CODA, M., STANISZ, E. Determination of fluorine in herbs and water samples by molecular absorption spectrometry after preconcentration on nano-TiO<sub>2</sub> using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 409, n. 27, p. 6439-6449, 2017.
- [72] LEY, P., STURM, M., TERNES, T. A., MEERMANN, B. High-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry compared with ion chromatography for quantitative determination of dissolved fluoride in river water samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 409, n. 30, 6949-6958, 2017.
- [73] OZBEK, N., AKMAN, S. Application of solid sampling for the determination of total fluorine in fish and seafood by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Analytical Letters*, v. 51, n. 17, p. 2778-2791, 2018.
- [74] ABAD, C. *et al.* Zirconium permanent modifiers for graphite furnaces used in absorption spectrometry: understanding their structure and mechanism of action. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 33, n.12, p. 2034-2042, 2018.
- [75] XING, Y. *et al.* A new concept of efficient therapeutic drug monitoring using the high-resolution continuum source absorption spectrometry and the surface enhanced Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 142, p. 91-96, 2018.

- [76] METZGER, M., LEY, P., STURM, M., MEERMANN, B. Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). *Analytical and bioanalytical chemistry*, p. 1-14, 2019.
- [77] OZBEK, N., AKMAN, S. Determination of fluorine in milk and water via molecular absorption of barium monofluoride by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer. *Microchemical Journal*, v. 117, p. 111-115, 2014.
- [78] WÜRTENBERGER, I., GUST, R. A highly sensitive method for in vitro testing of fluorinated drug candidates using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS). *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 406, n. 14, p. 3431-3442, 2014.
- [79] LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88<sup>th</sup> ed. CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2640 pp. 2007.
- [80] ZAITCEVA, P. V., PUPYSHEV, A. A. Theoretical study of the formation mechanism of molecules CaF for fluoride determination using electrothermal molecular absorption spectrometry. *Analytics and Control*, v. 20, n. 1, p. 34-40, 2016.
- [81] OZBEK, N., AKMAN, S. Formation of calcium monofluoride in graphite furnace molecular absorption spectrometry, part I: interference mechanisms of competitive metals Ga, Al, Ba, and Sr. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 33, n. 1, p. 111-117, 2018.
- [82] OZBEK, N., AKMAN, S. Formation of calcium monofluoride in graphite furnace molecular absorption spectrometry, part 2: interference mechanisms of chloride, bromide and sulfate salts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 34, n. 3, p. 583-587, 2019.
- [83] BAYSAL, A.; AKMAN, S. A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 85, n. 5, p.2662-2665, 2011.
- [84] NAKADI, F. V., ROSA, L. R., VEIGA, M. A. M. S. Determination of sulfur in coal and ash slurry by high-resolution continuum source electrothermal molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 88, p.80-84, 2013.
- [85] 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.
- [86] GUNDUZ, S; AKMAN, S. Sulfur determination in some nuts and dried fruits sold in Turkey by high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Food Science and Technology*, v. 59, n. 2, p.718-723, 2014.
- [87] ZAMBRZYCKA, E; GODLEWSKA-ŻYKIEWICZ, B. Determination of sulfur in food by high resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 101, p.234-239, 2014.

- [88] OLIVEIRA, M. L. *et al.* Determination of free and total sulfur (IV) compounds in coconut water using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in gas phase. *Talanta*, v. 179, p. 810–815, 2018.
- [89] 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.
- [90] NAKADI, F. V., SOARES, A. L. C., VEIGA, M. A M. S. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 29, n. 10, p. 1871–1879, 2014.
- [91] HUBER, C. S. *et al.* Investigation of chemical modifiers for sulfur determination in diesel fuel samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using direct analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 108, p. 68–74, 2015.
- [92] 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, p. 301–308, 2017.
- [93] OZBEK, N.; BAYSAL, A. A new approach for the determination of sulphur in airborne particles by HR-CS ETAAS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 96, n. 6, p. 505–514, 2016.
- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] BAUMBACH, G., EINAX, J. W. Determination of sulfur in coal by solid sampling graphite furnace high-resolution molecular absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 117, p. 89-93, 2014.
- [98] GUNDUZ, S., AKMAN, S. Sulfur determination in some nuts and dried fruits sold in Turkey by high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Food Science and Technology*, v. 59, n. 2, p. 718-723, 2014.

- [99] 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.
- [100] 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, 2017.
- [101] ARSLAN, Y., BROEKAERT, J. A. C.; KULA, I. Determination of sulfur in grape and apricot samples using high-resolution continuum source electrothermal molecular absorption spectrometry. *Analytical Sciences*, v. 34, n. 7, p. 831-836, 2018.
- [102] ALMEIDA, J. S., MEIRA, L. A., TEIXEIRA, L. Indirect determination of cysteine in pharmaceutical formulations by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 143, p. 155-159, 2018.
- [103] PEREIRA, É. R., WELZ, B., VIEIRA, A. A. A systematic look at the carbon monosulfide molecule and chemical modifiers for the determination of sulfur by HR-CS GF MAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 33, n. 8, p. 1394-1401, 2018.
- [104] ABAD, C. *et al.* Shake, shut, and go—A fast screening of sulfur in heavy crude oils by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via GeS molecule detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 160, p. 105671, 2019.
- [105] PASSOS, A. S. *et al.* Investigation of different chemical modifiers based on the Pd/Mg mixture for the determination of sulfur in shale oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Talanta*, v. 204, p. 206-212, 2019.
- [106] VIEIRA, A. A., PEREIRA, É. R., CARASEK, E., WELZ, B. The use of Ca<sup>+</sup> Pd<sup>+</sup> Zr as modifiers in the determination of sulfur by HR-CS GF MAS with solid sampling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 34, n. 3, p. 498-503, 2019.
- [107] 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.
- [108] 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*, v. 33, n. 4, p. 593-602, 2018.
- [109] DITTRICH, K., VORBERG, B., FUNK, J., BEYER, V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 39, p. 349–363, 1984.

- [110] STAFILOV, T. Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 55, n. 7, p. 893–906, 2000.
- [111] RUSSELL, D. An investigation of methods for the analysis of zinc concentrates for their total fluoride contents. *Talanta*, v. 27, n. 5, p. 403–408, 1980.
- [112] CADORIM, H. R. *et al.* Determination of fluorine in copper concentrate via high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis – Comparison of three target molecules. *Talanta*, v. 176, p. 178–186, 2018.
- [113] ROSEN, B. *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules*. International Tables of Selected Constants, Pergamon, Oxford, 1970.
- [114] MAHANTI, P. C. The band spectra of MgO, CaO and SrO. *Physical Review*, v. 42, n. 5, p. 609–621, 1932.
- [115] ALBAIGÉS, J. P. P. *Handbook of environmental analysis*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 93, p. 1557-1557, 2013.
- [116] ARAUJO, R. G. O. *et al.* Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 25, n. 4, p. 580-584, 2010.
- [117] PEARSE, R. W. B., GAYDON, A. G. *Identification of molecular spectra*. Chapman and Hall, 1976.
- [118] WELZ, B., SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. John Wiley & Sons, 2008.
- [119] ORTNER, H. M. *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.
- [120] Resolução CONAMA, nº 491/2018. Padrões de qualidade do ar. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar.html> Acessado em: agosto de 2019.
- [121] Buenos Aires Ciudad, Lei nº 1356. Calidad Atmosférica. Disponível em: [https://www.buenosaires.gob.ar/sites/gcaba/files/documents/ley\\_1356.pdf](https://www.buenosaires.gob.ar/sites/gcaba/files/documents/ley_1356.pdf) Acessado em: agosto de 2019.
- [122] World Health Organization (WHO). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477> Acessado em: agosto de 2019.
- [123] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). National Ambient Air Quality Standards. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table> Acessado em: agosto de 2019.

## APÊNDICES

## Apêndice 1 - Determinação de flúor em concentrado de cobre via espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua em forno de grafite e análise direta de sólidos – comparação entre três moléculas

Talanta 176 (2018) 178–186



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)

### Determination of fluorine in copper concentrate via high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis – Comparison of three target molecules



Heloisa R. Cadorim<sup>a</sup>, Jefferson S. de Gois<sup>a,1</sup>, Aline R. Borges<sup>a,2</sup>, Maria Goreti R. Vale<sup>b,c</sup>, Bernhard Welz<sup>a,c,\*</sup>, Heike Gleisner<sup>d</sup>, Christina Ott<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq-INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brazil

<sup>d</sup> Analytik Jena AG, Jena, Germany

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Fluorine determination  
Copper concentrate  
Direct solid sample analysis  
High-resolution molecular absorption spectrometry  
Graphite furnace vaporization

## ABSTRACT

The chemical composition of complex inorganic materials, such as copper concentrate, may influence the economics of their further processing because most smelters, and particularly the producers of high-purity electrolyte copper, have strict limitations for the permissible concentration of impurities. These components might be harmful to the quality of the products, impair the production process and be hazardous to the environment. The goal of the present work is the development of a method for the determination of fluorine in copper concentrate using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. The molecular absorption of the diatomic molecule CaF was measured at 606.440 nm. The molecule CaF was generated by the addition of 200 µg Ca as the molecule-forming reagent; the optimized pyrolysis and vaporization temperatures were 900 °C and 2400 °C, respectively. The characteristic mass and limit of detection were 0.5 ng and 3 ng, respectively. Calibration curves were established using aqueous standard solutions containing the major components Cu, Fe, S and the minor component Ag in optimized concentrations. The accuracy of the method was verified using certified reference materials. Fourteen copper concentrate samples from Chile and Australia were analyzed to confirm the applicability of the method to real samples; the concentration of fluorine ranged from 34 to 5676 mg kg<sup>-1</sup>. The samples were also analyzed independently at Analytik Jena by different operators, using the same equipment, but different target molecules, InF and GaF, and different operating conditions; but with a few exceptions, the results agreed quite well. The results obtained at Analytik Jena using the GaF molecule and our results obtained with CaF, with one exception, were also in agreement with the values informed by the supplier of the samples, which were obtained using ion selective electrode potentiometry after alkaline fusion. A comparison will also be made for the three target molecules and the three independently developed methods for the determination of fluorine, although all three methods used direct solid sample analysis.

## 1. Introduction

Copper concentrate is the first product of the copper production line and is usually produced by a smelting process, which can be undertaken in a variety of furnaces. The product of this smelting stage is a mixture of roughly equal parts of copper, iron and sulfur that contains around 30% copper. Besides these major components, copper concentrate also contains gold and silver as well as arsenic, bismuth,

lead, selenium, tellurium, tungsten, and even halogens, such as fluorine. The purpose of the smelting stage is to eliminate as much of the unwanted iron, sulfur and gangue materials (such as silica, magnesia, alumina and limestone) as possible, while minimizing the loss of copper [1]. The composition of complex inorganic materials, such as copper concentrate, influences the economics of their further processing because most smelters have strict limitations on the permissible concentrations of impurities. Most copper concentrate is

\* Corresponding author at: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil.

E-mail address: [w.bernardo@terra.com.br](mailto:w.bernardo@terra.com.br) (B. Welz).

<sup>1</sup> Current address: Departamento de Química Analítica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

<sup>2</sup> Current address: Instituto Federal do Paraná, Palmas, PR, Brazil.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.021>

Received 22 April 2017; Received in revised form 5 August 2017; Accepted 6 August 2017

Available online 09 August 2017

0039-9140/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Apêndice 2 - Metodologia analítica eficaz e de alto rendimento para determinação de chumbo e cádmio em amostras de água por extração em pipeta descartável acoplada a espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte de contínuo em forno de grafite (HR-CS GF AAS)

ANALYTICAL LETTERS  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1596117>



PRECONCENTRATION TECHNIQUES



### Effective and High-Throughput Analytical Methodology for the Determination of Lead and Cadmium in Water Samples by Disposable Pipette Extraction Coupled with High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GF AAS)

Heloisia R. Cadorim<sup>a</sup> , Mauana Schneider<sup>a</sup> , Ju lia Hinz<sup>a</sup> , Fabiana Luvizon<sup>a</sup>   
 Adriana N. Dias<sup>b</sup>, Eduardo Carasek<sup>a</sup> and Bernhard Welz<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil;

<sup>b</sup>Instituto Federal Catarinense, Brusque, Brazil; <sup>c</sup>Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq – INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brazil

#### ABSTRACT

A new procedure for the preconcentration of trace amounts of free Pb and Cd by disposable pipette extraction (DPX) is proposed herein. Recycled cork is used as a biosorbent and the procedure is completely free of organic solvents. The cork was reduced to a powder and characterized by scanning electron microscopy. Several parameters that influence the preconcentration of Pb and Cd with DPX-cork, such as the sample pH, number of extraction cycles, biosorbent mass, and percentage of acid in the desorption step, were studied. The tolerance of DPX-cork with respect to 10 potential interfering ions was also evaluated. Coupled with the high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) technique, the sample preparation method allowed the analytical limits required for quality control (according to the permitted limits established by legislation) to be obtained. The limits of detection for the extraction of a 3.5-mL water sample were 200 ng L<sup>-1</sup> for Pb and 100 ng L<sup>-1</sup> for Cd. The relative standard deviations were around 7.5% for Pb and 8.0% for Cd. The optimized method was successfully applied to the determination of Cd and Pb in two certified reference materials (water and wastewater) and five water samples (collected from a mangrove, a creek, and the sea).

#### ARTICLE HISTORY

Received 7 February 2019  
 Accepted 13 March 2019

#### KEYWORDS

Cadmium; cork; disposable pipette tip extraction; high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GFAAS); lead; preconcentration