Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de não-metais via
moléculas diatômicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com
fonte contínua**

Flávio Venâncio Nakadi

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO – SP

2015

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de não-metais via
moléculas diatômicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com
fonte contínua**

Flávio Venâncio Nakadi

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

RIBEIRÃO PRETO – SP

2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Nakadi, Flávio Venâncio

Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de não-metais via moléculas diatômicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua. Ribeirão Preto, 2015.

154 p. :43 il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientadora: da Veiga, Márcia Andreia Mesquita Silva

1. Espectrometria de Alta Resolução. 2. Absorção Molecular. 3. Enxofre. 4. Bromo. 5. Cloro. 6. Diluição Isotópica.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: Nakadi, Flávio Venâncio

Título: Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de não-metais via moléculas diatômicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química

Aprovado em: Ribeirão Preto, ____ de ____ de 2015.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

*“Eu, mesmo sem um centavo no bolso, sempre trago
no rosto um sorriso franco e espontâneo.”*

“Loucura? Sonho?

Tudo é loucura ou sonho no começo.

*Nada do que o homem fez no mundo teve início
de outra maneira – mas tantos sonhos se realizaram
que não temos o direito de duvidar de nenhum.”*

Monteiro Lobato

Dedico esta tese

A meus pais, Ruth e Ivo, os quais me acompanham e incentivam o meu crescimento. Tudo o que me compõe é fruto de sua dedicação e carinho. Amo vocês.

À minha irmã, Cintia, cuja companhia sempre me trouxe muita alegria, apesar do oposto não ser verdadeiro. Muito obrigado.

Agradeco

À Prof.^a Márcia da Veiga por sua orientação, todos os ensinamentos e conselhos fornecidos desde 2009 quando comecei o mestrado; pela confiança em meu trabalho; pela grande amizade adquirida com o decorrer do tempo; e principalmente pela paciência, da qual sempre fiz uso.

Ao Prof. Martín Resano pela orientação e pela oportunidade de realização de parte do meu doutorado em seu laboratório M.A.R.T.E., na Universidad de Zaragoza, o qual contribuiu significativamente para meu crescimento intelectual.

Ao Prof. Grégoire Demets pela amizade e perseverança no meu crescimento acadêmico, com boas e produtivas discussões (inclusive na qualificação de doutorado), e como mestre na arte da brassagem.

À Prof.^a Ana Paula Ramos pela amizade e por ceder seu tempo e laboratório para a realização de medidas de espalhamento de luz dinâmico.

A todos os outros Profs. que contribuíram direta ou indiretamente para minha evolução na carreira de pesquisador, com destaque a Glaico, Paulo Olivi, Donate, Gil, Leo, Maurício, Zéfer, Beto e Fritz.

A todos os técnicos e funcionários do DQ, pelo trabalho imprescindível para o funcionamento deste departamento. Em especial ao Cláudio Neri, técnico responsável do nosso laboratório; ao Rodrigo Silva, pelo excelente trabalho com o microscópio eletrônico de varredura; à Lâmia, secretária da pós-graduação do DQ; e à Márcia, Ana e Solange, que durante o período em que estive no LQAIA, foram as responsáveis por mantê-lo limpo.

Ao todos os integrantes do LQAIA, em especial Lilian, Inara, Natália, Melina, Fernanda, Luís Eduardo e Brian, que compõem o quórum de pós-graduandos. Muito obrigado pela amizade, companhia, e discussões calorosas (tanto as intelectuais, como as de

“convivência”). A todos os demais que realizaram IC ou estágio em nosso laboratório, principalmente à Ana Luísa cujo trabalho muito importante para esta tese.

A todos os meus amigos que participaram da minha jornada: Juju, Camila, Sky, Joicy, Xyz, Serrote, Sertão, Toddy, Wel, Wesley, Caixa, Paraná, Gorda & Bruno, Aristeu, Jack, Stoppa, Marcelão, Marcão & Rúbia, João, Bruno & Pri, e todos os demais que por ventura não citei, mas que constam nas referências. E principalmente aos que cruzaram a barreira da amizade – Perê, PC e Chucrute – que me proporcionaram grandes momentos de entretenimento e companhia.

À Maite, à Esperanza e ao Miguel Ángel do laboratório M.A.R.T.E. pela amizade e ensinamentos. Em especial à Dr.^a Flórez (Charo) por toda a ajuda e paciência que me foram concedidas não apenas na universidade, mas também no dia-a-dia. Também a todos do Departamento de Química Analítica – Ricardo, Eduardo, Victor, Paco, Gemma, Laura, e demais – pelo ótimo convívio e descontração.

Aos meus companheiros e amigos de Zaragoza César, Angélica, Rodrigo, Daniela, Javi, Romina, Luismi e Atantxa pela companhia e amizade proporcionadas durante minha estadia. ¡Os echo de menos!

Ao José Rafael (Zeh) por facilitar a aquisição de materiais eletrônicos junto ao CIRP e ao Fábio (Bugre) por fornecer amostras de diesel da Petrobras.

A todos que por meu esquecimento não foram mencionados, mas que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação da USP pelas três bolsas concedidas pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE).

Ao CNPq, bela bolsa de doutorado (Proc. 143037/2011-0) concedida durante este período; à CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche (Proc. BEX 4250/14-1), e à FAPESP e as anteriores pelo apoio financeiro para o desenvolvimento de nossa pesquisa.

RESUMO

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é consolidada como uma técnica robusta, cujas aplicações estendem-se a diversos analitos e matrizes. Sua limitação encontra-se na região do UV distante (~ 190 nm), por isso ela permaneceu exclusiva à determinação de metais durante vários anos: não-metais geralmente absorvem na região de UV de vácuo. Com o advento da AAS de alta resolução com fonte contínua, houve a implementação de uma terceira dimensão (comprimento de onda) nas análises: a visualização da região espectral da linha analítica. Esta nova característica permitiu um maior número de informações espectrais, principalmente em relação às bandas estruturadas de moléculas diatômicas, o que resultou na determinação de absorção molecular (HR CS MAS). Destarte, o objetivo deste trabalho foi a elaboração de novos procedimentos analíticos para determinação de não-metais por HR CS MAS, especificadamente Br, Cl e S, com atomizador de forno de grafite. O bromo foi avaliado via CaBr em componentes plásticos de amostras eletrônicas, extraído por extração Soxhlet com tolueno, e obteve limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de 4,3 e 14 ng de Br, respectivamente, com Pd como modificador químico. Duas matrizes foram estudadas para a quantificação de enxofre via CS: carvão e diesel. O carvão foi injetado em HR CS MAS como uma suspensão com Triton X-100 0,04 % m v⁻¹, e (NH₄)₂SO₄ foi empregado como padrão de enxofre. Os LD e LQ obtidos para o método foram 0,01 e 0,05 % m m⁻¹, respectivamente. Para o diesel, dois métodos foram estudados: (i) emulsão alcoólica com etanol 50 % v v⁻¹, a qual apresentou LD de 0,12 g kg⁻¹ e LQ de 0,40 g kg⁻¹, adequados para determinação de altos teores de S em diesel; e (ii) injeção direta de diesel no sistema de HR CS MAS, cujos LD e LQ foram 3 e 9 mg kg⁻¹, respectivamente. Ambos empregaram nanopartículas de Pd como modificador químico, das quais a análise direta de diesel obteve melhores resultados. Finalmente, um novo conceito foi investigado em HR CS MAS: o deslocamento isotópico em moléculas diatômicas. Os estados vibracionais e rotacionais presentes na transição eletrônica observada em HR CS MAS confere esta propriedade. As moléculas de AlCl e CaBr, cujos isótopos de interesse foram ³⁵Cl e ³⁷Cl, e ⁷⁹Br e ⁸¹Br, respectivamente, foram estudadas. Os deslocamentos isotópicos observados foram de 15,6 pm para AlCl e 41,6 pm para CaBr nos comprimentos de onda selecionados, suficientes para implementação de calibração por diluição isotópica, a qual apresentou LDs de 2,5 e 64 ng, respectivamente. Amostras de água natural e mineral foram empregadas para o Cl, enquanto o Br foi determinado em amostras de PVC e folhas de tomate, as quais foram introduzidas diretamente como sólidos. A diluição isotópica corrigiu adequadamente as interferências espectrais acarretadas pelas matrizes de ambos os analitos.

ABSTRACT

Atomic Absorption Spectrometry (AAS) is a robust analytical technique whose applications extend to many different analytes and matrices. Its limitation lies on the far UV region (~ 190 nm) and therefore it remained exclusive for metal determination as non-metals typically absorb within the vacuum-UV region. With the invention of the High-Resolution Continuum Source AAS (HR CS AAS), the AAS analysis has been upgraded and a new dimension (wavelength) was added: the visualization of the analytical line's vicinity. This new feature allowed improved spectral information, mainly related to the structured bands of diatomic molecules, giving rise to the HR CS Molecular Absorption Spectrometry (MAS). The goal of this thesis was the evaluation of new analytical procedures for non-metals determination by HR CS MAS, specifically Br, Cl, and S, using graphite furnace as the atomizer. Bromine in plastic electronic components was evaluated as CaBr after Soxhlet extraction with toluene. This method had limits of detection (LD) and quantification (LQ) of 4.3 and 14 -ng, respectively, using Pd as chemical modifier. Sulfur determination via CS molecule employed two distinct matrices: coal and diesel. Coal samples were prepared as a slurry with Triton X-100 0.04% m v^{-1} for injection in the HR CS MAS and the external calibration employed was $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —as sulfur standard. The method LD and LQ were 0.01% m m^{-1} and 0.05% m m^{-1} , respectively. Two methods were studied for diesel samples: (i) alcoholic emulsion with ethanol 50% v v^{-1} , with an LD of 0.12 g kg^{-1} and an LQ of 0.40 g kg^{-1} , suitable for sulfur high concentration determination in diesel; and (ii) direct diesel injection in the HR CS MAS system, whose LD and LQ were 3 mg kg^{-1} and 9 mg kg^{-1} , respectively. Both methods employed Pd nanoparticles as chemical modifier, with better results for direct diesel analysis. Ultimately, a new concept was investigated in HR CS MAS: the isotopic shift of diatomic molecules. An absorption profile consisted of multiple peaks was due to vibrational and rotational energy couplings within the electronic transition observed by HR CS MAS, which provided the isotopic shift. This effect was detected on AlCl and CaBr molecules, whose target isotopes were, respectively, ^{35}Cl & ^{37}Cl and ^{79}Br & ^{81}Br . The observed isotopic shifts were 15.6 pm (AlCl) and 41.6 pm (CaBr) at the selected wavelengths, appropriate for isotopic dilution calibration, which featured LDs of 2.5 ng and 64 ng, respectively. Natural and mineral water samples were evaluated for Cl determination; and Br was found in PVC and tomato leaves samples, both introduced as solid samples in HR CS GFMA. Isotopic dilution adequately corrected the spectral interferences derived from the matrices of both analytes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Espectro de emissão de sódio em 589 nm observado por Kirchhoff & Bunsen em comparação ao espectro solar.....	2
Figura 2. Esquema dos componentes principais empregados em um espectrômetro de absorção atômica.....	4
Figura 3. Esquema dos componentes que compõe o espectrômetro de HR CS AAS...	8
Figura 4. Espectros de Zn, Fe, NO e sua mistura na região de 213,8 nm por HR CS FAAS, e aplicação da correção LSBC.....	12
Figura 5. Número de trabalhos publicados por HR CS AAS em relação ao elemento alvo.....	13
Figura 6. Esquema de diferença entre a absorção de radiação de átomos e moléculas..	17
Figura 7. Espectro da molécula CS na região de 258 nm ($X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) obtido a partir de solução de tioureia.....	22
Figura 8. Número de trabalhos publicados por HR CS MAS em relação ao elemento alvo.....	23
Figura 9. Estrutura genérica de bifenilas polibromadas ($C_{12}H_{(10-x)}Br_x$) e éteres de difenila polibromada ($C_{12}H_{(10-x)}OBr_x$).....	27
Figura 10. (A) Imagem de SEM de um <i>chipset</i> e a PCB de placa de vídeo de computador com amplificação de 150 vezes. (B) Espectros de EDS obtidos das regiões 1, 2 e 3 apresentadas em (A).....	33
Figura 11. Curva de pirólise e atomização para Br com 100 µg de Ca, e (-■-) 5 µg Pd / 3µg Mg como modificador químico, e sem modificador químico (-●-).....	34
Figura 12. Espectro de absorção da molécula CaBr na região de 625,3 nm, obtido com a amostra de PCB de teclado de computador, submetida à extração Soxhlet com tolueno diluído em isopropanol.....	38
Figura 13. Espectro de absorção da molécula CS com 0,60 µg de S em 257,592 nm...	44
Figura 14. Curva de pirólise e vaporização para 1 µg de enxofre introduzido como $(NH_4)_2SO_4$	45
Figura 15. Otimização da concentração de Triton X-100 em suspensão de amostra de carvão (NIST 1632b).....	47

Figura 16. Absorvância resolvida no tempo medida no comprimento de onda de 257,592 nm. O espectro azul corresponde à uma solução padrão de 5 mg L ⁻¹ de enxofre como (NH ₄) ₂ SO ₄ , o preto representa a amostra de carvão, e o vermelho, cinzas.....	48
Figura 17. Espectro de absorção da molécula CS na região de 257,5 nm, obtido com a amostra de carvão NIST 1632b.....	50
Figura 18. Compostos com enxofre como heteroátomo presentes no petróleo.....	52
Figura 19. Imagens obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão (magnificação de 200 000 vezes) de: (A) PdNPs de Pd(NO ₃) ₂ ; (B) e (C) PdNPs sintetizadas a partir de PdCl ₂ ; e (D) curvas de distribuição de tamanho de partícula em número para ambos PdNPs por DLS.....	59
Figura 20. Imagens obtidas por SEM de: (A) plataforma de grafite com aproximadamente 70 µg de Pd como Pd(NO ₃) ₂ NP (magnificação de 2000; e (B) aglomerado de PdNPs (magnificação de 50 000×). Os espectros de EDS das regiões 1, 2 e 3 de (A) estão representados em (C).....	61
Figura 21. Curvas de pirólise e vaporização da molécula CS em 20 µL de emulsão alcoólica de diesel S500.....	63
Figura 22. (A) Perfis dos picos dos espectros de absorvância resolvidos no tempo e (B) espectros de absorvância resolvidos em comprimento de onda da molécula CS de diferentes fontes de enxofre.....	65
Figura 23. Espectro de absorção da molécula CS na região de 258 nm, obtido com solução de tiourea (0,5 µg de S), submetida às condições descritas pelo método de emulsão alcoólica.....	66
Figura 24. Curva de pirólise e vaporização para a molécula de CS de emulsão alcoólica de D-1, com massas entre 3 e 5 mg, e 10 µg de PdCl ₂ NPs.....	71
Figura 25. Espectros de AlCl (solução 1:1 de razão isotópica molar de ³⁵ Cl/ ³⁷ Cl) nos comprimentos de onda de: (A) 261,418; (B) 261,695; (C) 261,819; (D) 262,238; (E) 262,697; (F) 263,216; (G) 263,807; e (H) 264,490 nm.....	84
Figura 26. Otimização da quantidade de (A) alumínio e (B) paládio para o método, com observação da molécula Al ³⁵ Cl em 262,238 nm por HR CS GFMS.....	86
Figura 27. Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização para determinação de AlCl por HR CS GFMS, com 200 ng de Cl (razão molar ³⁷ Cl/ ³⁵ Cl = 1,08), nas transições em 262,222 (Al ³⁷ Cl) e 262,238 (Al ³⁵ Cl) nm.....	87

Figura 28. Comparação dos perfis dos picos de absorvância resolvidos no tempo obtidos de cinco diferentes espécies de cloro (250 ng de Cl), observados pela transição de Al^{35}Cl em 262,238 nm.....	88
Figura 29. Avaliação da exatidão e precisão obtidas para a quantificação da razão de Cl para uma solução (200 ng de Cl) de CRM NIST 975a ($35/37 = 3,1279 \pm 0,0047$) para diferentes transições de AlCl	89
Figura 30. Comparação das variações observadas em uma série de 20 replicatas para a solução descrita na Figura 29.....	91
Figura 31. Correlação entre as razões $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ experimentais (obtidas por HR CS GFMS) e teóricas (preparadas pela mistura apropriada dos dois CRMs) ao monitorar as linhas 262,222 nm (Al^{37}Cl) e 262,238 nm (Al^{35}Cl) para soluções com 200 ng de Cl. (A) Sem aplicação de deconvolução matemática, e (B) após deconvolução matemática.....	93
Figura 32. Correção da sobreposição espectral executada em 262,238 nm para uma massa de 500 ng de Cl, com razão isotópica molar $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 2,5$. (A) Espectro original obtido no tempo em que encontrou-se o máximo de absorvância; (B) efeito da cauda do sinal de Al^{37}Cl no pico de Al^{35}Cl ; (C) aplicação do modelo de regressão assintótica ($y = a - bc^x$); (D) estimativa do pico real de Al^{35}Cl	95
Figura 33. Estudo da interferência de Ca. (A) Sinal de absorvância de Al^{35}Cl , em 262,238 nm, e (B) razão de absorvância de $\text{Al}^{35}\text{Cl}/\text{Al}^{37}\text{Cl}$ em função da quantidade de Ca.....	96
Figura 34. Espectro tridimensional da molécula AlCl na região de 262,24 nm do CRM KEJIM-02.....	98
Figura 35. Espectros obtidos para estudo de deslocamento isotópico de moléculas diatômicas de bromo de (A) AlBr e (B) BaBr	108
Figura 36. Espectros de CaBr na região de 600 nm (transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$) de três composições molares dos isótopos ^{79}Br e ^{81}Br	111
Figura 37. Otimização da quantidade de (A) cálcio e (B) paládio para o método, com observação da molécula CaBr em 600,422 nm por HR CS GFMS.....	113
Figura 38. Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização para determinação de CaBr por HR CS GFMS.....	114

Figura 39. Correlação entre as razões $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ experimentais (obtidas por HR CS GFMAS) e teóricas ao monitorar as linhas 600,467 nm (Ca^{79}Br) e 600,492 nm (Ca^{81}Br), para soluções com 0,2 μg de Br, com modelos de correção de fundo: em azul, IBC; em preto, IBC-m; em vermelho, referência.....	115
Figura 40. Avaliação do erro relativo dos valores obtidos para os métodos de correção de linha base em relação ao seu valor teórico de razão molar 79/81.....	116
Figura 41. Comparação das variações observadas em uma série de vinte replicatas, quando monitoradas as transições individualmente ou quando calculadas as razões de absorvância de Br dos mesmo dados.....	117
Figura 42. Estudo da interferência de Cl. (A) Sinal de absorvância de CaBr, em 600,422 nm, e (B) razão de absorvância de $\text{Ca}^{79}\text{Br}/\text{Ca}^{81}\text{Br}$ em função da quantidade de Cl.....	119
Figura 43. Espectro tridimensional da molécula CaBr na região de 600,4 nm por ID-SS-HR CS MAS do CRM NIST 1573a.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de temperatura empregado na determinação de bromo via molécula CaBr por HR CS GFMS, com adição de 100 µg de Ca, e de 5 µg Pd / 3 µg de Mg como modificador químico.....	30
Tabela 2. Figuras de mérito obtidas para a determinação de Br por HR CS GFMS com a ausência ou presença de modificador de Pd/Mg. O bromo foi empregado como NaBr com a adição de 100 µg de cálcio.....	35
Tabela 3. Determinação de bromo em amostra de teclas submetida à digestão ácida (DA) com posterior dissolução em NH ₄ OH ou à extração Soxhlet (ES) com tolueno, com adição de bromo como NaBr. Intervalo de confiança de 95 % (n = 3).....	36
Tabela 4. Programa de temperatura utilizado para a determinação de enxofre em suspensão de carvão e cinzas por HR CS GFMS.....	42
Tabela 5. Figuras de mérito da determinação de enxofre em carvão e cinzas via molécula CS por HR CS MAS.....	47
Tabela 6. Determinação de enxofre em suspensão de carvão e cinzas (CRMs) através da molécula de CS por HR CS GFMS. A incerteza é expressa como intervalo de confiança de 95 % (n = 3).....	49
Tabela 7. Parâmetros utilizados para determinar enxofre via molécula de CS por HR CS MAS.....	54
Tabela 8. Figuras de mérito do MEA e da ADD com avaliação do sinal da molécula CS determinada pela soma de 3 pixels (PC ± 1). Os LD e LQ apresentados fora do parêntesis foram calculados por, respectivamente, três e dez vezes o desvio padrão do branco (n = 10) dividido pela inclinação da curva de calibração. Os LD e LQ dos métodos estão dentro do parêntesis, considerando a diluição da amostra (aproximadamente 50 vezes para MEA) e massa de amostra (aproximadamente 3 mg para ADD).....	67
Tabela 9. Comparação entre a concentração de enxofre das amostras de referência determinadas pelo MEA e pelo método ASTM D 54353:2012 (certificado). As concentrações são expressas com média ± desvio padrão (n = 3).....	68
Tabela 10. Determinação de enxofre como CS em 258,056 nm (PC ± 1) em amostras de diesel por MEA. Incertezas são expressas com intervalo de confiança de 95 % (n = 3). A recuperação de enxofre é expressa como porcentagem de recuperação de massa de enxofre adicionada na amostra (tioureia) com posterior determinação.....	69

Tabela 11. Determinação de enxofre como molécula CS em 258,056 nm ($PC \pm 1$) em amostras de diesel por ADD com $PdCl_2NPs$ como modificador químico. As incertezas são expressas como intervalo de confiança de 95 % ($n = 5$).....	73
Tabela 12. Parâmetros instrumentais usados para determinar Cl via AlCl por HR CS GFMA S.....	78
Tabela 13. Parâmetros instrumentais usados para determinação de Cl por ICP-MS....	79
Tabela 14. Deslocamentos isotópicos teóricos e experimentais encontrados para as cabeças de banda analíticas da molécula AlCl (transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) por HR CS GFMA S para diferentes transições vibracionais (v' , v''). O deslocamento isotópico foi calculado pela Equação 1 e convertido em comprimento de onda para avaliar sua correlação com os dados experimentais. A sensibilidade relativa foi comparada com a linha mais sensível (261,418 nm a, quando dois picos eram observados, os sinais de $Al^{35}Cl$ e $Al^{37}Cl$ foram somados.....	82
Tabela 15. Determinação de cloro por HR CS GFMA S por uma curva de calibração externa com soluções padrão aquosas de Cl ou por meio de diluição isotópica. As incertezas experimentais são expressas como intervalo de confiança de 95 % ($n = 3$)...	97
Tabela 16. Determinação de cloro por ID-HR CS GFMA S e por ICP-MS em cinco diferentes amostras de água mineral comercial. As incertezas são expressas como intervalo de confiança de 95 % ($n = 3$).....	100
Tabela 17. Parâmetros instrumentais usados para determinar Br via CaBr por HR CS GFMA S.....	104
Tabela 18. Deslocamentos isotópicos teóricos calculados para as cabeças de banda analíticas da molécula CaBr em três transições eletrônicas – estado fundamental $X^2\Sigma$ para estados excitados $A^2\Pi$, $B^2\Sigma$ e $C^2\Pi$ – por HR CS GFMA S, em diferentes transições vibracionais (v' , v''). O deslocamento isotópico foi calculado pela Equação 3 e convertido em comprimento de onda para avaliar sua correlação com os dados experimentais. O valor de deslocamento isotópico entre parêntesis no comprimento de onda 600,24 nm corresponde ao observado experimentalmente.....	110
Tabela 19. Determinação de bromo por SS-HR CS GFMA S por calibração externa e por ID. As incertezas experimentais são expressas como intervalo de confiança de 95 % ($n = 5$).....	121

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS – Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)
- APPI – Fotoionização à pressão atmosférica (*atmospheric pressure photoionization*)
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- BEC – Concentração equivalente de fundo (*background equivalent concentration*)
- CCD – Dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device*)
- CRM – Material de referência certificado (*certified reference material*)
- CS – Fonte contínua (*continuum source*)
- DEMON – Monocromador duplo echelle (*double echelle monochromator*)
- DH – Diâmetro hidrodinâmico
- DLS – Espalhamento de dinâmico de luz (*dynamic light scattering*)
- ECD – Dissociação por captura de elétrons (*electron-capture dissociation*)
- ECNI – Captura de elétrons de íon negativo (*electron capture negative ion*)
- EDS – Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (*energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*)
- EI – Ionização por elétron (*electron ionization*)
- ESI – Ionização por eletrospray (*electrospray ionization*)
- ETAAS – AAS com atomização eletrotérmica (*electrothermal AAS*)
- ETV – Vaporização eletrotérmica (*electrothermal vaporization*)
- FAAS – AAS com chama (*flame AAS*)
- GC – Cromatografia gasosa (*gas chromatography*)
- GC×GC – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (*comprehensive GC*)
- GFAAS – AAS com forno de grafite (*graphite furnace AAS*)
- HCL – Lâmpada de cátodo oco (*hollow cathode lamp*)
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*)
- HR – Alta resolução (*high-resolution*)

IBC – Correção de linha base iterativa (*iterative baseline correction*)

IC – Cromatografia de íon (*ion chromatography*)

ICP Plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma*)

ID – Diluição isotópica (*isotopic dilution*)

IR – Razão isotópica (*isotope ratio*)

IV – Infravermelho

LA – Ablação a laser (*laser ablation*)

LC – Cromatografia líquida (*liquid chromatography*)

LD – Limite de detecção

LAMIS – Espectrometria molecular isotópica com ablação a laser (*laser ablation molecular isotopic spectroscopy*)

LIBS – Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (*laser induced breakdown spectroscopy*)

LQ – Limite de quantificação

LS – Fonte de linha (*line source*)

LSBC – Correção de fundo por mínimos quadrados (*least-square background correction*)

MAS – Espectrometria de absorção molecular (*molecular absorption spectroscopy*)

MC – Multi-coletor (*multicollector*)

MS – Espectrometria de massa (*mass spectroscopy*)

MS/MS – Espectrometria de massa s (*tandem MS*)

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

NP – Nanopartícula

OES – Espectrometria de emissão óptica (*optical emission spectroscopy*)

PBB – Bifenila polibromada (*polybrominated biphenyl*)

PBDE – Éter de difenila polibromada (*polybrominated diphenyl ether*)

PC – Pixel central

PCB – Placa de circuito impresso (*printed circuit board*)

PMT – Tubo fotomultiplicador (*photomultiplier tube*)

PVP – Polivinilpirrolidona

RCB – Retardantes de chama bromados

RoHS – *Restriction of certain Hazardous Substances*

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

SEM – Microscópio eletrônico de varredura (*scanning electron microscope*)

SIMAAC – Absorção atômica multielementar e simultâneo com fonte contínua (*simultaneous multielement atomic absorption continuum source*)

SS – Amostragem sólida (*solid sampling*)

STPF – Temperatura estabilizada na plataforma do forno (*stabilized temperature platform furnace*)

TIMS – MS com ionização térmica (*thermal ionization MS*)

TXRF – Fluorescência de raios-X por reflexão total (*total reflexion X-ray fluorescence*)

UV – Ultravioleta

UVF – Fluorescência de UV (*UV fluorescence*)

VIS – Visível

WDXRF – Fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (*wavelength dispersive X-ray fluorescence*)

XRF – Fluorescência de raios-X (*X-ray fluorescence*)

SUMÁRIO

1. Introdução geral	1
1.1. Espectrometria de absorção atômica	1
1.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua	7
1.3. Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua	16
1.4. Justificativa e objetivos	24
2. Bromo (PBB/PBDE)	26
2.1. Introdução	26
2.2. Procedimentos experimentais	29
2.2.1. Instrumentação	29
2.2.2. Padrões, reagentes e amostras	30
2.2.3. Preparo de amostra	31
2.2.3.1. Digestão ácida	31
2.2.3.2. Extração Soxhlet	32
2.3. Resultados e discussão	32
2.3.1. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura com EDS	32
2.3.2. Otimização do programa de temperatura de HR CS GFMAS	33
2.3.3. Determinação de Br via molécula CaBr por HR CS GFMAS	35
2.4. Conclusões parciais	37
3. Enxofre	39
3.1. Carvão mineral	39
3.1.1. Introdução	39
3.1.2. Procedimentos experimentais	41
3.1.2.1. Instrumentação	41
3.1.2.2. Padrões, reagentes e amostras	42

3.1.2.3. Preparo de amostra.....	42
3.1.3. Resultados e discussão.....	43
3.1.3.1. Espectros de absorção moleculares de CS.....	43
3.1.3.2. Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização.....	44
3.1.3.3. Otimização da concentração de Triton X-100.....	45
3.1.3.4. Análise das amostras.....	46
3.1.4. Conclusões parciais.....	50
3.2. Diesel.....	51
3.2.1. Introdução.....	51
3.2.2. Procedimentos experimentais.....	53
3.2.2.1. Instrumentação.....	53
3.2.2.2. Padrões, reagentes e amostras.....	55
3.2.2.3. Síntese das nanopartículas de paládio.....	55
3.2.2.4. Emulsões com surfactantes e álcoois.....	56
3.2.3. Resultados e discussão.....	57
3.2.3.1. Otimização das emulsões.....	57
3.2.3.2. Caracterização das nanopartículas de paládio.....	58
3.2.3.3. Utilização de diferentes modificadores químicos para a determinação de enxofre.....	62
3.2.3.4. Avaliação de Na ₂ SO ₄ , tioureia e 2-mercaptoetanol como padrão de enxofre.....	64
3.2.3.5. Análise das amostras.....	67
3.2.3.5.1. Método de emulsão alcoólica.....	67
3.2.3.5.2. Análise direta de diesel.....	69
3.2.4. Conclusões parciais.....	74
4. Análises isotópicas.....	75

4.1. Cloro.....	75
4.1.1. Introdução.....	75
4.1.2. Procedimentos experimentais.....	77
4.1.2.1. Instrumentação.....	77
4.1.2.2. Padrões, reagentes e amostras.....	78
4.1.2.3. Análise das amostras.....	80
4.1.3. Resultados e discussão.....	80
4.1.3.1. Monitoramento do cloro por HR CS GFMS.....	80
4.1.3.1.1. Monitoramento isotópico teórico e experimental de cloro.....	80
4.1.3.1.2. Otimização dos parâmetros do método.....	85
4.1.3.2. Quantificação do deslocamento isotópico.....	88
4.1.3.2.1. Avaliação do sinal.....	88
4.1.3.2.2. Correção para sobreposição espectral no caso de altas razões entre $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	92
4.1.3.3. Interferência de cálcio.....	95
4.1.3.4. Determinação de cloro em água utilizando diluição isotópica como calibração.....	97
4.1.4. Conclusões parciais.....	100
4.2. Bromo.....	102
4.2.1. Introdução.....	102
4.2.2. Procedimentos experimentais.....	103
4.2.2.1. Instrumentação.....	103
4.2.2.2. Padrões, reagentes e amostras.....	105
4.2.2.3. Análise das soluções e amostras.....	106
4.2.3. Resultados e discussão.....	106
4.2.3.1. Monitoramento do bromo por HR CS GFMS.....	106

4.2.3.1.1. Monitoramento isotópico teórico e experimental de bromo.....	106
4.2.3.1.2. Otimização dos parâmetros do método.....	112
4.2.3.2. Avaliação do sinal do deslocamento isotópico.....	114
4.2.3.3. Interferência de cloro.....	118
4.2.3.4. Determinação de bromo em amostras sólidos por diluição isotópica....	120
4.2.4. Conclusões parciais.....	123
5. Conclusões.....	124
Referências bibliográficas.....	126
Apêndice.....	146
A. Publicações de HR CS AAS por elemento.....	146
B. Publicações de HR CS MAS por elemento e molécula.....	148
C. Súmula curricular.....	149
D. Trabalhos publicados em periódicos oriundos da tese	152

1. Introdução geral

1.1. Espectrometria de absorção atômica

Desde o descobrimento da composição da luz branca, como um somatório de “luzes” de diversas outras cores, por Newton e Von Kronland no século XVII, passou-se muito tempo para descobrir sua interação com a matéria e tirar conclusões sobre essa interação. Somente no início do século XIX, com a observação da dispersão da radiação solar de Wollaston e Fraunhofer, foram observadas linhas escuras ao longo do espectro eletromagnético visível – a mais conhecida é a linha D presente na região amarela do espectro visível. Brewster posteriormente avaliou que estas linhas eram causadas por processos de absorção na atmosfera do sol [1]. Estas descobertas marcaram o início da grande área que hoje é denominada, genericamente, como espectroscopia.

Kirchhoff e Bunsen, em meados do século XIX, realizaram experimentos que avaliavam a emissão de radiação de elementos: uma versão mais elegante de testes de chama normalmente empregados na disciplina de Química Analítica Instrumental. Uma caixa trapezoidal totalmente escura possuía em seu interior um prisma (e um dispositivo que permitia movê-lo) e dois telescópios, cada um em uma das laterais. Próxima à extremidade externa de um dos telescópios, era alocado um queimador (conhecido atualmente como bico de Bunsen) e na chama era introduzida uma amostra de um sal através de um fio de platina. A emissão da radiação deste sal atravessava este telescópio, enquanto no outro o espectroscopista rotacionava o prisma, de modo a observar a “cor” emitida por esses elementos [1–3]. A Figura 1 exibe a faixa observada por Kirchhoff & Bunsen [2], no qual se comparou o espectro solar (situado acima) com a emissão de sódio por uma chama, a qual coincidia com a linha D de Fraunhofer, e assim esta foi atribuída a uma linha de absorção de sódio. Assim, foi desenvolvido o primeiro espectroscópio de emissão atômica. Posteriormente

Figura 1. Espectro de emissão de sódio em 589 nm observado por Kirchhoff & Bunsen em comparação ao espectro solar. Adaptado de [2].

ambos realizaram um experimento similar, porém colocaram uma fonte de radiação (focalizada no centro da chama com o auxílio de duas lentes convergentes) entre a chama e a entrada do telescópio, e o que registraram foi a absorção de alguns elementos em um espectro contínuo de radiação eletromagnética – o início da técnica de absorção atômica [1].

Kirchhoff então, em 1860, postulou a primeira lei de relação de entre a emissão e absorção, a qual afirma que uma substância que emite radiação em um comprimento de onda também absorve esta mesma radiação [1], o que seria uma antecipação da lei de Planck. O avanço das técnicas espectroscópicas a partir destas descobertas incluía apenas o conceito de emissão, visto que instrumentalmente é mais simples registrar uma radiação em um fundo negro do que uma linha escura em um espectro contínuo. O conceito de absorção atômica ficou adormecido até meados do século XX, quando Walsh desenvolveu o primeiro espectrômetro e o embasamento da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), e o estabeleceu como técnica analítica [1,4].

A espectrometria de emissão foi favorecida pelo emprego de excitação elétrica, visto que poucos elementos eram excitados por uma chama [3]. A excitação elétrica fornecia energia suficiente para excitar e/ou ionizar os átomos, algo não desejável para AAS, além de gerar espectros complexos. Outra grande dificuldade encontrada para AAS neste período era com relação à fonte de radiação e a detecção, visto que os monocromadores empregados na época (prismas) dispersavam a radiação, que era detectada fotograficamente. Logo, a resolução era muito baixa para detectar discretas faixas escuras em um espectro contínuo.

Para resolver o problema de atomização, Walsh propôs a aplicação de um queimador de Lundegårdh [5], o qual consistia em um sistema de nebulização pneumática com posterior mistura do gás de combustão (acetileno), o que possibilitaria injeção de amostras líquidas e em chama de temperaturas próximas a 2000 K, a qual seria ideal para que os átomos permanecessem em seu estado fundamental [4]. A aplicação de chama como fonte de átomos para AAS recebe o nome de AAS com atomização por chama (FAAS)

Com o desenvolvimento das lâmpadas de cátodo oco (HCL), Walsh observou a possibilidade de aplicá-las como fonte de radiação específica para detecção de átomos. Nestas lâmpadas, gases eram ionizados positivamente e excitados, e ao retornarem ao estado fundamental, emitiam sua radiação. Uma das primeiras HDLs foi a de mercúrio, e esta já aplicava o conceito de absorção atômica na detecção de mercúrio em 1939 [6]. Os gases ionizados eram prontamente atraídos ao cátodo, o que proporcionava uma alta transferência de energia por colisão. Se o cátodo fosse composto de um material puro, este poderia ser excitado e, assim, esta lâmpada emitiria a radiação específica deste material. Crosswhite et al. [7] desenvolveram uma HDL selada de ferro, e este efeito pôde ser constatado. Walsh também postulou que a fonte de radiação deveria ser modulada, para evitar que a radiação emitida pela amostra não seja registrada como sinal analítico [8]. Com este princípio, Walsh aplicou as HDLs como fontes de linha (LS) para o primeiro espectrômetro de absorção atômica [4], as quais são empregadas atualmente. O fundamento de funcionamento destas lâmpadas pode ser encontrado em outras fontes [1,7].

Finalmente, para melhor aquisição de informação, a detecção fotográfica deveria ser substituída por outra tecnologia. Em 1935, Iams & Salzberg [9] publicaram um trabalho onde apresentaram o funcionamento do primeiro tubo fotomultiplicador (PMT). Este dispositivo era capaz de converter radiação eletromagnética (absorvida por um fotocátodo) em energia elétrica através da ejeção de elétrons secundários que, ao passarem por catodos auxiliares (posteriormente chamados de dínodos), eram amplificados até atingir o ânodo. Este sistema

foi acoplado a um osciloscópio por Walsh, o que possibilitou o registro de sinais eletrônicos ao invés da impressão fotográfica de radiação empregadas anteriormente [1,3,4]. Entre o atomizador e o detector, foi colocado um prisma (monocromador) para que apenas a radiação de interesse chegasse ao PMT. Desse modo, estabeleceu-se os componentes principais de um espectrômetro de AAS, observado sistematicamente pela Figura 2.

Figura 2. Esquema dos componentes principais empregados em um espectrômetro de absorção atômica.

Portanto, o princípio de funcionamento de detecção de AAS é a propriedade que os átomos possuem de absorver radiação característica. A HDL emite sua radiação que chega ao detector, assim como quaisquer outras fontes de radiação presentes no sistema (ambiente, chama, etc.). A quantidade de fótons que é detectada nesse processo é denominada potência radiante incidente (Φ_0). Posteriormente, o analito é atomizado e a radiação atravessa o volume óptico, o que causa uma atenuação devido ao processo de absorção atômica, ou seja, menos fótons chegam ao detector (potência radiante transmitida, Φ_{tr}). A razão Φ_{tr}/Φ_0 , ambas funções de comprimento de onda, é denominada transmitância, a qual é proporcional à quantidade de átomos que absorveram a radiação, o que possibilita sua aplicação como técnica analítica. Geralmente, aplica-se a função logarítmica do inverso da transmitância (denominada absorvância), a qual possui uma relação linear, porém finita, com a concentração de analito na amostra, cuja equação é dada pela Lei de Lambert-Beer [1].

A configuração do espectrômetro proposta por Walsh, concomitantemente ao conceito de sua quantificação, é utilizada atualmente, o que reforça a robustez dessa técnica desde que foi concebida.

Segundo Koirtzmann [3], AAS passou por três períodos distintos, um compreendido em sete anos, até o advento do computador em 1976: o período “do que não aconteceu” (1955–1962), do crescimento da técnica (1962–1969), e da estabilidade (1969–1976). O primeiro período recebeu este título peculiar devido ao ceticismo da comunidade científica em relação à nova técnica. Portanto, pouco foi publicado e explorado durante esta fase, pois o espectrômetro de absorção atômica permaneceu como protótipo. Quando as empresas Adam Hilger Ltd. (1959) e Perkin-Elmer (1961) começaram a fabricar equipamentos comerciais de AAS, começou a segunda fase de expansão [1,3].

Com a comercialização destes equipamentos, houve uma grande procura e muitos trabalhos foram iniciados para explorar ao máximo o que a técnica de AAS proporcionava. Foi observado que ela possuía menos interferências do que a análoga emissão atômica, maior sensibilidade e seletividade [1]. Não apenas suas aplicações diversas foram abordadas, mas também uma maior busca para compreensão dos seus componentes para que o espectrômetro proporcionasse os melhores limites de detecção (LD) possíveis.

Outro marco que começou nessa época foi o trabalho apresentado por L'vov [10], ao introduzir um novo atomizador para AAS: um forno de tubo de grafite aquecido eletricamente. Apesar de sua ideia não ter sido prontamente aceita, ela foi a precursora da técnica que hoje chamamos de AAS com atomização eletrotérmica ou com forno de grafite (ET ou GFAAS). Posteriormente, em 1981, Slavin [11], baseado nas observações experimentais de L'vov em GFAAS, propôs o conceito de temperatura estabilizada na plataforma do forno (STPF), o qual estabelece parâmetros para que a análise em GFAAS ocorra com o menor número de interferências possível. Dentre eles, os mais interessantes são: aumento rápido a uma alta temperatura, para que ocorra o processo de atomização eficiente; e

a injeção de modificadores químicos. Estes são adicionados a amostra com o intuito de diminuir o efeito de matriz sobre o analito, e são divididos em dois tipos: os que aumentam a volatilidade da matriz (menos comuns); e os que aumentam a estabilidade do analito no forno de grafite, o que permite uma aplicação maior de temperatura para eliminação da matriz (mais empregados). Posteriormente, foi avaliada a vantagem de um aquecimento transversal do tubo de grafite em relação ao longitudinal, para diminuir gradientes de temperatura dentro do atomizador [1]. Este conceito foi fundamental para esta técnica e permanece atual.

Por fim, no último período houve uma estagnação de desenvolvimento instrumental, em relação a novas descobertas e aplicações. Com o advento de novas tecnologias, poucas mudanças instrumentais ocorreram – a maioria era cosmética [3]. Com o advento da indústria computacional e eletrônica (e, posteriormente, da robótica), outro salto foi alcançado por AAS. A possibilidade de rápido processamento de dados e emprego de unidades automáticas proporcionaram análises mais rápidas e com menores fontes de erro. Deste modo, atualmente a técnica de AAS é considerada robusta e aplicada para diversas áreas e analitos.

Porém, a aplicação de uma fonte contínua (CS) não foi descartada. A ideia de que uma única lâmpada possa ser empregada para a determinação elementar possui maior interesse do que possuir uma HCL (há outras fontes de radiação para determinação em AAS, porém não é o foco da discussão) para cada elemento que vai ser determinado. Desta forma, trabalhos foram conduzidos para que esse objetivo pudesse ser alcançado [12–24], inclusive atualmente [25,26]. Não obstante, Walsh previu por cálculos que seria necessária uma resolução de 2 pm de comprimento de onda para que uma CS pudesse ser empregada [27], o que seria um real desafio aos monocromadores da época.

O primeiro passo obtido foi apresentado por Keliher & Wohlers [12]: a aplicação de um monocromador de alta resolução (rede echelle) com uma lâmpada de Xe de 150 W. Seus resultados preliminares apresentaram grande versatilidade; no entanto, a baixa emissão da lâmpada na região UV não permitiu a detecção de vários elementos que nela absorvem.

Posteriormente, foi desenvolvido um espectrômetro de absorção atômica multielementar e simultâneo com fonte contínua (SIMAAC) que utilizava como fonte de radiação uma lâmpada de Xe de 300 W [28–33]. Mesmo com o aumento da intensidade da radiação, esta era menos estável do que as HCLs, e o espectrômetro restringia a intensidade transmitida [28]. Porém, foi o único equipamento de AAS que realizava análises verdadeiramente simultâneas [27].

Becker-Ross et al. [34] determinaram os requisitos necessários para aplicação de CS AAS: a largura de banda do espectrômetro (resolução) deve ser da mesma magnitude de uma linha de absorção atômica; e o ruído do detector deve ser negligenciável comparado ao ruído proporcionado pelo fóton (alta intensidade da fonte de radiação). Chegaram a essa conclusão através do estudo sistemático ao “recriar” o espectrômetro de absorção atômica – avaliaram a fonte de radiação [35,36], o espectrômetro [37–40], e o detector [38–40]. Desse modo, foi desenvolvido o primeiro protótipo do espectrômetro que originaria a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR CS AAS).

1.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

Desde o seu desenvolvimento e comercialização, já foram publicadas revisões sobre esta técnica [8,41–49], algumas que a citam em seu conteúdo [50–54], e um livro escrito por Welz et al. [27]. O primeiro espectrômetro de HR CS AAS foi comercializado em 2004 pela companhia alemã Analytik Jena (Alemanha), contrAA 300, o qual possuía atomização por chama. Observa-se que o conteúdo de revisões que o abordam em 11 anos de existência comercial é alto, o que demonstra o interesse da comunidade científica pela técnica.

Em comparação à técnica de LS AAS, apenas os atomizadores permaneceram com o aspecto convencional. Os atomizadores mais empregados, chama e forno de grafite, não

Figura 3. Esquema dos componentes que compõe o espectrômetro de HR CS AAS.

necessitaram mudanças para adaptação a HR CS AAS. A implementação de uma CS requisiu uma reformulação no sistema óptico do equipamento, como foi abordado por Becker-Ross [34]. A Figura 3 demonstra um esquema do espectrômetro de HR CS AAS, com ênfase em seu monocromador

A lâmpada empregada em SIMAAC – arco curto de Xe de 300 W – promovia uma alta intensidade na região visível do espectro eletromagnético, porém a maioria dos elementos possuem suas linhas ressonantes na região UV ou próxima a ela. Esse aspecto se torna mais desafiador para elementos como As e Se, os quais absorvem em regiões abaixo de 200 nm. Por isso, foi necessário o desenvolvimento de uma nova lâmpada, capaz de emitir com alta intensidade um contínuo de radiação entre 190 e 900 nm, região de trabalho convencional de AAS [27].

Uma lâmpada de arco-curto de xenônio sob alta pressão foi concebida pela companhia alemã GLE (Berlim, Alemanha) [27]. Ela é similar a uma lâmpada convencional de arco-curto de Xe, porém ao invés de possuir um plasma difuso em seu cátodo, um diminuto plasma

(dimensão menor do que 0,2 mm; com aproximadamente 10 000 K) é estabilizado em sua superfície – esse modo é chamado *hot-spot* [45]. Esta nova fonte de radiação conduz uma potência radiante impressionante: possui intensidade de uma a duas ordens de grandeza maior do que uma HCL (relativo ao do elemento comparado) e de uma lâmpada de arco-curto de Xe em modo difuso (maiores diferenças em menores comprimentos de onda); e três ordens de grandeza maior do que uma lâmpada de D₂ convencional a 200 nm [27]. Esta característica pode ser observada em toda região do espectro utilizada em AAS, e ela diminui o efeito de ruído proveniente dos fótons, característica desejada para CS AAS [34]. Ademais, ao diminuir o ruído instrumental, a sensibilidade é favorecida, o que proporciona uma melhora de pelo menos uma ordem de grandeza em comparação a LS AAS (não para todos os elementos).

O movimento aleatório do plasma na superfície do cátodo, em conjunto com sua pequena dimensão, proporcionaria variações grandes de intensidade durante uma análise. Por isso, o espectrômetro dispõe de um sistema de estabilização ativa rápida para conseguir focalizar a radiação proveniente da lâmpada pela fenda de entrada, controlado por atuadores piezoelétricos [27,45].

Apesar do nome apresentado pelo monocromador aplicado em HR CS AAS, monocromador duplo echelle (DEMON), ele é composto por um prisma Littrow e uma rede de difração echelle. O prisma realiza a pré-dispersão da radiação contínua proveniente do atomizador, a qual possui atenuações provenientes do analito e de quaisquer outros componentes presentes. Posteriormente, apenas a faixa pré-dispersa (entre 0,3 a 3 nm, aproximadamente) é direcionada à rede echelle, que a dispersa novamente [43]. Estima-se que o poder de resolução apresentado pelo DEMON é de 75 000, o que corresponde a uma largura média de linha entre 2 a 8 pm, dependendo do comprimento de onda de interesse (maior resolução para menores comprimentos de onda). Finalmente, essa radiação é encaminhada ao detector para posterior avaliação do seu sinal [27], como pode ser observado pela Figura 3.

O PMT não seria um detector adequado para CS AAS, pois esta técnica requer alta eficiência quântica do UV distante ao IV próximo (região de trabalho de AAS) e leitura rápida com baixo ruído [27]. Além disso, o PMT seria um detector de canal único, ou seja, a técnica manteria seu caráter de observar apenas uma linha analítica, o que não seria interessante devido à quantidade de informação gerada pela monocromador com sua alta dispersão de radiação. Este problema foi solucionado com a aplicação de dispositivos de carga acoplada (CCD), combinados em um arranjo linear. A sobreposição de CCDs em “camadas” permite uma rápida transferência eletrônica entre eles, o que gera maior quantidade de corrente, e assim, maiores sinais analíticos e menores ruídos. Este conceito é observado quando se aumenta o tempo de iluminação do detector – como a detecção da radiação é contínua e simultânea, se mais fótons chegam ao detector, este interpreta como “maior intensidade”, o que proporciona menores ruídos. Welz et al. [27] demonstraram este efeito através de HR CS FAAS para o elemento Pb em 217,001 nm; no qual o aumento do tempo de detecção de 5 para 45 segundos proporcionou uma redução por um fator de 3 do LD entre os dois tempos.

Cada região fotossensível de CCD (denominada pixel) atua como um detector independente. Nos equipamentos comerciais atuais, sua superfície de detecção é composta por 588 pixels, dos quais 200 são aplicados para fins analíticos. A função dos demais pixels é diminuir o ruído, pois maior quantidade de radiação atingirá o detector de CCD do que a região de trabalho (maior intensidade, menor o ruído), e também é utilizado para correção da radiação incidente com uma correção ativa de comprimento de onda. A óptica de um sistema como este é delicada, e pequenas oscilações (vibração, corrente elétrica, etc.) podem interferir no correto encaminhamento da radiação proveniente do monocromador ao detector. Para corrigir possíveis flutuações, uma lâmpada de Ne emite sua radiação específica de modo a que, pelo menos, duas de suas linhas estejam presentes na janela espectral de determinação (na verdade, em uma janela mais abrangente, pois envolve os 588 pixels). Para cada linha analítica dos elementos, já são conhecidos os picos provenientes do Ne e em qual pixel cada

um deveria atingir. Portanto, caso haja alguma flutuação, a linha do Ne também será deslocada, e o espectrômetro estará apto a efetuar a correção do comprimento de onda [27].

Outro aspecto inovador é o sistema de correção de fundo presente em HR CS AAS. Como a radiação proveniente do monocromador atinge todo o detector, ela não utiliza o conceito de fenda espectral. Porém, a flutuação da intensidade da lâmpada, entre outros fatores, pode influenciar a detecção com uma variação contínua no espectro durante a análise. Simplificadamente, o espectrômetro registra um espectro sem a incidência da radiação proveniente da lâmpada, e em seguida registra a emissão da mesma com ausência do analito. Neste momento, o detector possui a intensidade luminosa proveniente do “branco” e interpreta toda a informação que foi recebida: se há algum pixel menos intenso, se houve flutuação no espectro contínuo, etc. Ele seleciona pixels aleatórios, porém próximos ao pixel central (linha analítica), para avaliar o comportamento da intensidade luminosa em relação ao tempo e efetua um algoritmo para estabelecer uma relação entre estes pixels com a variação do espectro contínuo. A estas informações dá-se o nome de referência. Após a análise, o espectro de referência é comparado ao obtido: se não houver diferença entre as relações das intensidades, ele interpreta como contínuo (o qual será convertido à linha base); se houver, ele calcula a variação das intensidades e os converte a absorvância, com a exibição do sinal [27].

Dessa forma, HR CS AAS ganha uma nova dimensão: comprimento de onda. Em contraste à convencional LS AAS, pode-se observar com detalhes a região da linha analítica de interesse. Logo, obtém-se um espectro tridimensional, no qual o comprimento de onda é adicionado aos tradicionais absorvância e tempo. Este novo recurso permite, principalmente, a observação e correção de interferências espectrais, o que não era possível por LS AAS. Há relatos na literatura sobre sobreposição de absorção molecular em linhas atômicas, e alguns raros de sobreposição de linhas atômicas [1]. O espectrômetro possui um sistema para correção de fundo por um algoritmo de mínimos quadrados (LSBC), o qual é similar ao sistema aplicado para correção de fundo contínuo.

A Figura 4 exibe um exemplo clássico do elemento Zn, cuja linha ressonante se encontra em 213,857 nm. O ferro possui uma linha pouco sensível em 213,859 nm; mesmo com a resolução provida por HR CS AAS, não é o suficiente para resolver os dois picos. A molécula de NO (gerado por HNO_3 , vastamente empregado em digestões ácidas) igualmente absorve nesta região (transição eletrônica $X^2\Pi \rightarrow B^2\Pi$; $v_X \rightarrow v_B = 5 \rightarrow 2$) [55], que resulta em uma banda estruturada (este efeito será discutido na Seção 1.3). Quando as três espécies estão misturadas, observa-se que há sobreposição das bandas de NO e o pico de Fe sobre a linha analítica de Zn, o que não seria observado por LS AAS. Para efetuar a correção LSBC, os

Figura 4. Espectros de Zn, Fe, NO e sua mistura na região de 213,8 nm por HR CS FAAS, e aplicação da correção LSBC.

espectros dos interferentes são necessários na mesma janela espectral; logo, os espectros puros de Fe e NO são registrados como referência. O algoritmo de LSBC avalia a proporção de absorvância obtidas nos pixels das referências, pois se há variação da concentração, a razão

entre eles deve ser constante. Finalmente, aplica-se esse modo de correção no espectro da mistura e o resultado é observado em vermelho na Figura 4, no qual o pico de absorvância de zinco aparece livre de interferentes. Este exemplo foi feito para HR CS FAAS, por isso os espectros aparecem como contínuos em relação ao tempo. Quando é aplicada HR CS GFAAS, há a possibilidade (mediante a prévia avaliação dos sinais obtidos) de isolar os sinais transientes em relação ao tempo, caso o analito e os interferentes absorvam em tempos distintos [27,56].

A Figura 5 exibe os elementos mais determinados por HR CS AAS na literatura, considerando apenas aqueles que desenvolvem métodos para otimização desta técnica, cujas referências utilizadas para essa avaliação encontram-se no Apêndice A. A quantidade de

Figura 5. Número de trabalhos publicados por HR CS AAS em relação ao elemento alvo. A designação “Outros” remetem aos elementos que possuem três artigos ou menos que os determinam: Au, B, Ba, Bi, In, Pd, Pt, Rb,Rh, Se, Sn,Sr, Te, e Ti.

matrizes que já foram analisadas é extensa, bem como os elementos estudados. Este fato é explicado pelas vantagens apresentadas por essa técnica, e pela facilidade de explorar elementos “pouco usuais” sem a necessidade de adquirir uma HDL para sua determinação. Não obstante, existem trabalhos que focaram o potencial instrumental de HR CS AAS e propostas de melhorias.

Heitmann et al. [57] exploraram a detecção provida pelo CCD como: (i) meio de aumentar a sensibilidade analítica, (ii) explorar diferentes sensibilidades com a mesma linha de detecção, e (iii) avaliar diferentes sensibilidades quando o analito apresenta outras linhas na mesma janela espectral. O átomo absorve uma quantidade quantizada de energia para que ocorra sua excitação, o que resultaria em uma linha fina de energia (no caso, comprimento de onda) correspondente a esta exata quantização. O que se observa, no entanto, é que este pico se alarga quando observados em um espectrômetro, devido a efeitos Doppler e Stark, e alargamento colisional [1,27]. HR CS AAS promove uma resolução suficiente para que este perfil de pico seja observado, no qual cada “ponto” que compõe o pico corresponde a pixel de detecção. Heitmann et al. propuseram, então, a avaliar a somatória dos pixels, começando pelo pixel central (PC), no qual é a linha analítica, e somando seus pixels adjacentes (denotados como $\pm n$ pixels) para promover maior sinal analítico. Como as asas do pico também correspondem à absorção do elemento, estes pixels adjacentes podem ser empregados como “linhas menos sensíveis”, e assim aumentar a faixa linear de determinação através de uma única linha analítica. Estes comportamentos foram observados para os elementos Ag, In, e Li. Os elementos V e Mn apresentam tripletos nas regiões de 318,5 e 279,8 nm, respectivamente, e estes foram avaliados como meio de obter curvas de calibração de diferentes sensibilidades para um analito em uma janela espectral [57].

Resano et al. [58] exploraram (i) a ideia aplicada por Heitmann et al. [57] em V e Mn de utilização de multipletos de Ni na região de 234,6 nm para diferentes sensibilidades; (ii) a viabilidade de aplicação de um padrão interno para diminuir o desvio padrão relativo (RSD)

em determinação de Ni e Ag em amostras sólidas (Co e Ni como padrões internos, respectivamente); e (iii) possibilidade de determinação simultânea de Co, Fe e Ni (352,5 nm); e Cd e Ni (228,9 nm). Katskov et al. [59] aplicaram um novo algoritmo de função de absorvância em relação ao analito, o qual aproxima o pico do átomo a um triângulo quando sua concentração é baixa e a um trapézio quando é alta. Este método foi testado para os elementos Ag, Cd, Cu, Fe, Mn, e Pb, que através de HR CS GFAAS com atomizador de forno de filtro, obtiveram linearidade entre concentrações de 0,15 e 625 $\mu\text{g L}^{-1}$. Finalmente, Huang et al. [60] propuseram a aplicação de mini tubos de carbono, com diâmetros entre 1 e 2 mm, dos quais o de 2 mm apresentaram melhores LDs para 51 elementos testados em comparação aos tubos de grafite convencionais.

Outra ferramenta que merece destaque é a possibilidade de introdução de amostras sólidas (SS) em GFAAS. Este artifício é de extremo interesse como método analítico, devido à (i) ausência ou simples preparo de amostra; (ii) não há diluição, o que aumentaria a probabilidade de detecção do analito; (iii) emprego de quantidades mínimas de amostra no sistema – geralmente, emprega-se menos de 1 μg por replicata, ao invés da necessidade de massas entre 100 e 1000 mg para preparos clássicos, como digestão ácida [61]. Apesar das vantagens tentadoras, existem duas limitações que dificultam sua aplicação difundida: (i) para que a determinação seja confiável, a amostra precisa ser extremamente homogênea; (ii) a dificuldade de obtenção de padrões sólidos para diminuir o efeito de matriz na determinação; e (iii) como não há preparo de amostra, a matriz é totalmente introduzida no sistema, fato que aumenta a possibilidade de interferências físicas, químicas, e principalmente espectrais [61].

Apesar da técnica HR CS AAS não garantir a homogeneidade da amostra, suas características permitem um maior controle sobre interferências espectrais. Neste quesito, vários artigos na literatura, que empregam o conceito de SS-HR CS GFAAS, realizaram determinações elementares de Ag [62–65], As [66,67], Au [68], Cd [67,69–74], Co [67,75,76], Cr [67,72,74,77–79], Cu [67], Fe [70,71,76,77,80], Hg [56,81–83], Mn [77], Mo

[77,84–86], Ni [67,76,77,80], P [87], Pb [76,88–96], Pd [97,98], Pt [98], Rh [98], Sb [86,99,100], Se [101], Ti [84], Tl [79,102], V [77,86], e Zn [103], em matrizes variadas; e inclusive duas revisões que tratam sobre o assunto [44,48]. Apesar da configuração de SS poder ser empregada para líquidos viscosos, aqui somente foram listados os trabalhos que empregaram amostragem direta de sólidos.

Como demonstrado pela correção LSBC, agora o espectroscopista dispõe de uma ferramenta valiosa na eliminação de interferências moleculares. No entanto, estas “interferências” podem ser observadas, e neste caso, outro conceito pode ser agregado às moléculas. Ao observar as bandas estruturadas da molécula NO na Figura 4, elas apresentam maiores intensidades quando a concentração de HNO_3 é maior. Logo, sua quantificação seria possível se, ao invés de tratá-la como interferente, considerá-la um analito. Quando este comportamento foi observado, deu-se o início da técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR CS MAS).

1.3. Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua

O livro de Welz et al. [27] aborda igualmente a técnica de HR CS MAS, pois sua “descoberta” foi concomitante ao desenvolvimento da técnica de HR CS AAS. Porém, eles disponibilizavam unicamente de um atomizador de chama na época, o que não permitia o estudo minucioso destas bandas. Esta técnica também possui revisões sobre seu desenvolvimento em conjunto com HR CS AAS [8,45,48,49], e duas dedicam-se exclusivamente sobre o tema [104,105]. Porém, o que a difere da avaliação atômica obtida pela alta resolução não é a instrumentação, mas sim à maior complexidade do espectro molecular e obtenção das moléculas.

A energia intrínseca aos átomos para avaliação de sua absorção é a energia eletrônica, a qual se refere à atração coulômbica que existe entre o núcleo (positivo) do átomo com seus elétrons. Ao absorver um fóton, cuja energia corresponde à sua energia de transição eletrônica, o elétron ocupa um orbital de maior energia (menor do que a energia de ionização), e atinge seu estado excitado (Figura 6). Há outros níveis mais energéticos que o átomo pode ocupar (se obedecer as regras de seleção), que geralmente são interpretadas em AAS como “linhas menos sensíveis”, porém todos os perfis são similares: um pico estreito e agudo [1].

Figura 6. Esquema de diferença entre a absorção de radiação de átomos e moléculas. E_0 representa o estado fundamental, enquanto E_1 o estado excitado (permitida a transição eletrônica), v simboliza o número quântico vibracional; e as linhas entre os níveis vibracionais correspondem aos níveis rotacionais.

As moléculas, por outro lado, possuem energias vibracionais e rotacionais, além da energia eletrônica, em que $E_{\text{elet}} > E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}}$ (Figura 6). Elas se diferem, em média, em duas

ordens de magnitude entre si. Para moléculas diatômicas, a energia eletrônica é próxima à dos átomos, ou seja, elas absorvem na mesma região do espectro eletromagnético. Como esta energia é dividida em níveis vibracionais, estes possuem diferenças próximo a 1 nm entre si, devido à diferença de magnitude entre E_{el} e E_{vib} . O mesmo é válido para os níveis rotacionais, que se diferem em dezenas de picômetros [105]. Este é um dos fatores decisivos para que as variações responsáveis por sua energia rotacional, cujo resultado é uma banda estruturada, que geralmente apresentam vários picos, relativos a estas transições, como pode ser observado pelas Figuras 4 e 6.

As transições eletrônicas moleculares possuem uma designação própria, que envolve as informações sobre a ordem energética do estado eletrônico, o spin total dos elétrons, o momento angular total dos elétrons em relação ao eixo molecular, e as propriedades de simetria da função de onda [27]. Em relação ao estado eletrônico, convencionalmente aplica-se a letra ‘X’ para o estado fundamental, e para os estados excitados subsequentes (em ordem crescente de energia), as letras ‘A’, ‘B’, ‘C’, etc. Os termos espectroscópicos para moléculas diatômicas possuem a forma geral: $^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}$, em que S representa o spin total; Λ é a projeção do momento angular orbital total no eixo internuclear (se $\Lambda = 1, 2, \dots$, emprega-se $\Sigma, \Pi, \dots$, respectivamente); g/u é aplicado a moléculas diatômicas homonucleares, caso haja (u) ou não (g) inversão de sinal da função de onda com respeito ao centro de inversão da molécula; e +/- se há ou não inversão da função de onda em relação ao reflexo de um plano longitudinal ao eixo molecular heteronuclear (+ se não há inversão e – se há) [27]. Logo, a transição eletrônica apresentada pela Figura 4 ($X^2\Pi \rightarrow B^2\Pi$), demonstra que o espectro obtido nessa região é proveniente da absorção molecular que ocorreu em uma transição eletrônica entre o estado fundamental e o segundo estado excitado (em ordem de energia), em seus orbitais Π com spin total igual a $\frac{1}{2}$. A flecha para o lado direito indica o processo de absorção

do estado fundamental ao estado excitado. Estes termos são empregados em HR CS MAS para elucidar qual é a transição eletrônica em que a determinação é realizada.

No caso de moléculas triatômicas (ou com maior número de átomos), a combinação dos orbitais atômicos que as compõem, que resulta em seu orbital molecular, permite maior número de transições possíveis. Assim, menores variações são esperadas, o que não seria detectado por HR CS MAS como bandas estruturadas, senão como bandas contínuas – análogas às observadas ao registrar um espectro de absorção molecular por um espectrofotômetro de UV-VIS.

Como para átomos, as temperaturas empregadas em HR CS MAS tampouco são suficientes para excitar termicamente as moléculas, portanto há maior probabilidade de que elas estejam em seu estado fundamental. A energia vibracional presente neste estado já começa a possuir alguns níveis mais energéticos ocupados, pois a energia térmica fornecida pelo atomizador é similar à energia vibracional. Logo, quase todos os níveis rotacionais estão provavelmente ocupados, visto que é a menor energia entre as três [27]. Com essa quantidade de níveis discretos ocupados, quando as moléculas encontram a radiação proveniente da lâmpada, sua excitação está atrelada às energias vibracionais e rotacionais [45]. Esta é a origem das bandas estruturadas apresentadas pelas moléculas diatômicas. Como nos átomos, diferentes moléculas possuem diferentes sensibilidades, porém como “regra geral”, esta divisão energética inerente das moléculas diminui sua sensibilidade em comparação aos átomos – enquanto para HR CS FAAS e GFAAS temos limites de detecção de mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente; em FMAS e GFMAS obtém-se g L^{-1} e mg L^{-1} (algumas poucas moléculas possuem sensibilidade de $\mu\text{g L}^{-1}$).

Após considerar a composição de sua estrutura eletrônica, o segundo passo é obter as moléculas. As temperaturas aplicadas pelos atomizadores em AAS são interessantes justamente por conseguir romper as ligações das moléculas e gerar átomos livres no estado fundamental para que possam ser determinados. Poucas moléculas diatômicas mantêm sua

ligação, e justamente em consequência desta propriedade conferiam, anteriormente, a classificação de interferentes a estas moléculas, apesar de sua possível aplicação para determinação ter sido proposta na década de 1970 [104]. Portanto, a quantidade de moléculas que podem ser determinadas é limitada pela temperatura do atomizador, no qual deve existir um equilíbrio de fornecer energia suficiente para vaporizá-las, porém sem que ocorra a quebra de suas ligações.

Um dos parâmetros avaliados neste item é a energia de dissociação das moléculas, que podem ser obtidas na literatura [106]. Presume-se que quanto maior é a força de ligação, maior será a probabilidade da molécula permanecer estável a altas temperaturas. Estima-se que para que a estabilidade seja garantida, moléculas cuja energia de dissociação seja maior do que 500 kJ mol^{-1} [105] devem ser empregadas, apesar de não ser uma necessidade. De fato, algumas moléculas determinadas por HR CS MAS possuem energias próximas a 350 kJ mol^{-1} . Apesar deste parâmetro possuir caráter mais indicativo do que absoluto, ele não pode ser menosprezado ao escolher uma molécula alvo para sua avaliação.

Concomitante à energia, estão os parâmetros de temperatura dos atomizadores. No caso de FMAS, pouco pode ser explorado devido à dificuldade de controlar a temperatura de uma chama [1,27]. Para contornar este problema, poderiam ser empregadas misturas diferentes de gases combustível e oxidante para atingir as condições necessárias. Contudo, a baixa sensibilidade inerente da técnica de HR CS FMAS justificaria esse estudo apenas como meio exploratório, o que reforçaria seu emprego apenas para amostras que dispõem de altas quantidades do elemento que formaria a molécula.

Por isso, a maioria dos estudos publicados em MAS emprega HR CS GFMS como meio de vaporização (como o interesse desta técnica é a formação de moléculas e não de átomos, definiu-se substituir o termo “atomização” por “vaporização”). Além de permitir o controle de todas as etapas de temperatura em que a amostra será submetida, a possibilidade de aplicação de modificadores químicos e melhor eliminação da matriz a torna uma técnica

atraente. Logo, torna-se possível avaliar, da mesma forma, moléculas cuja energia de dissociação não é relativamente alta com o controle da temperatura.

No momento em que se define a molécula alvo (estável às condições de MAS), o último ponto é a avaliação do espectro obtidos. Cada molécula possui um perfil próprio de absorção, devido aos seus estados de energia, o que resulta na necessidade de compreensão das bandas de cada molécula independentemente, ao contrário dos átomos que majoritariamente são registrados como picos [27].

O espectrômetro de alta resolução com fonte contínua foi inicialmente projetado para determinação atômica, logo seu sistema de correção é otimizado para fornecer uma linha base para um pico atômico, como explicado na Seção 1.2. As bandas estruturadas das moléculas diatômicas possuem larguras próximas às linhas atômicas, porém em uma faixa de comprimento de onda, o que seria um evento descontínuo. Ao estabelecer aleatoriamente pixels de referência para corrigir a variação de fundo contínuo, muitas vezes os picos das bandas são selecionados e espectros como os da Figura 7 são obtidos.

Os três espectros correspondem à mesma determinação, porém com sistema de correção de fundo distintos. O espectro vermelho da Figura 7 foi o primeiro obtido na detecção da molécula CS (monossulfeto de carbono), com o sistema de correção de fundo automático do espectrômetro. Claramente não foi estabelecida uma boa linha base, portanto o mesmo método de correção foi aplicado e obteve-se o espectro preto. Este, por outro lado, apresenta um melhor perfil, apesar de que em algumas regiões, inclusive no centro do espectro onde as medidas geralmente são feitas, estão abaixo da absorvância zero, a qual seria o ideal. O espectrômetro permite que o operador escolha pixels de referência, o que foi feito para o espectro em azul. Desse modo, obteve-se um perfil mais coerente para posterior determinação.

Figura 7. Espectro da molécula CS na região de 258 nm ($X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) obtido a partir de solução de tiourea. Os três espectros correspondem ao mesmo sinal, dos quais o vermelho e preto são correções automáticas do espectrômetro, enquanto o azul a correção foi estabelecida manualmente.

A razão oriunda da aplicação de detecção de moléculas por HR CS MAS é simples: a complexidade de se obter absorção atômica de não-metais. Estes elementos – como N, P, S, F, Cl, Br, I – absorvem em região de UV de vácuo [27,104,105]. Para confeccionar um equipamento de AAS capaz de determiná-los, seu custo não compensaria frente a outras técnicas que permitem sua detecção, como cromatografia de íons (IC). Portanto, a possibilidade de observar moléculas nas regiões de UV e visível, cuja composição contém um não-metal, permitiria sua quantificação. Até o momento, o termo “molécula” foi empregado; porém o objetivo de HR CS MAS é a determinação elementar, ou seja, o alvo é um dos átomos presentes na molécula, enquanto o outro é empregado para que ela possa ser gerada.

Por conseguinte, o maior número de estudos sobre HR CS MAS foca a determinação de não-metais, como ilustra a Figura 8.

Figura 8. Número de trabalhos publicados por HR CS MAS em relação ao elemento alvo. Os números entre parêntesis representam o número de publicações relativas a cada elemento.

Ao comparar as Figuras 5 e 8, é notória a diferença do número de publicações entre HR CS AAS e MAS, o que corrobora a maior complexidade de avaliação de moléculas diatômicas. Os estudos feitos com estes elementos e quais moléculas foram empregadas para sua determinação encontram-se no Apêndice B.

O único trabalho que aborda a detecção molecular de um metal é o de Aramendía et al. [107], o qual avalia a determinação de Al através da absorção da molécula AlF (227,477 nm). Seu objetivo foi utilizar este elemento como marcador de afogamento para fins forenses, através da avaliação da concentração de Al no sangue de cadáveres e na água em que o corpo foi encontrado. As amostras de sangue foram diretamente injetadas no sistema de HR CS GFMA; e uma solução de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ foi adicionada para gerar a molécula de AlF e auxiliar a

remoção da matriz de sangue da plataforma de grafite. A determinação desta molécula foi possível, com LD de $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Al, e houve indícios de uma correlação da concentração entre o Al encontrado no sangue e na água.

Destarte, a técnica HR CS MAS provê uma continuidade em suas aplicações e investigação de novas moléculas. Existem, todavia, informações valiosas das moléculas que nesta área não foi explorada: o deslocamento isotópico. Sua diferença de transição eletrônica, na qual contém estados vibracionais e rotacionais, podem promover distinção entre dois isótopos presentes em uma molécula. Este assunto é abordado na Seção 4.

1.4. Justificativa e objetivos

O desenvolvimento da técnica de HR CS GFMAS é crescente e contínuo. Apesar da razoável literatura que envolve seu desenvolvimento, há diversas matrizes que pouco foram exploradas, ou ainda não foram ainda abordadas. É importante ressaltar que novas moléculas podem ser exploradas, para avaliação de sua estabilidade e sensibilidade, o que complementaria o conhecimento desta área. Não obstante, as moléculas já pesquisadas possuem propriedades valiosas que podem ser utilizadas, como as transições vibracionais observadas como bandas estruturadas durante a aquisição do espectro, algo que os átomos não possuem. A necessidade de técnicas analíticas alternativas reforça a importância de seu estudo, como é o caso da análise direta de sólidos, que foi possível observar e eliminar interferências com o advento de HR CS AAS. Ao observar a natureza diatômica dos analitos por ela estudados, aumenta-se o grau de complexidade de interpretação dos dados, o que deve ser contornado através de uma sólida metodologia para que possa ser empregada por qualquer analista.

O intuito deste trabalho é obter novos métodos analíticos que utilizam HR CS GFMAS

como técnica de detecção de não-metals em diferentes matrizes, com a observação de três analitos: enxofre, bromo e cloro. Para atingir este objetivo, estudaram-se distintos preparos de amostra – suspensão, emulsão, extração com solventes, e análise direta de líquidos e sólidos. Por fim, um método pioneiro foi proposto: a detecção de isótopos através de HR CS GFMAS, e a aplicação de diluição isotópica como um novo meio de calibração para técnicas de AAS.

2. Bromo (PBB/PBDE)

2.1. Introdução

O bromo é um halogênio encontrado na natureza em diversas partes, como solo, biomassa, turfa, carvão – porém sua maior concentração se encontra em águas marinhas, lagos, e salmouras subterrâneas associadas ao petróleo [108]. É conhecido que este elemento está presente em animais como brometo, porém recentemente foi descoberto que este é um cofator para formação de ligações cruzadas de sulfinimina catalisada por peroxidase [109].

O composto 1,2-dibromoetano foi amplamente empregado, assim como o tetraetilchumbo, como aditivo em gasolina. Porém, as aplicações atuais de bromo encontram-se principalmente em retardantes de chama, fluidos de perfuração e pesticidas [110]. Todos apresentam uma grande preocupação com relação à saúde e ao impacto ambiental atribuídos à toxicidade de compostos bromados, principalmente os retardantes de chama bromados (RCB).

Os RCBs são substâncias utilizadas em plásticos, têxteis e circuitos eletrônicos e outros materiais inflamáveis que aumentam a resistência destes materiais ao fogo [111]. As bifenilas polibromadas (PBBs) e os éteres de difenila polibromada (PBDEs), cujas estruturas encontram-se na Figura 9, são os RCBs mais empregados. Geralmente eles são aditivos misturados às matrizes acima descritas e não são quimicamente ligados a elas, portanto podem ser separados por lixiviação para o meio ambiente [112]. A eles são atribuídos caráter cancerígeno; por isso, vários estudos abordam sua potencial contaminação, bioacumulação e toxicidade em animais [113–115]; e as consequências da exposição humana a esses compostos [116–119]. A diretiva europeia de restrição de uso de certas substâncias perigosas (RoHS) em equipamentos elétricos e eletrônicos 2002/95/EC restringe o uso de seis substâncias (chumbo, cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, PBB e PBDE) na fabricação de diversos tipos de equipamentos elétricos e eletrônicos, não apenas em todo o produto, mas em

Figura 9. Estrutura genérica de bifenilas polibromadas ($C_{12}H_{(10-x)}Br_x$) e éteres de difenila polibromada ($C_{12}H_{(10-x)}OBr_x$). Os valores de x estão compreendidos entre 1 e 10.

cada componente que o constitui. Ela estipula que a concentração máxima permitida de cada item é de 0,1 % m m⁻¹ (exceto o cádmio, cuja concentração máxima permitida é de 0,01 % m m⁻¹) do material homogêneo [120]. Logo, o desenvolvimento de métodos para a determinação de PBBs e PBDEs é interessante para que estes níveis sejam garantidos.

A norma internacional IEC 62321:2008 fornece os métodos de determinação destas substâncias controladas pela RoHS. No caso de PBB e PBDE, a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) é empregada. O preparo de amostra constitui em extrair os analitos da matriz através de um extrator Soxhlet, com o emprego de tolueno como solvente [121]. Portanto, métodos que permitam determinar ou estimar a concentração destes é interessante. Com foco na técnica de detecção, outras possibilidades de determinação de RCBs foram estudadas, principalmente baseadas em GC acopladas a MS com captura de elétrons de íon negativo (ECNI-MS) [122–125], MS de alta resolução com ionização por elétron (EI-HRMS) [126–128] e dissociação por captura de elétrons (ECD) [122,123]; e algumas baseadas em cromatografia líquida (LC) acopladas a MS sequencial com fotoionização à pressão atmosférica (APPI-MS/MS) [129–131] e MS com ionização por eletrospray (ESI-MS) [128,132]. Há testes preliminares que podem ser aplicados para determinar se as amostras poderiam estar dentro da diretiva RoHS. Logo, é possível estimar a

concentração de PBBs e PBDEs, e avaliar a necessidade ou não de empregar uma técnica mais robusta para sua determinação.

Os testes preliminares se baseiam na detecção de bromo, portanto HR CS MAS poderia ser empregada como técnica alternativa para sua análise. Sua aplicação para determinação de bromo foi iniciada por Huang et al. [133], que desenvolveram um método para a determinação de bromo através das moléculas AlBr e CaBr por HR CS GFMAS, em amostras de sal do Mar Morto e de Bromazepam. Na mesma linha, Pereira et al. [134] relataram um método para determinação de bromo em carvão por análise direta de sólidos via molécula de CaBr em 625,315 nm, com aplicação de Zr como modificador químico. Gunduz & Akman [135], por outro lado, optaram pelo monitoramento da molécula SrBr, em 651,058 nm, com modificador permanente de Zr, em amostras de vinho e fármaco.

Limburg & Einax [136] determinaram Br em três retardantes de chama (tetrabromobisfenol A, decabromodifenila e hexabromociclododecano) através de HR CS GFMAS via CaBr. Porém, seu estudo baseou-se na possibilidade de detecção destes compostos (solução em tolueno e diluição em isopropanol), no qual não foi avaliada sua aplicação em amostras. Por outro lado, Flórez & Resano [137] desenvolveram um método de amostragem direta de sólidos para quantificar bromo em amostras de plásticos (polietileno, polipropileno e acrilonitrila butadieno estireno), com aplicação de Ca como agente formador de molécula (CaBr: 625,315 nm) e Pd como modificador químico. Eles atingiram limite de detecção de 1,8 ng com RSDs entre 3 e 7 %.

Este trabalho visa o desenvolvimento de um método alternativo para estimar a concentração de PBBs e PBDEs nos materiais em foco através da determinação de bromo por HR CS GFMAS, presente na estrutura destas substâncias, através da molécula CaBr.

2.2. Procedimentos experimentais

2.2.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas por um espectrômetro de absorção molecular e atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo contrAA 700 (Analytik Jena), equipado com atomizadores de chama e forno de grafite aquecido transversalmente, dos quais o GF foi eleito para as análises. O sistema óptico consiste em uma lâmpada de arco-curto de Xe sob alta pressão (GLE) com operação em modo *hot-spot* a 300 W como fonte de radiação; um monocromador duplo com prisma para pré-dispersão da radiação e uma rede de difração echelle; e um arranjo linear de CCD com detector com 588 pixels, dos quais 200 são utilizados para fins analíticos. O instrumento também é equipado com ambos amostradores automáticos de líquidos e sólidos. Argônio de pureza 99,998 % (White Martins, Brasil) como gás de arraste e proteção. Esta configuração é a base para todos os experimentos realizados nas demais Seções.

O comprimento de onda empregado foi 625,315 nm, com avaliação do pixel central e seus adjacentes ($PC \pm 1$) e o programa de temperatura aplicado neste estudo encontra-se na Tabela 1.

Para avaliar a composição majoritária elementar de regiões distintas das amostras, foi empregado um microscópio eletrônico Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss AG, Alemanha) de varredura (SEM) equipado com um espectrômetro de SphinX 130 (IXRF Systems, EUA) de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS).

Tabela 1. Programa de temperatura empregado na determinação de bromo via molécula CaBr por HR CS GFMS, com adição de 100 µg de Ca, e de 5 µg Pd / 3 µg de Mg como modificador químico

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	90	10	20	2,0
Secagem	130	2	20	2,0
Pirólise	1200	100	30	2,0
Vaporização	2200	3000	6	0
Limpeza	2550	1000	4	2,0

2.2.2. Padrões, reagentes e amostras

Água deionizada ultra pura com resistividade 18,2 MΩ cm foi obtida por um sistema Milli-Q (Millipore, França), e foi utilizada para o preparo das amostras e padrões, bem como para a limpeza das vidrarias.

Uma solução padrão de Br de 1000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich, Alemanha) como NaBr foi empregado. Para gerar a molécula de CaBr, uma solução de 10 g L⁻¹ de Ca foi preparada a partir da dissolução de carbonato de cálcio (Merck, Alemanha) em meio de ácido nítrico 5 % v v⁻¹ (Merck).

Para avaliar o comportamento dos RCBs nos métodos propostos, foi empregado o composto decaBDE (decabromodifenil éter, Sigma-Aldrich), o qual corresponde ao PBDE cujo valor de x é igual a 10 (Fórmula molecular C₁₂OBr₁₀, Figura 9).

Dois métodos de preparo de amostra foram avaliados: digestão ácida e extração Soxhlet. Para a digestão ácida, ácido nítrico 65 % m m⁻¹ e peróxido de hidrogênio 30 % v v⁻¹ (Merck) foram utilizados, e para o estudo de precipitação, foram empregados nitrato de prata (Dinâmica, Brasil) e hidróxido de amônio 25 % m m⁻¹ (Cinética, Brasil). Para a extração

do tipo Soxhlet, os seguintes solventes foram avaliados: tolueno (FMAia, Brasil), etanol, hexano e acetato de etila (Merck). Os solventes apolares foram diluídos com isopropanol (Sigma-Aldrich) para injeção no equipamento.

Duas amostras de teclado de computador cedidos pelo Centro de Informática de Ribeirão Preto foram empregadas nesse estudo. Estas foram trituradas e/ou pulverizadas por um moinho criogênico MA 775 (Marconi, Brasil) com frequência de 10 Hz e três ciclos de moagem de duração de dois minutos, com tempo de espera de um minuto. A obtenção de materiais com data anterior a 2006, ano que a RoHS entrou em vigor, foi possível e é interessante para uma averiguação da concentração dos elementos tóxicos presentes.

2.2.3. Preparo de amostra

2.2.3.1. Digestão ácida

Foram empregados 9 mL de HNO_3 65 % m m⁻¹ e 1 mL de H_2O_2 30% v v⁻¹ para efetuar o procedimento de digestão ácida, com uma massa de amostra de aproximadamente 200 mg. Ao efetuar a digestão ácida, seria possível que houvesse perda do analito como HBr, portanto a digestão fechada por micro-ondas foi eleita para o procedimento. O programa de temperatura do sistema de micro-ondas Start D (Milestone, Itália) foi aquecimento de 15 minutos até 200 °C, com posterior permanência nesta temperatura por 15 minutos, ambas as etapas a 800 W.

Para garantir que não houvesse perdas de Br como HBr mesmo sob condições fechadas, um estudo foi feito com a adição de 50 mg de AgNO_3 , para que formasse o precipitado AgBr, e, com isso, garantiria sua total recuperação. Após a digestão, as amostras foram centrifugadas e, após lavagem do precipitado, este foi dissolvido com amônia concentrada para posterior análise.

2.2.3.2. Extração Soxhlet

As amostras foram colocadas em um filtro de papel poroso dentro de um sistema de extração Soxhlet. Para este trabalho, foi utilizada uma adaptação do método IEC 62321: aproximadamente 200 mg de amostra foram submetidos a esta extração com 100 mL de solvente (tolueno, etanol, hexano e acetato de etila) durante 2 horas de refluxo, com baixa exposição à luz. Posteriormente, o extrato foi submetido a um evaporador rotativo a 40 °C até o volume ser reduzido a cerca de 5 mL, o qual foi o volume final aferido para todas as amostras.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura com EDS

A Figura 10A apresenta a imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da interface entre um *chipset* e a placa de circuito impresso (PCB), utilizado como teste para obtenção de informações sobre componentes eletrônicos. Os espectros de EDS obtidos para sua caracterização encontram-se na Figura 10B, na qual os números dos espectros correspondem às regiões discriminadas na Figura 10A.

A PCB apresentou elementos como bário, níquel, estanho, silício, entre outros; porém também foram encontrados chumbo (região 1) e cromo (região 3), os quais são restritos pela RoHS, o que evidenciou a possível data de fabricação deste componente. Era esperado encontrar sinais para Br, o que não ocorreu. Por isso, algumas frações das amostras de teclado moídas foram avaliadas, e tampouco foram observadas evidências de PBBs e PBDEs.

Portanto, para posterior validação do método, um método de adição e recuperação foi proposto, caso não houvesse concentrações relevantes de PBBs e PBDEs para analisar.

Figura 10. (A) Imagem de SEM de um *chipset* e a PCB de placa de vídeo de computador com amplificação de 150 vezes. (B) Espectros de EDS obtidos das regiões 1, 2 e 3 apresentadas em (A). O espectro 2 possui uma ampliação da região entre 7,2 e 8,5 keV.

2.3.2. Otimização do programa de temperatura de HR CS GFMAS

A Figura 11 exibe a otimização da temperatura de pirólise e vaporização obtida para a determinação de bromo, com o registro de sinal da molécula CaBr. A ausência e aplicação de modificador químico também foi estudada.

Curiosamente, o perfil de pirólise e vaporização de ambas as condições foi similar. Por outro lado, apesar da similaridade, os valores absolutos da absorvância diferiram-se significativamente (aproximadamente cinco vezes mais intensa com a utilização do modificador químico de Pd/Mg), além de obter uma maior estabilidade e reprodutibilidade do padrão avaliado. As temperaturas empregadas no decorrer do estudo foram: 1200 °C para pirólise e 2200 °C para vaporização.

As figuras de mérito de ambas as condições foram determinadas (Tabela 2) com iguais faixas de concentração para comparação. É evidente que a aplicação do modificador químico

Figura 11. Curva de pirólise e atomização para 1 µg de Br via CaBr com 100 µg de Ca, e (-■-) 5 µg Pd / 3µg Mg como modificador químico, cuja escala é a apresentada à esquerda do gráfico; e sem modificador químico (-●-), com escala à direita. O comprimento de onda avaliado foi de 625,315 nm, com detecção dos três pixels centrais (PC ± 1). Para otimização da temperatura de pirólise, a temperatura de vaporização fixada foi 2200 °C; e para a vaporização, a pirólise foi fixada em 900°C.

auxiliou na estabilização da molécula CaBr, visto que o modificador químico Pd/Mg apresentou resultados positivos para todos os parâmetros avaliados na Tabela 2. O limite de detecção obtido (4,3 ng) possui sensibilidade similar aos relatados pelos outros trabalhos [133,134,137] que empregam o monitoramento pela molécula CaBr (entre 2 e 5,4 ng); e pelo trabalho de Gunduz & Akman [135], o qual atingiu LD de 3,0 ng para a molécula de SrBr. Limburg & Einax alcançaram um LD de 78 pg, valor comparado a alguns elementos determinados por GFAAS. Porém, a presente sensibilidade é suficiente para que níveis inferiores a 1000 mg kg⁻¹ de PBB e/ou PBDEs sejam registrados.

Tabela 2. Figuras de mérito obtidas para a determinação de Br por HR CS GFMS com a ausência ou presença de modificador de Pd/Mg. O bromo foi empregado como NaBr com a adição de 100 µg de cálcio

Parâmetro	Sem modificador	Modificador Pd/Mg
Faixa de massa de bromo (µg)	0,10 – 1,0	0,10 – 1,0
Coefficiente de determinação, R ²	0,9990	0,9997
Limite de detecção (ng)	12	4,3
Limite de quantificação (ng)	41	14
Desvio padrão relativo (%)	2 – 5	1 – 4

2.3.3. Determinação de Br via molécula CaBr por HR CS GFMS

Os RCBs são incorporados aos componentes plásticos de materiais eletroeletrônicos, portanto o foco foi exatamente na avaliação desses materiais presentes nas amostras de teclado. As duas amostras de teclado foram moídas, como descrito na Seção 2.2.2, em quatro principais componentes: teclas, corpo do teclado, silicone (abaixo das teclas) e PCB. Uma porção da amostra de teclas foi submetida aos métodos propostos, com adição de NaBr para posterior comparação.

Primeiramente, as amostras foram submetidas à uma digestão ácida com ácido nítrico e peróxido na tentativa de converter o bromo ligado às moléculas orgânicas em brometo. Porém, por se tratar de uma amostra plástica, essa digestão não foi completa, mesmo sob as condições extremas proporcionadas pelo digestor por micro-ondas. Na Tabela 3 encontram-se os valores da recuperação obtidos pelos métodos aplicados. Para a digestão ácida, foi observado que sua aplicação sem adição de AgNO₃ não gerou resultados positivos, os quais foram desconsiderados. Mesmo para a aplicação deste sal com posterior dissolução em amônia concentrada, o desvio padrão obtido foi muito alto (próximo a 55 %), o que não é

2. Bromo (PBB/PBDE): Resultados e discussão

desejado para uma quantificação. Logo, os métodos de digestão ácida não foram empregados para posterior comparação. Deve-se ressaltar que os valores obtidos para métodos estão de acordo com o valor adicionado de bromo, ou seja, não foi detectado bromo na amostra, o que posteriormente foi comprovado.

Tabela 3. Determinação de bromo em amostra de teclas submetida à digestão ácida (DA) com posterior dissolução em NH_4OH ou à extração Soxhlet (ES) com tolueno, com adição de bromo como NaBr. Intervalo de confiança de 95 % ($n = 3$)

Amostra	Conc _{determinada} (mg L^{-1})	Conc _{adicionada} (mg L^{-1})	Recuperação (%)
DA	$23,8 \pm 13,0$	20	62 – 180
ES	$40,8 \pm 9,3$	40	86 – 114
ES ^a	$34,8 \pm 4,7$	35	93 – 105

a. Adição de decaBDE.

Como o solvente extrator foi o tolueno, o qual é imiscível em soluções aquosas, foi utilizado isopropanol (diluição 1:1 com o tolueno) para facilitar a mistura do extrato com as soluções de cálcio e modificador de Pd/Mg. Observa-se que o valor de recuperação apresentado foi razoável, porém com desvio padrão relativamente alto (aproximadamente 23 %). Provavelmente essa variação ocorreu devido à uma provável incompatibilidade da solução de NaBr em tolueno, o que acarretaria em uma recuperação não quantitativa. Por isso, o mesmo método foi refeito com decaBDE, e este apresentou bons valores de recuperação, com baixo desvio padrão. Portanto, para avaliação dos outros solventes, a adição deste composto foi empregada.

A possibilidade do uso de solventes menos tóxicos é bem-vinda aos procedimentos de preparo de amostra. Infelizmente, o etanol (menos tóxico entre os solventes estudados) não conseguiu recuperar o decaBDE adicionado à amostra, provavelmente devido a sua

polaridade. Por isso, testou-se também acetato de etila e hexano como possíveis extratores, porém ambos não obtiveram êxito: acetato de etila tampouco apresentou sinais de CaBr durante as análises, e hexano, devido à alta volatilidade, apresentava desvios padrão maiores do que 70 %, o que dificilmente atestava seu poder de recuperação. Logo, o método selecionado foi a aplicação de extração Soxhlet com tolueno.

Das amostras selecionadas, apenas uma apresentou conteúdo de bromo em sua composição, e somente no PCB deste teclado. Neste, foi encontrada uma concentração de Br igual a $2780 \pm 38 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n = 3$), ou seja, apenas a concentração de bromo é superior ao permitido pela diretiva RoHS, o que desclassificaria a venda deste produto em solo europeu. O espectro obtido antes da diluição da amostra pode ser observado pela Figura 12. Nota-se que o pico assinalado em 625,315 nm foi o utilizado para as determinações por sua maior sensibilidade. Os picos observados em menores comprimentos de onda também correspondem à molécula CaBr, os quais poderiam ser empregados para fins analíticos (como soma dos sinais para obtenção de menores LDs ou escolha de outra linha menos sensível, caso a amostra possua alta concentração). Estas possibilidades estão descritas em outros trabalhos [27,137,138] e suas aplicações não foram abordadas no método proposto.

2.4. Conclusões parciais

Este método aplicou com sucesso o conceito de determinação de bromo através da técnica HR CS GFMS. Os resultados foram compatíveis aos encontrados na literatura, portanto poderia ser empregado como método alternativo aos propostos anteriormente. O método proposto por Limburg & Einax [136], similar a este método, conseguiu melhores valores de LD, apesar de não aplicá-lo em amostras. Porém, para a aplicação como teste

Figura 12. Espectro de absorção da molécula CaBr na região de 625,3 nm, obtido com a amostra de PCB de teclado de computador, submetida à extração Soxhlet com tolueno diluído em isopropanol. Foram adicionados 100 μg de Ca e modificador químico de Pd/Mg (5 μg e 3 μg , respectivamente).

preliminar, os valores obtidos estão satisfatórios, o que justificaria seu emprego como método alternativo aos estabelecidos pela diretiva RoHS.

3. Enxofre

O conteúdo de enxofre na crosta terrestre é de aproximadamente 0,05 %, o que o torna o 15º elemento mais abundante no planeta. Ele é essencial para plantas e animais, devido a sua participação nas cadeias de vários aminoácidos, coenzimas e vitaminas. Porém, suas espécies gasosas geralmente possuem alta toxicidade, como H_2S e SO_2 . O dióxido de enxofre, em particular, é emitido em grandes quantidades durante a combustão de combustível fóssil e carvão mineral, e contribuiu significativamente para a formação de chuvas ácidas. A redução do conteúdo de enxofre em diesel é um dos grandes projetos internacionais que visam a melhoria da qualidade do ar, com a diminuição do impacto ambiental causado pelo SO_2 [104].

3.1. Carvão mineral

3.1.1. Introdução

O método D4239 proposto pela ASTM detalha um procedimento padrão para determinar enxofre em carvão mineral. Este método submete o carvão a altas temperaturas (temperatura mínima de 1350 °C), o que gera óxidos de enxofre que são determinados por titulação ácido-base ou por espectroscopia de absorção no infravermelho [139].

Apesar de este método superar problemas, como a influência de diferentes espécies de enxofre, ele não é preciso para concentrações de enxofre menores do que 1 % m m⁻¹. Outro problema é transferir quantitativamente o SO_x produzido pela combustão do carvão e determinar sua concentração. Portanto, encontram-se diferentes métodos na literatura para a determinação de enxofre, como fluorescência de raio-X (XRF) [140], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com vaporização eletrotérmica (ETV) [141], e ICP-MS [142–144].

O carvão mineral é uma matriz complexa de difícil preparo. Um dos métodos de introdução desta amostra em GFAAS é a aplicação de suspensão. Miller-Ihli [145,146] estabeleceu a análise de suspensões de carvão para aplicação nesta técnica com resultados satisfatórios. Este método utiliza pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 50 mg), e seu preparo é fácil e rápido. Maia et al. [147,148] desenvolveram um método similar de suspensão para ETV-ICP-MS para determinação elementar, visto que este método apresenta as mesmas vantagens descritas anteriormente. Apesar de esta técnica permitir a determinação de enxofre, gera espécies ácidas que podem danificar o equipamento.

O enxofre não pode ser determinado diretamente por AAS, pois sua linha analítica principal se encontra em 180,671 nm, e outras linhas se encontram na mesma região, que corresponde à região de UV de vácuo. Esta não é acessível com equipamentos convencionais, pois requereria um sistema completamente selado com alto vácuo [27]. Desse modo, haveria garantia que outras espécies não absorveriam conjuntamente com o enxofre.

A aplicação da técnica de HR CS MAS para determinação de enxofre foi amplamente estudada, como pode ser observado no Apêndice B. Huang et al. [149] determinaram enxofre por HR CS MAS pela primeira vez através de atomização por chama de ar-acetileno. Este método gerou monossulfeto de carbono, o qual apresentou espectro de absorção molecular na região de 258 nm. Heitmann et al. [150] investigaram a vaporização eletrotérmica da molécula CS com aplicação de cálcio como modificador químico. Baumbach et al. [151] explorou outra molécula para a determinação de enxofre, SnS, que absorve em 271,578 nm. Outros trabalhos avaliaram a análise direta de vinho e plantas [152–154]. Baysal & Akman [155] determinaram enxofre em carvão através de HR CS FAAS. As amostras de carvão foram dissolvidas através de uma digestão assistida por micro-ondas, e as soluções padrão foram preparadas por ácido sulfúrico.

Resano & Flórez [138] avaliaram a aplicação de Pd, na forma de nanopartículas, como modificador químico para determinação direta de enxofre em diferentes tipos de amostras sólidas usando HR CS GFMAS, contornando problemas oriundos associados à digestão de amostras. Mior et al. [156] desenvolveram um método de determinação de enxofre em carvão por SS-HR CS MAS utilizando solução aquosa de L-cisteína como padrão.

Jim et al. [157] analisaram suspensão de carvão para quantificar o teor de enxofre em um espectrômetro de baixa resolução com detector de CCD e uma fonte contínua de radiação (lâmpada de deutério), com vaporizadores de plataforma e filtro de grafite. Os autores conseguiram um bom limite de detecção, comparado ao método da ASTM D4239.

O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de um método simples e confiável para a determinação de enxofre em carvão e cinzas através de suspensões, utilizando HR CS GFMAS como técnica analítica.

3.1.2. Procedimentos experimentais

3.1.2.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas com um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua contrAA 700 (Analytik Jena), cujas especificações se encontram na Seção 2.2.1. O comprimento de onda aplicado para a determinação foi 257,592 nm, correspondente à transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, e transição vibracional $0 \rightarrow 0$. A largura de banda por pixel foi de aproximadamente 1,5 pm, e a janela espectral, correspondente a 200 pixels de detecção, de 0,29 nm, com a linha analítica localizada no centro. Os valores de absorvância foram obtidos através de 3 pixels (pixel central e seus adjacentes mais próximos). A Tabela 4 exibe o programa de temperatura aplicado durante as análises.

Tabela 4. Programa de temperatura utilizado para a determinação de enxofre em suspensão de carvão e cinzas por HR CS GFMS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (L min⁻¹)
Secagem	90	3	20	2,0
Secagem	110	5	10	2,0
Pirólise	300	300	15	2,0
Vaporização	2500	3000	10	0
Limpeza	2700	500	4	2,0

3.1.2.2. Padrões, reagentes e amostras

Água com resistividade de 18,2 MΩ cm foi obtida por um sistema Milli-Q (Millipore) e esta foi aplicada para o preparo de soluções, diluições e limpeza dos materiais empregados.

Uma solução padrão estoque de enxofre com concentração de 1,00 g L⁻¹ foi preparada utilizando sulfato de amônio (Sigma-Aldrich). Ácido nítrico (Carlo Erba, Itália) foi bidestilado através de um sistema de destilação sub-ebulição (Marconi) e Triton X-100 (Merck) foram empregados para estabilizar a suspensão e melhorar a geração da molécula CS.

Dois materiais de referência certificados (CRM) da NIST, 1632b (*Trace elements in coal*) e 1633b (*Coal fly ash*), foram utilizados para atestar a viabilidade do método proposto.

3.1.2.3. Preparo de amostra

As suspensões foram preparadas com uma concentração de amostra de 1 mg mL⁻¹. As amostras (aproximadamente 50 mg) foram submetidas a uma solução de ácido nítrico 5 % v v⁻¹ até atingir um volume estabelecido (50 mL). Triton X-100 foi adicionado a uma concentração final de 0,04 % m v⁻¹ na mesma mistura. Prontamente era submetida ao

equipamento para posterior determinação de enxofre via molécula de CS. Para garantir maior homogeneidade da suspensão, esta era borbulhada com ar através de uma micropipeta.

3.1.3. Resultados e discussão

3.1.3.1. Espectros de absorção moleculares de CS

O enxofre apresenta absorção molecular relativamente forte através da molécula CS na região de 258 nm, observado na Figura 13, cujo máximo de absorção se encontra em 257,59 nm. Essa região é afetada por uma perda na linha de base, que se altera constantemente com sucessivas determinações, o que resulta em alta imprecisão das análises (RSD maiores de 15 %).

O sistema de correção automático do software do equipamento foi, então, substituído pelo sistema manual, no qual o operador seleciona quais pixels devem se fixar na linha base. Para garantir que o pico mais sensível sempre esteja inalterado, os pixels 95 e 113 (257,577 e 257,602 nm, respectivamente) foram escolhidos como pontos de referência. A diferença dos espectros pode ser observada na Figura 13, portanto este sistema de correção foi aplicado em todas as análises.

Nas condições descritas na Tabela 4 e com a correção descrita anteriormente, o máximo de absorção em relação ao tempo de integração do sinal foi obtido em aproximadamente 0,75 s. O sinal obtido através da área sob este pico apresentou desvios padrões razoáveis (RSD aproximadamente 4 %), porém a avaliação por altura resultou em melhores RSDs (menores que 2,5 %). Portanto, todas as medidas foram efetuadas por altura de pico.

Figura 13. Espectro de absorção da molécula CS com 0,60 µg de S em 257,592 nm. No espectro apresentado pela cor preta foi aplicado o sistema de correção automática, enquanto o espectro vermelho representa o mesmo espectro com a correção manual, fixando os pixels 95 (257,577 nm) e 113 (257,602 nm).

3.1.3.2. Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização

A otimização das temperaturas de pirólise e vaporização foi conduzida com uma solução padrão de sulfato de amônio (Figura 14). Como esperado, altas temperaturas de pirólise não podem ser utilizadas com ausência de modificador químico, porque ocorre perda de enxofre. Portanto, a temperatura de pirólise foi fixada a 300 °C, a menor temperatura permitida pelo equipamento. O mesmo comportamento foi observado para as amostras de carvão e cinza de carvão.

Figura 14. Curva de pirólise e vaporização para 1 µg de enxofre introduzido como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. O comprimento de onda utilizado foi 257,592 nm, com determinação por altura de pico. A temperatura de vaporização empregada para otimização da pirólise foi 2500 °C, e para o estudo da vaporização, a temperatura de pirólise foi 300 °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

3.1.3.3. Otimização da concentração de Triton X-100

Durante a otimização da concentração de Triton X-100 foi observado que o sinal obtido para a solução padrão de enxofre foi, aproximadamente, três vezes menor na ausência de Triton X-100. Portanto, o efeito da concentração de Triton X-100 foi avaliado com amostra de suspensão de carvão (NIST 1632b) através do sinal obtido pela molécula de CS. As condições empregadas foram: concentração da suspensão de 1 mg mL⁻¹ (massa de carvão) em solução de ácido nítrico 5 % v v⁻¹.

Independentemente da concentração de Triton X-100, a suspensão se mantinha estável por 4 minutos, com queda significativa (avaliada visualmente) após 20 minutos do seu preparo. Para garantir maior homogeneidade da suspensão, esta era novamente suspensa com ar, com o auxílio de uma micropipeta.

Triton X-100 é um surfactante e pode formar bolhas durante as etapas de secagem do programa de temperatura de GFAAS (Tabela 4). Este comportamento pode acarretar em dispersão da amostra pelas paredes do tubo de grafite e, conseqüentemente, problemas durante a etapa de vaporização. Portanto, as etapas de secagem foram acompanhadas e otimizadas para evitar que esse fato ocorra.

Além de estabilizar a suspensão, outra função do Triton X-100 era prover carbono para a geração da molécula CS. A faixa de concentração de Triton X-100 estudada foi entre 0 e 0,10 % m v⁻¹ (Figura 15). A absorvância obteve um pequeno aumento com concentrações acima de 0,02 % m v⁻¹. Acima de 0,06 % m v⁻¹, uma banda estruturada estreita e aguda antes do sinal da molécula CS estava presente. Esta banda não era regular como proveniente de molécula e seus máximos e mínimos apareciam aleatoriamente pelo espectro. Ela foi atribuída como fuligem residual na vaporização, porque estes sinais eram intensificados com o aumento da concentração de Triton X-100. Portanto, a concentração que promoveu o melhor sinal com ausência de interferência foi de 0,04 % m v⁻¹, a qual foi empregada nos ensaios posteriores.

3.1.3.4. Análise das amostras

As amostras foram submetidas às condições otimizadas, o que permitiu a comparação dos espectros da molécula CS obtidas com o padrão de sulfato de amônio com as amostras em suspensão. Ambos os espectros se comportaram similarmente, observados na Figura 16, o que indica um mecanismo similar de vaporização entre as duas espécies de enxofre.

Figura 15. Otimização da concentração de Triton X-100 em suspensão de amostra de carvão (NIST 1632b). A linha analítica foi de 257,592 nm e a absorvância foi medida pela altura de pixel central e seus adjacentes ($PC \pm 1$).

A Tabela 5 lista as figuras de mérito obtidas pelo método proposto. A técnica de GFAAS geralmente gera limites de detecção em nível de nanogramas. Porém, HR CS MAS apresenta valores altos de LD comparados aos obtidos para átomos, o que resulta em LD na faixa de microgramas.

Tabela 5. Figuras de mérito da determinação de enxofre em carvão e cinzas via molécula CS por HR CS MAS

Parâmetro	
Faixa de calibração linear (μg)	0,1 – 0,6
LD ($\% \text{ m m}^{-1}$)	0,01
LQ ($\% \text{ m m}^{-1}$)	0,05
RSD (%)	4 – 8

Figura 16. Absorvância resolvida no tempo medida no comprimento de onda de 257,592 nm. O espectro azul corresponde à uma solução padrão de 5 mg L⁻¹ de enxofre como (NH₄)₂SO₄, o preto representa a amostra de carvão, e o vermelho, cinzas. As condições do forno de grafite estão descritas na Tabela 4.

Como mencionado, as medidas de absorvância foram efetuadas por altura de pico primeiramente pelo melhor desvio-padrão relativo apresentado. A curva de calibração efetuada corroborou a escolha, pois com esta seleção o coeficiente de correlação linear (R) foi 0,995, enquanto a mesma curva com absorvância integrada (área), apresentou R de 0,85.

O limite de detecção deste método foi definido como três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco (aproximado de uma solução muito diluída de analito) dividido pela inclinação da reta (sensibilidade). O limite de quantificação foi determinado como dez vezes o desvio-padrão obtido para o LD, também dividido pela inclinação da reta. A precisão, avaliada como o RSD, obtida para cinco réplicas de uma amostra obteve uma média de 6 %, o que indica uma boa repetitividade do método.

O LD obtido foi de $0,01 \text{ \% m m}^{-1}$, o que representa uma melhora de aproximadamente duas ordens de grandeza comparado ao método ASTM D4239 (LD de $1 \text{ \% m m}^{-1}$); e obteve sensibilidade semelhante aos trabalhos de Baysal & Jim [155,157]. Mior et al. [156] obtiveram LD de aproximadamente $0,1 \text{ }\mu\text{g}$ de enxofre (diferença de aproximadamente 70 vezes) justificado pela análise direta, a qual analisa maior massa de amostra e não apresenta efeitos de diluição. Resano & Flórez [138] conseguiram a melhor sensibilidade de todos os trabalhos e em diversas matrizes (polietileno, aço, feno, ostra e coque de petróleo), combinando seis picos da banda estruturada da molécula de CS disponíveis na janela espectral, aplicando amostragem direta de sólidos.

A Tabela 6 exibe as concentrações de enxofre obtidas para as CRMs quando aplicado o método proposto. As amostras não apresentaram diferenças significativas com o valor certificado pelo teste t de Student, com intervalo de confiança de 95 %.

Tabela 6. Determinação de enxofre em suspensão de carvão e cinzas (CRMs) através da molécula de CS por HR CS GFMA. A incerteza é expressa como intervalo de confiança de 95 % ($n = 3$)

Material certificado	Concentração de enxofre ($\text{\% m m}^{-1}$)	
	Certificado	Experimental
NIST 1632b (carvão)	$1,89 \pm 0,06$	$1,84 \pm 0,11$
NIST 1633b (cinzas)	$0,2075 \pm 0,0011$	$0,195 \pm 0,029$

Não foram observadas interferências espectrais durante a determinação de enxofre, apesar da baixa temperatura de pirólise aplicada. Em ambas as amostras certificadas havia dois picos nos comprimentos de onda $257,509$ e $257,540 \text{ nm}$ (Figura 17), que correspondem a linhas do alumínio. Porém, a distância destes picos da linha analítica (aproximadamente $0,05$

Figura 17. Espectro de absorção da molécula CS na região de 257,5 nm, obtido com a amostra de carvão NIST 1632b, a qual foi submetida ao procedimento de suspensão desenvolvido, sob as condições de temperatura descritas na Tabela 4.

nm), bem como a correção de linha de base aplicada, permitiram que as determinações fossem executadas sem variação do sinal analítico.

3.1.4. Conclusões parciais

Os resultados apresentados estão de acordo com os materiais certificados, o que demonstra a confiabilidade do método para sua aplicação. A aplicação de suspensão como método de preparo de amostra apresentou vantagens na velocidade de seu preparo. O método apresentou melhor limite de detecção comparado ao método D4239 da ASTM.

3.2. Diesel

3.2.1. Introdução

O diesel é uma fração do petróleo de cadeias orgânicas com oito a dezoito carbonos, cuja grande aplicação é como combustível para diversos motores. Apesar de ser composta principalmente por hidrocarbonetos, heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais ocorrem como constituintes minoritários no diesel. Estes elementos geralmente estão presentes nas frações mais pesadas, devido ao ponto de ebulição das misturas obtidas, e sua concentração deve ser reduzida antes do diesel ser aplicado como combustível [158].

No caso do enxofre, a hidrodessulfurização catalítica é amplamente empregada para a redução dos teores deste elemento [159,160], porém diversos estudos aplicaram outros mecanismos de dessulfurização para atingir o mesmo objetivo [161,162].

O enxofre ocorre como tioéteres, dissulfetos, tióis, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos e dinaftotiofenos no petróleo (Figura 18); em petróleo bruto, a concentração de enxofre varia entre 0,4 e 10 % m m⁻¹ [158]. No início do século XXI, países desenvolvidos começaram a reforçar as leis que limitam a concentração deste elemento em combustíveis (máximo permitido 10 mg kg⁻¹) [163]. Com isso, outros países seguiram o mesmo exemplo e iniciaram programas para a diminuição da emissão de enxofre.

Os métodos ISO 20846 e 20884 descrevem a determinação de enxofre em combustíveis fósseis por fluorescência de ultravioleta (UVF) e fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), respectivamente. Um estudo comparou ambas as técnicas e mostrou que UVF era mais sensível e precisa, apesar de WDXRF conseguir detectar concentrações de 10 mg kg⁻¹ com uma lâmpada de raios-X de baixa potência [164].

Figura 18. Compostos com enxofre como heteroátomo presentes no petróleo.

Outros trabalhos empregaram técnicas espectrométricas diversas para realizar a determinação de enxofre em diesel, como ICP OES [165,166], ICP-MS com diluição isotópica (ID-ICP-MS) [167], GC com detecção por emissão atômica [168], cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) [169], e EDS [170,171]. Para efetuar essas análises, geralmente são aplicadas diluições com solventes ou emulsão para minimizar a viscosidade do diesel. Técnicas como UVF e WDXRF permitem uma análise direta da amostra, e alguns estudos descreveram outros procedimentos possíveis para análise direta de diesel [169,172].

A viabilidade da técnica HR CS MAS para determinação de enxofre em derivados do petróleo foi avaliada [175]. A vaporização por chama não foi satisfatória, por isso realizaram o desenvolvimento do método HR CS GFMA, que foi satisfatório para o propósito. A

aplicação de modificadores químicos de paládio e magnésio promoveu uma vaporização estável da molécula CS. A preparação de amostra consistiu em simplesmente diluir os derivados de petróleo em xileno, e por isso os modificadores químicos empregados eram compostos orgânicos: acetilacetato de paládio (II) e acetilacetato de magnésio.

Como mencionado na Seção 3.1.1, a aplicação de nanopartículas de paládio (PdNPs), combinadas com modificador permanente de rutênio, estabilizaram o enxofre durante análise direta de sólidos HR CS MAS. Por isso, sua aplicação pode ser vantajosa para outros tipos de matrizes.

Neste estudo, a aplicação de PdNPs como modificador químico foi avaliada para a determinação de enxofre em diesel via molécula de CS. As amostras foram preparadas como emulsões para favorecer a miscibilidade da solução de PdNPs com as amostras de diesel. Estas também foram injetadas diretamente para abaixar o limite de detecção do método.

3.2.2. Procedimentos experimentais

3.2.2.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas com um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua contraAA 700 (Analytik Jena), cujas especificações encontram-se na Seção 2.2.1. A análise direta de diesel (ADD) foi realizada através de um sistema manual de inserção de amostras sólidas, no qual o diesel foi pesado diretamente em uma plataforma de grafite. A Tabela 7 exibe os parâmetros instrumentais usados durante a determinação de enxofre via molécula de CS em diesel.

O diâmetro das PdNPs foi estimado pelo diâmetro hidrodinâmico (DH) com a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), utilizando um Zetasizer 3000 HSA (Malvern

Tabela 7. Parâmetros utilizados para determinar enxofre via molécula de CS por HR CS MAS

Comprimento de onda (nm)	258,056
Número de pixels para detecção	3 (PC $\pm$ 1)
Volume de amostra injetada durante análise (μ L)	20
Massa de amostra inserida em ADD (mg)	3 – 5

Programa de temperatura

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (L min⁻¹)
Secagem	90	2, 20 ^a	20, 10 ^a	2,0
Secagem	110, 130 ^a	2, 20 ^a	15, 10 ^a	2,0
Pirólise ^a	200	50	20	0,1
Pirólise	500	100	15, 35 ^a	2,0
Vaporização	2400, 2500 ^a	3000	5	0
Limpeza	2600	1000	5	2,0

a. Parâmetros para análise direta de diesel

Instruments, Reino Unido). Um laser de He-Ne operado a 10 mW foi aplicado como fonte de radiação em comprimento de onda de 633 nm com ângulo de espalhamento de 90°. Para verificar o diâmetro das PdPNs, foram utilizados um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) JEOL 100 CX II (JEOL Ltd, Japão). Um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss AG) equipado com EDS SphinX 130 (IXRF Systems) avaliou a composição das PdNPs na superfície da plataforma de grafite após a vaporização.

3.2.2.2. Padrões, reagentes e amostras

Água deionizada ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (Millipore) foi usada para o preparo das soluções, diluições e limpeza das vidrarias. Todos os reagentes empregados possuem pureza de grau analítico ou maior.

As soluções padrão de enxofre foram preparadas pela dissolução de sulfato de sódio, tioureia e 2-mercaptoetanol (Sigma-Aldrich).

Ácido nítrico 65 % m m⁻¹, etanol, n-propanol, n-butanol (Merck), Triton X-100 (Acros Organics, EUA) e Triton X-114 (Sigma-Aldrich) foram empregados para o preparo das emulsões.

Uma solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de rutênio (Sigma-Aldrich) foi empregada como modificador químico. Cloreto de paládio (II) (Sigma-Aldrich), solução padrão de 10 g L⁻¹ de Pd (Merck), e polivinilpirrolidona (PVP; Sigma-Aldrich) foram utilizados para a síntese das PdNPs.

Duas amostras de diesel fornecidas pela Petrobras S.A. foram empregadas para checar a exatidão do método. A concentração de enxofre foi determinada pelo método ASTM D 5453:2012 e foram certificadas com 434 ± 10 mg kg⁻¹ (D-1) e 1227 ± 25 mg kg⁻¹ (D-2).

Cinco amostras de diesel foram coletadas em postos de combustível nas cidades de Ribeirão Preto e Cravinhos, SP, Brasil. Elas possuíam limites diferentes de concentração de enxofre: S10 (máximo de 10 mg kg⁻¹ de enxofre, uma amostra), S500 (uma amostra) e S1800 (três amostras).

3.2.2.3. Síntese das nanopartículas de paládio

Dois diferentes procedimentos foram avaliados para a síntese das PdNPs. O primeiro foi descrito por Resano & Flórez [138]: 11 mL de uma solução padrão de Pd(NO₃)₂ (10 g L⁻¹ Pd) foram misturados com 20 mL de uma solução etanólica (20 % v v⁻¹) de PVP

2,11 g L⁻¹ durante 3 h, com agitação e refluxo. A solução final consistia de uma suspensão coloidal preta, a qual foi centrifugada por 10 minutos a 4000 rpm. As PdNPs sintetizadas por esse procedimento serão denotadas como Pd(NO₃)₂NPs.

Para efeitos de comparação, um método adaptado de Teranishi & Miyake [176] foi aplicado para obtenção de PdNPs. Neste caso, 25 mL de uma solução de PdCl₂ (1 g L⁻¹ Pd) foram misturados a 4 mL de etanol 99,9 % v v⁻¹, no qual havia 70 mg de PVP. Esta mistura foi refluxada por 3 h sem agitação. A solução final apresentava coloração marrom, sem aspecto coloidal ou presença de suspensão. Analogamente ao anterior, estas PdNPs serão denotadas como PdCl₂NPs.

3.2.2.4. Emulsões com surfactantes e álcoois

A estabilidade das emulsões preparadas com surfactantes (Triton X-100 e Triton X-114) ou álcoois (etanol, n-propanol, isopropanol ou n-butanol) foi comparada por dois parâmetros: tempo de estabilidade e maior razão entre os volumes de amostra/solução possíveis. Para o preparo das emulsões com surfactantes, um volume entre 0,5 e 4,0 mL de diesel foram misturados com uma solução de surfactante (2 % m v⁻¹, com volumes entre 2,0 e 10,0 mL, e volume total final de 15 mL) acidificada com HNO₃ (0,2 % v v⁻¹).

Para emulsões preparadas com álcoois, 100 a 500 µL de diesel foram adicionados e soluções aquosas dos álcoois acima citados, com concentrações entre 20 e 50 % v v⁻¹. O volume final das emulsões obtidas foi 6 mL.

3.2.3. Resultados e discussão

3.2.3.1. Otimização das emulsões

Para avaliar a estabilidade, as emulsões foram agitadas manualmente e em banho ultrassônico no início. Todas as combinações apresentaram aspecto semelhante, independentemente do método de agitação. Portanto, a agitação manual foi escolhida pela praticidade e conveniência.

A mistura entre diesel e solução de Triton X-100 não era estável – o maior tempo de estabilidade obtido (no qual as fases começaram a se separar) foi de 15 minutos. A solução de Triton X-114 obteve uma emulsão que foi estável por horas. A condição ótima foi obtida com 1 mL de diesel e 5 mL da solução 2 % m v^{-1} de Triton X-114, aferidos a 15 mL, na qual a emulsão permaneceu homogênea com aspecto leitoso por, no mínimo, 8 horas. Apesar da alta estabilidade, essa mistura não gerou um espectro satisfatório durante a análise.

A matriz da amostra contém alto teor de compostos orgânicos, e em um ambiente livre de oxigênio (dentro do forno de grafite), a matéria orgânica é reduzida a carvão, com formação de fuligem. Esta espalha a radiação e resultou em um espectro anômalo. Foi avaliado o emprego de uma etapa de pré-pirólise com injeção de ar comprimido a baixa temperatura (300 °C) no programa de temperatura. Dessa forma, era esperado que o material orgânico seria primeiramente oxidado para que assim diminuísse sua influência no espectro final, porém esse comportamento não foi observado. Portanto, as emulsões com surfactantes não demonstraram aplicação satisfatória para o método proposto.

Houve uma tentativa de aplicar microemulsões (emulsões termodinamicamente estáveis) alcóolicas como preparo de amostra. Porém, seria necessária uma razão muito baixa entre os volumes de diesel/solução, o que resultaria em um aumento do limite de detecção do

método. Portanto, a tentativa de obtenção de microemulsões foi abortada, e o emprego de emulsões alcóolicas foi avaliado.

A miscibilidade entre álcoois de cadeia carbônica pequena, água e diesel foi crucial para a busca de uma emulsão estável. As cadeias carbônicas dos álcoois testados são bem menores do que as dos surfactantes; assim, foi necessário aplicar menores volumes de diesel. O n-butanol apresenta a menor miscibilidade com água entre os álcoois estudados, 80 g L⁻¹ a 25 °C [106], por isso ele não formou uma emulsão estável. Mesmo com concentração menores do que as propostas (5 % v v⁻¹ de n-butanol) e com a aplicação de outros álcoois como “co-emulsificadores”, a mistura ficou estável por no máximo 5 minutos.

As emulsões de etanol, n-propanol e isopropanol se comportaram similarmente em todos os aspectos: tempo de estabilidade, volume de amostra e concentração de álcool. Apesar da quantidade de amostra estudada ser relativamente baixa (de 100 a 500 µL), as emulsões se mantiveram homogêneas por minutos (maiores volumes de diesel) a horas (pequenas quantidades). Os melhores resultados foram 100 µL de diesel misturados com 6 mL de solução alcóolica 50 % v v⁻¹ – essas soluções permaneceram estáveis por 4 h. Etanol foi escolhido para continuar os estudos por sua menor toxicidade.

3.2.3.2. Caracterização das nanopartículas de paládio

As sínteses apresentadas na Seção 3.2.2.3 são relativamente simples e reprodutíveis. Neste estudo, as sínteses das PdNPs geraram soluções de aspecto e propriedades similares, o que reforça a viabilidade de sua aplicação.

Apesar da aparência geral das soluções ser de importante avaliação, é necessário caracterizar as PdNPs para obter informações, como o diâmetro e morfologia das partículas. A Figura 19 contém as imagens de TEM dos materiais obtidos das sínteses.

Figura 19. Imagens obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão (magnificação de 200 000 vezes) de: (A) PdNPs de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; (B) e (C) PdNPs sintetizadas a partir de PdCl_2 ; e (D) curvas de distribuição de tamanho de partícula em número para ambos PdNPs por DLS com polidispersividade de 0,335 para $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e 0,074 para PdCl_2 .

O diâmetro das nanopartículas de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 19A) foi de aproximadamente 20 nm, em concordância com outro trabalho [138], porém seu formato não foi regular como o esperado. No entanto, elas foram aplicadas durante as análises para avaliar seu comportamento.

As partículas de PdCl_2 (Figuras 19B e C) apresentaram diâmetros grandes, aproximadamente 130 nm, e possuíam formato esférico. Provavelmente essas partículas tendem a se agregar durante o preparo de amostra para o TEM, durante a secagem, o que

gerou estruturas amorfas de dimensões maiores de 1 μm . Este fato não permitiu uma melhor aquisição de imagens destas PdNPs.

A curva de distribuição por número (Figura 19D) medida por DLS apresentou uma visão diferente das soluções das PdNPs. Esta técnica permite a estimativa do diâmetro hidrodinâmico das NPs em solução, eliminando a necessidade de uma etapa de secagem. Ou seja, é possível avaliar diretamente o modificador químico do modo em que ele é introduzido no forno de grafite. Os DHs obtidos pelo DLS apresentados na Figura 19D foram maiores do que os observados pelo TEM. Este comportamento era esperado, porque o DH considera a difusão das partículas dentro de um fluido, incluindo o PVP que estabiliza as PdNPs por ligação ou atração.

Os resultados apresentados por TEM e DLS para as $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ NPs diferem-se significativamente. Apesar de sua pequena dimensão, elas provavelmente tendem a se agregar com o PVP em solução, com aumento de sua estabilidade. A sombra que está atrás das PdNPs na Figura 19A é provavelmente um resquício orgânico proveniente do PVP, pois esta deve ter sido queimada durante a focalização do feixe de elétrons. A alta polidispersividade apresentada por estas NPs (0,335) demonstram que os aglomerados tampouco são uniformes. Por outro lado, as PdCl_2 NPs apresentaram menor diferença entre TEM e DLS e baixa polidispersividade, i.e., elas ficaram mais homogêneas. Sua aplicação será discutida na Seção 3.2.3.3.

As informações anteriores demonstram que as nanopartículas existem dentro das soluções aplicadas como modificador químico. Porém, elas foram submetidas a várias mudanças de temperatura durante as análises, o que modificou seu formato. Resano & Flórez [138] observaram as plataformas de grafite contendo PdNPs e solução de paládio após pirólise de 600°C. Os autores mostraram que as PdNPs mantiveram seu formato nesta temperatura, enquanto a solução de Pd formou uma camada fina na superfície da plataforma. Esse fato

evidencia uma maior área superficial adquirida pela aplicação de PdNPs. A Figura 20 exibe as imagens de SEM obtidas para a plataforma de grafite após esta passar pelo programa de temperatura completo descrito na Tabela 7 com $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{NPs}$.

A Figura 20A evidencia que mesmo PdNPs estáveis tendem a formar aglomerados após serem submetidas às temperaturas de vaporização e limpeza (acima de 2400 °C). Porém, é possível verificar que nanoesferas (Figura 20B) com diâmetros de aproximadamente 180 nm

Figura 20. Imagens obtidas por SEM de: (A) plataforma de grafite com aproximadamente 70 μg de Pd como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{NP}$ (magnificação de 2000×) após programa de temperatura descrita na Tabela 7; e (B) aglomerado de PdNPs (magnificação de 50 000×). Os espectros de EDS das regiões 1, 2 e 3 de (A) estão representados em (C).

ainda persistem em algumas regiões da plataforma. O mecanismo de aglutinação das NPs, que possuem aproximadamente 20 nm (Figura 20A), não foi estudado. Os espectros de EDS (Figura 20C) de três regiões da plataforma de grafite corroboraram a migração das PdNPs para a formação de aglomerados, uma vez que a região mais escura (grafite) não apresenta sinal de paládio.

Após a caracterização, a aplicação das PdNPs como modificador químico foi testada para a determinação de enxofre em diesel como emulsão e como ADD.

3.2.3.3. Utilização de diferentes modificadores químicos para a determinação de enxofre

É imprescindível avaliar como o enxofre (como molécula CS) se comporta no diesel, em sua forma natural. Portanto, a amostra de diesel S500 foi selecionada, pois, teoricamente, ela possuía uma concentração intermediária das amostras selecionadas para esse trabalho. O comportamento desta amostra frente aos modificadores químicos pode ser observado pelas curvas de pirólise e vaporização (Figura 21).

Como esperado, a ausência de modificadores resultou em um sinal pouco intenso correspondente à absorvância de CS. Além disso, não foi obtido sinal de CS em temperatura de pirólise igual a 500 °C. Dentre os modificadores químicos, a solução de Pd apresentou o melhor sinal, apesar de não estabilizar a temperatura de pirólise a temperaturas acima de 500 °C. Porém, os sinais anteriores a esta temperatura eram pouco reprodutíveis, provavelmente devido a uma remoção incompleta da matriz altamente orgânica.

Para as PdNPs (incluindo a mistura com rutênio), um sinal intenso foi registrado em temperaturas baixas de pirólise (começo em 300 °C), seguido de uma queda até aproximadamente 600 °C – após essa temperatura, o sinal se manteve constante. A perda de carbono, necessária para a formação da molécula, pode ser a responsável por essa diminuição.

Figura 21. Curvas de pirólise e vaporização da molécula CS em 20 µL de emulsão alcóolica de diesel S500: (■) ausência de modificador químico; (●) 10 µg de Pd como solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; (▲) 30µg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{NPs}$; (▼) 10µg de PdCl_2NPs ; e (◆) 5 µg de Ru como solução de RuCl_3 e 15µg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{NPs}$. Os parâmetros instrumentais utilizados para a otimização estão descritos na Tabela 7. A temperatura de vaporização empregada durante a otimização da pirólise foi de 2500 °C, e a temperatura de pirólise na otimização da vaporização, 300 °C.

Apesar das $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{NPs}$ combinadas com solução de Ru estabilizaram bem a molécula CS durante a pirólise, ambas as PdNPs apresentaram melhores resultados. As $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{NPs}$ promoveram sinais mais intensos do que as PdCl_2NPs em quase todas as temperaturas. Sua menor dimensão implicou em uma maior área superficial, o que favoreceu a ligação do enxofre com o paládio. Entretanto, PdCl_2NPs geraram sinais mais intensos em temperaturas mais baixas de pirólise, um indicativo de que o mecanismo de ligação de enxofre com as PdNPs depende tanto da temperatura como do diâmetro da partícula.

A temperatura ótima de vaporização estava próxima 2500 °C para ambas PdNPs, sendo que a absorvância integrada das PdCl₂NPs foi maior do que a das Pd(NO₃)₂NPs. Não foram detectadas interferências espectrais durante a vaporização, portanto não foi necessário aplicar altas temperaturas de pirólise. Durante a otimização da pirólise, as PdNPs se comportaram similarmente entre 500 (temperatura escolhida para a realização das análises) e 600 °C com temperatura de vaporização de 2500 °C. Porém, as PdCl₂NPs apresentaram um sinal ligeiramente melhor, por isso esta foi selecionada como modificador químico.

3.2.3.4. Avaliação de Na₂SO₄, tioureia e 2-mercaptoetanol como padrão de enxofre

Mesmo no caso de AAS, na qual é necessário um átomo livre para que ocorra sua determinação, o processo de atomização pode levar a diferentes mecanismos e, conseqüentemente, diferentes perfis de picos, dependendo de como o analito está na solução (ligado a outro átomo ou não, estado de oxidação, espécie orgânica ou inorgânica) [1]. Em MAS há um equilíbrio de interação entre os dois átomos que constituem a molécula (neste caso, enxofre e carbono), incluindo as interações listadas para AAS. Este comportamento foi relatado [138] através do espectro de absorvância resolvido no tempo quando moléculas CS foram vaporizadas em amostras sólidas. Porém, a área abaixo dos picos estavam de acordo com as concentrações de enxofre promovidas pelo padrão, o que corrobora a estabilização promovida pelas PdNPs.

Sulfatos (e outras espécies inorgânicas de enxofre) geralmente são empregadas como padrões, visto que são estáveis em soluções aquosas. Há trabalhos nos quais a tioureia utilizada como padrão orgânico de enxofre com bons resultados [156,173,174]. Além deles, 2-mercaptoetanol foi igualmente testado como potencial padrão de enxofre para aplicação em HR CS MAS. Pelo fato do diesel ser uma mistura de hidrocarbonetos, o enxofre está preferencialmente como um composto orgânico do que em suas espécies inorgânicas.

Portanto, é crucial avaliar o perfil dos picos obtidos tanto dos padrões como das amostras (Figura 22).

Figura 22. (A) Perfis dos picos dos espectros de absorvância resolvidos no tempo e (B) espectros de absorvância resolvidos em comprimento de onda da molécula CS de diferentes fontes de enxofre, medidos a 258,056 nm ($PC \pm 1$). Os três padrões (aproximadamente 1 μ g de enxofre) e duas amostras foram submetidos às condições descritas na Tabela 7. Todos os padrões e amostras foram preparados como emulsões alcoólicas, e 10 μ g de $PdCl_2NPs$ foram usados como modificador químico.

Sob as condições descritas na Figura 22, os três padrões testados obtiveram comportamento praticamente similar em relação ao tempo e comprimento de onda. Estes perfis evidenciam a efeito de estabilização das PdNPs sobre o enxofre em solução, independentemente de sua espécie. Neste caso, a tioureia foi escolhida por apresentar o menor RSD, menor do que 3 %.

O perfil do pico da amostra de diesel S500 foi comparado aos dos padrões e a da amostra de referência D-2, porque a amostra S500 possui menor concentração de enxofre do que as demais. Altas temperaturas de vaporização refletem em uma rápida conversão do analito para a fase gasosa (início a aproximadamente 0,5 segundos neste caso). Como havia menor quantidade de enxofre na amostra S500, o pico retornou à linha de base antes que os demais (Figura 22A). Os espectros de absorvância resolvidos em comprimento de onda do diesel S500, D-2 e tioureia apresentaram o mesmo perfil, retratado pela Figura 22B, o que justifica a aplicação da tioureia como padrão de enxofre para a determinação de enxofre. A Figura 23 apresenta o espectro tridimensional obtido pela tioureia.

Figura 23. Espectro de absorção da molécula CS na região de 258 nm, obtido com solução de tioureia (0,5 μg de S), submetida às condições descritas pelo método de emulsão alcoólica.

3.2.3.5. Análise das amostras

3.2.3.5.1. Método de emulsão alcoólica

Após todas as etapas de otimização descritas anteriormente, os parâmetros da curva de calibração (figuras de mérito) foram obtidos sob as condições descritas na Tabela 7, com tioureia como padrão e PdCl₂NPs como modificador químico (Tabela 8). Os parâmetros de ADD serão discutidos posteriormente. A aplicação de maior número de pixels para detecção também foi comparada, com o objetivo de melhorar a sensibilidade do método de emulsão alcoólica (MEA). A soma de 3 e 5 pixels de detecção foi avaliado, porém sua diferença não foi significativa. Esse efeito é observado porque os picos da banda estruturada de CS são relativamente estreitos nessa região do espectro eletromagnético. Como as otimizações foram realizadas com 3 pixels, este foi eleito como método de detecção.

Tabela 8. Figuras de mérito do MEA e da ADD com avaliação do sinal da molécula CS determinada pela soma de 3 pixels ($PC \pm 1$). Os LD e LQ apresentados fora do parêntesis foram calculados por, respectivamente, três e dez vezes o desvio padrão do branco ($n = 10$) dividido pela inclinação da curva de calibração. Os LD e LQ dos métodos estão dentro do parêntesis, considerando a diluição da amostra (aproximadamente 50 vezes para MEA) e massa de amostra (aproximadamente 3 mg para ADD)

Parâmetro	MEA	ADD
Faixa linear dinâmica	8 – 65 mg kg ⁻¹	25 – 600 ng
Coefficiente de determinação, R ²	0,9972	0,9969
RSD (%)	1 – 5	5 – 15
LD	2,4 mg kg ⁻¹ (0,12 g kg ⁻¹)	7,2 ng (3 mg kg ⁻¹)
LQ	8,0 mg kg ⁻¹ (0,40 g kg ⁻¹)	24 ng (9 mg kg ⁻¹)

Duas amostras de referência (D-1 e D-2) foram empregadas para avaliar a exatidão do MEA (Tabela 9). Os resultados do método estão de acordo com os valores de referência, com uma diferença de 2,0 e 4,5 % do D-1 e D-2, respectivamente. O teste t de Student com intervalo de confiança de 95 % foi conduzido para ambas as amostras, as quais não diferiram significativamente, confirmando a exatidão do método.

Tabela 9. Comparação entre a concentração de enxofre das amostras de referência determinadas pelo MEA e pelo método ASTM D 54353:2012 (certificado). As concentrações são expressas com média $\pm$ desvio padrão ($n = 3$)

Amostra	Concentração de enxofre (mg kg^{-1})	
	Certificado	Experimental
D-1	434 ± 10	443 ± 38
D-2	1227 ± 25	1282 ± 72

O método desenvolvido foi usado para determinar a concentração de enxofre em cinco amostras de diesel descritas na Seção 3.2.2.2. O nome da amostra corresponde à concentração máxima de enxofre (em mg kg^{-1}) que deveria estar presente em cada uma delas. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

Não foi possível determinar a concentração de enxofre do diesel S10 com MEA, porque sua concentração máxima está abaixo do LD (Tabela 8). A pré-concentração da amostra dentro do forno de grafite foi aplicada com o intuito de contornar esse problema. Porém, seria necessárias aproximadamente 12 injeções de amostras para obter uma única replicata, o que seria inviável analiticamente. A amostra S1800 C obteve a maior concentração de enxofre entre todas as amostras analisadas, superior a 15 % do limite permitido, o que implica falta de controle ou inspeção do posto de combustível. As outras

Tabela 10. Determinação de enxofre como CS em 258,056 nm ($PC \pm 1$) em amostras de diesel por MEA. Incertezas são expressas com intervalo de confiança de 95 % ($n = 3$). A recuperação de enxofre é expressa como porcentagem de recuperação de massa de enxofre adicionada na amostra (tioureia) com posterior determinação

Amostra	Concentração de enxofre (mg kg^{-1})
S10	< LD
S500	465 ± 56
S1800 A	642 ± 31
S1800 B	508 ± 14
S1800 C	2120 ± 62

Amostra	Massa de enxofre adicionada (μg)	Recuperação (%)
S500	70	86 – 97

amostras de diesel S1800 estavam dentro do limite estabelecido, assim como a amostra de diesel S500. Esta foi utilizada para efetuar um teste de adição e recuperação de analito (tioureia), cujo resultado se encontra na Tabela 10. A recuperação foi satisfatória, o que reforça a aplicação do MEA para a determinação de enxofre em diesel para concentrações acima de 400 mg kg^{-1} .

3.2.3.5.2. Análise direta de diesel

O limite de quantificação obtido pelo MEA não foi suficiente para medir uma concentração de 10 mg kg^{-1} de enxofre em diesel. Portanto, um método alternativo foi proposto para sua determinação: análise direta de diesel. A injeção direta de solventes diferentes de água em GFAAS não é incomum. Porém, mesmo se um amostrador automático é aplicado para minimizar erros, solventes com alta viscosidade (como diesel) não possuem manipulação fácil, o que acarreta em falta de reprodutibilidade.

Além disso, dependendo da composição do solvente orgânico, o emprego de modificadores químicos é complicado. Geralmente, um modificador químico orgânico ou o método *dilute-and-shoot* é empregado: o primeiro é muito mais caro comparado a modificadores aquosos e o segundo consiste em diluir a amostra em outro solvente, justamente o que deve ser evitado.

Por esses motivos, a injeção direta do diesel foi feita com a configuração de amostragem direta de sólidos do HR CS GFMAAS – a amostra é pesada diretamente em uma plataforma de grafite, a qual é posteriormente inserida no tubo de grafite. Um método similar foi desenvolvido para a determinação simultânea de Cr e Fe em petróleo por HR CS GFAAS [172].

Durante o primeiro teste, o programa de temperatura aplicado para MEA não foi compatível para ADD. Isto ocorre porque a matriz gera muitas cinzas, o que interfere diretamente na análise. Portanto, para eliminar parte dos hidrocarbonetos, algumas modificações foram necessárias, como a inclusão de uma etapa de pré-pirólise (200 °C) com baixo fluxo de argônio (Tabela 8).

A otimização da temperatura de pirólise (Figura 21) apresentou uma queda no sinal brusca de CS entre as temperaturas de 300 e 400 °C. Por isso, foi escolhida a temperatura de 200 °C para evitar perda de enxofre. A fuligem gerada nessa etapa auxiliou a escolha da temperatura, bem como sua rampa de aquecimento e tempo de permanência.

A utilização de ar comprimido ao invés de argônio melhorou a remoção da matéria orgânica, porém diminui o sinal de absorvância da molécula CS. Provavelmente houve formação de espécies SO_x na etapa de pirólise, o que acarretaria em erros por perda de analito. Um fluxo baixo de argônio (0,1 L min⁻¹) manteve a temperatura dentro do forno de grafite e permitiu maior eliminação de cinzas.

Na Figura 24 é observada a otimização das temperaturas de pirólise e vaporização, com a aplicação de PdCl₂NPs e emulsão alcoólica de D-1, a qual foi avaliada com o sistema de injeção direta. O modificador químico foi adicionado na plataforma de grafite antes de cada análise, com posterior secagem através das duas primeiras etapas do programa de temperatura. O sinal de absorvância integrada foi normalizada pela massa de amostra adicionada, em mg. A temperatura de pirólise encontrada foi a mesma encontrada para MEA, porém a temperatura de vaporização foi melhor a 2500 °C. Ao contrário do que ocorreu em MEA, a solução de Pd não promoveu estabilização da molécula CS – obteve-se RSDs maiores de 20 % em todos os pontos. Portanto, em ADD é evidenciada a necessidade de aplicação de PdNPs para análise.

Figura 24. Curva de pirólise e vaporização para a molécula de CS de emulsão alcoólica de D-1, com massas entre 3 e 5 mg, e 10 µg de PdCl₂NPs. As condições aplicadas estão descritas na Tabela 7, com os parâmetros designados para ADD. A temperatura de vaporização empregada durante a otimização de pirólise foi 2500 °C, e a temperatura de pirólise durante a otimização da vaporização, 400 °C.

Após o procedimento de otimização, as figuras de mérito foram determinadas com tioureia como padrão (Tabela 8). A curva de calibração durante ADD empregou massa de enxofre ao invés de concentração. O LD e LQ de ADD diferiram em duas ordens de magnitude, comparados aos obtidos por MEA, e essa análise seria indicada para quantificar a concentração de diesel S10. A injeção manual da amostra, assim como a geração de cinzas pelas amostras, justificam o aumento do RSD desse método.

A análise direta leva aproximadamente o triplo do tempo, comparada ao MEA, pois foi necessário secar o modificador antes das análises e a amostra é pesada. Foi observado que para massas maiores do que 600 ng de enxofre (equivalente a aproximadamente 250 mg kg⁻¹ para uma massa entre 2 e 3 mg de diesel) houve perda da linearidade da curva, o que seria uma limitação para ADD.

Para a exatidão do método seria necessária uma concentração de enxofre próxima à amostra de diesel S10. Primeiramente, a injeção de uma massa pequena de diesel D-1 (menor do que 1 mg) para possibilitar uma quantificação. Porém, essa massa mostrou-se desvantajosa, pois a volatilidade do diesel dificultava sua estabilização nestas condições. Portanto, com o intuito de facilitar a injeção, a amostra D-1 foi diluída com etanol e água (similar ao procedimento de MEA) para atingir a massa necessária para validação. A facilidade de evaporar ambos os solventes a baixas temperaturas deixaria apenas o diesel para análise. Os resultados para ADD encontram-se na Tabela 11.

A concentração de D-1 estava de acordo com seu valor certificado, presente na Tabela 9. Apesar disso, o desvio padrão do diesel S10 foi relativamente alto (aproximadamente 20 %), porque sua concentração estava muito próxima ao LQ. Porém, a determinação de sua concentração de enxofre foi possível, o que viabilizou a aplicação de ADD. O tempo de vida da plataforma de grafite foi de aproximadamente 250 ciclos de aquecimento, o tubo de grafite não se rompeu durante as análises de diesel para avaliar sua durabilidade.

Tabela 11. Determinação de enxofre como molécula CS em 258,056 nm ($PC \pm 1$) em amostras de diesel por ADD com $PdCl_2NPs$ como modificador químico. As incertezas são expressas como intervalo de confiança de 95 % ($n = 5$)

Amostra	Modificador químico	Concentração de enxofre ($mg\ kg^{-1}$)
S10	$PdCl_2NP$	$10,2 \pm 2,4$
	Solução de Pd	< LOD
D-1	$PdCl_2NP$	455 ± 48
	Solução de Pd	442 ± 326

Apesar da aplicação de uma mistura de diesel, etanol e água, foi evidente que o emprego de solução de Pd como modificador químico resultou uma discrepância ao observado em MEA. A secagem do modificador químico antes da injeção de amostra provavelmente promoveu uma interação diferente entre o modificador e a amostra. Uma revisão de Ortner et al. [177] discutiu vários mecanismos de atuação de modificadores químicos em GFAAS, porém não há estudos que avaliam como o enxofre (ou monossulfeto de carbono) liga-se ao paládio, ou PdNPs, como modificador químico.

Compostos sulfurados podem envenenar catalisadores a base de paládio. Um estudo teórico foi realizado para compreender como seria a interação entre os átomos de Pd e S [178], e os cálculos revelaram que o enxofre coordena preferencialmente com três átomos de paládio, todos ligados entre si (pirâmide trigonal). Esta configuração ocorreria com mais facilidade em uma nanopartícula – a NP é mais ordenada do que uma solução de Pd injetada na superfície de grafite, pois a maior área superficial das PdNPs aumentaria o número de possibilidades de ligação. As PdNPs podem exibir propriedades físicas que são diferentes daquelas apresentadas pela deposição amorfa de uma solução de íons Pd [179]. Este feito explicaria a melhor estabilidade da molécula alvo a altas temperaturas na presença de PdNPs. Akman et al. [180] determinaram cobre por GFAAS com paládio coloidal como modificador

químico, e demonstraram que a interação entre o analito e o modificador era forte. Esse fato levava a um processo de adsorção/dessorção repetitivo, o que auxiliava a permanência do analito no volume de absorção por maiores tempos. Os autores também observaram um aumento de aproximadamente 50 % na absorvância integrada por esse método.

3.2.4. Conclusões parciais

Apesar deste estudo empregar PdCl_2NPs como modificador químico, ambas PdNPs avaliadas apresentaram bons resultados: elas favoreceram uma alta estabilização do enxofre na plataforma de grafite, inclusive a altas temperaturas. A solução de paládio obteve êxito em MEA (de fato, poderia ser utilizada como modificador), porém sua aplicação em ADD não foi satisfatória, o que justificou o uso de PdNPs para exercer essa função. Não foram observadas interferências espectrais nos métodos, bem como efeitos de memória. Para evitar perdas de carbono (necessário para gerar CS) e analito, não foi utilizada temperatura alta de pirólise (máximo de 500 °C).

O método de emulsão alcoólica evitou o uso de solventes orgânicos potencialmente tóxicos. Seu preparo é simples, rápido e não agressivo ao meio ambiente (apenas aplica água e etanol). Os altos limites de detecção e quantificação apresentados pelo MEA foram contornados com análise direta de diesel. A possibilidade de injetar diretamente a amostra aumentou a sensibilidade do método, apesar de possuir um limite superior de concentração de enxofre em diesel de, aproximadamente, 250 mg kg⁻¹. Esta metodologia atingiu sensibilidade suficiente para analisar amostras de diesel com ultra baixo teor de enxofre (< 10 mg kg⁻¹). Portanto, a combinação de PdNPs com MEA e ADD, somada à aplicação da técnica HR CS GFMA, constituiu um método confiável de determinação de enxofre em diesel.

4. Análises isotópicas

4.1. Cloro

4.1.1. Introdução

Apesar da sua toxicidade, o cloro é empregado amplamente como uma commodity industrial. Ele é utilizado em muitas áreas diferentes, como a produção de solventes clorados e outros reagentes, purificação de água, produção de plásticos, e indústria de papel e celulose [181]. Por isso, o controle do conteúdo deste elemento é necessário em nível traço em uma grande variedade de amostras [182–189].

Além de controlar o conteúdo elementar, a investigação da composição isotópica de cloro é interessante em situações diferentes, como, por exemplo, controlar a fonte ou o destino de diferentes espécies de Cl no ambiente, em fluidos biológicos, ou ajudar na elucidação de processos geoquímicos [190]. O conteúdo isotópico de cloro pode ser avaliado em variadas amostras por técnicas baseadas em MS, como razões isotópicas (IR-MS) [191], ionização térmica (TIMS) [192,193], ablação a laser multi-coletor MS com plasma indutivamente acoplado (LA-MC-ICP-MS) [194], IC-MC-ICP-MS [195], GC-MS [196], e cromatografia líquida de alta eficiência em MS/MS (HPLC-MS/MS) [197]. Todas se apoiam na alta sensibilidade e seletividade proporcionada pela espectrometria de massas, a qual geralmente requiere preparo de amostra minucioso para evitar interferências de matriz [198].

Algumas alternativas interessantes, que merecem destaque, apareceram na literatura recentemente. Por exemplo, a técnica de espectrometria molecular isotópica com ablação a laser (LAMIS), desenvolvida por Russo et al. [199,200], explorou o conceito de deslocamento de comprimento de onda promovido por isótopos em moléculas diatômicas. Esta técnica pode

ser considerada como a “evolução” da espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), mas ao invés de observar espectros de emissão de espécies elementares, as quais apresentam variações isotópicas muito pequenas, seu objetivo é avaliar e quantificar deslocamentos isotópicos em moléculas diatômicas, nas quais um dos átomos é o analito alvo. Estes deslocamentos são significativamente maiores do que seus homólogos atômicos [199], o que permite a determinação de isótopos de boro [199,201,202], carbono [199,203], hidrogênio [199,204], oxigênio [199] e estrôncio [205], sem a necessidade de preparo de amostra extenso ou ambiente de vácuo.

Em teoria, não apenas a emissão, mas também a absorção pode ser utilizada para obter informação isotópica. Quando o objetivo é monitorar absorção atômica, HR CS AAS oferece vantagens significativas comparada à instrumentação clássica de fonte de linhas [27], como abordado na Seção 1.2.

Há apenas um estudo que conseguiu extrair informação isotópica com HR CS AAS [206]. Neste trabalho pioneiro, Wiltse et al. utilizaram uma chama como atomizador e tentaram aproveitar a grande diferença de massa (relativa) existente entre os dois isótopos de boro, ^{10}B e ^{11}B , para determinar a razão deles em amostras de aço. Os autores encontraram uma linha atômica menos sensível (próximo a 208,9 nm) que apresenta maior deslocamento isotópico do que a linha mais sensível (249,8 nm): 208,95898 nm para ^{10}B e 208,95650 nm para ^{11}B . Esta diferença é ainda pequena (2,48 pm) para observá-las totalmente resolvidas com um instrumento de HR CS FAAS. Porém, o perfil de absorção se deslocava em função da razão isotópica do boro – quanto maior a porcentagem de ^{10}B , maior era o comprimento de onda em que o máximo do pico se encontrava. Logo, teoricamente seria possível determinar a composição isotópica de boro. Não obstante, como o deslocamento isotópico do boro é pequeno, foi necessário corrigir possíveis instabilidades do monocromador para garantir a precisão e exatidão do método, que foi alcançado através de dois padrões internos (Fe e Ni)

que foram monitorados simultaneamente. Este método foi satisfatório para distinguir diferentes concentrações de ^{10}B (com 5 % de variação) em amostras de aço.

Este tópico explora essa ideia: a avaliação da absorção de uma molécula diatômica como uma nova possibilidade de adquirir dados isotópicos por HR CS GFMS. Para investigar este novo conceito, o cloro foi selecionado como analito, devido a sua relevância discutida anteriormente. Alumínio foi escolhido como par para criar a molécula AlCl , a qual será o alvo do monitoramento de HR CS GFMS, com o objetivo de produzir transições isotópicas que podem ser espectralmente resolvidas.

4.1.2. Procedimentos experimentais

4.1.2.1. Instrumentação

Todas as medidas de AlCl foram efetuadas com um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua contraAA 700 (Analytik Jena), descrito na Seção 2.2.1. Neste trabalho, apenas líquidos foram introduzidos no forno de grafite. Os parâmetros instrumentais de HR CS GFMS empregados neste estudo encontram-se na Tabela 12.

Posteriormente, um ICP-MS NexION 300X (Perkin-Elmer, EUA) foi usado para validar os resultados obtidos para as amostras de água por HR CS GFMS, cujos parâmetros estão descritos na Tabela 13.

Tabela 12. Parâmetros instrumentais usados para determinar Cl via AlCl por HR CS GFMAS

Transição eletrônica	$X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$			
Comprimentos de onda (nm)	262,238 (Al ³⁵ Cl)			
	262,222 (Al ³⁷ Cl)			
Número de pixels somados por linha	3 (4,65 pm)			
Átomo auxiliar / Modificador químico	Al (10 μg) / Pd (20 μg)			
Volume de amostra (μL)	10			
<i>Programa de temperatura</i>				
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (L min⁻¹)
Secagem	90	3	20	2,0
Secagem	110	5	20	2,0
Pirólise	500	300	25	2,0
Vaporização	2200	1500	5	0
Limpeza	2500	500	4	2,0

4.1.2.2 Padrões, reagentes e amostras

Dois materiais de referência certificados (CRM) de água para composição isotópica de Cl foram utilizados neste trabalho: NIST SRM 975a *Isotopic Standard for Chlorine* (porcentagem do átomo ³⁵Cl: 75,774 ± 0,028 %; porcentagem do átomo ³⁷Cl: 24,226 ± 0,028 %; razão de abundância absoluta ³⁵Cl/³⁷Cl: 3,1279 ± 0,0047) e IRMM AE642 *³⁷Cl in water* (conteúdo de ³⁷Cl: 4,375 ± 0,026 10⁻⁶ mol g⁻¹; razão de abundância absoluta ³⁵Cl/³⁷Cl: 0,01914 ± 0,00048). Uma solução padrão estoque de cloro 1000 mg L⁻¹ (Merck) também foi empregada. Em todos esses materiais, Cl estava presente como NaCl.

Tabela 13. Parâmetros instrumentais usados para determinação de Cl por ICP-MS

Parâmetro	
Potência de RF (W)	1600
Fluxo de Ar no plasma (L min ⁻¹)	18
Fluxo de Ar no nebulizador (L min ⁻¹)	1,0
Fluxo de Ar como gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,2
Modo de leitura	<i>peak hopping</i>
Parâmetro de rejeição, RP _q	0,25
Tempo de residência (ms)	150
Varreduras por leitura	1
Leituras por replicata	20
Replicatas	10
Isótopo monitorado	³⁵ Cl

Outras soluções de cloro foram preparadas com diclofenaco sódico (sal de sódio de ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]benzeno acético, Fluka, Suíça), KCl, NH₄Cl e HCl (Merck). Água de alta pureza (Trace Select Ultra, concentração de Cl abaixo de 1 µg kg⁻¹, Fluka, Suíça) foi usada para preparar todas as soluções. Uma solução padrão estoque de paládio 10 g L⁻¹ (Merck) foi diluída a 2 g L⁻¹ e esta solução foi aplicada como modificador químico. Solução padrão de alumínio de 1000 mg L⁻¹ (Merck) foi utilizada para gerar a molécula AlCl. Uma solução de cálcio 10 g L⁻¹ foi preparada pela dissolução de CaCO₃ (Merck) em solução de HNO₃ 5 % v v⁻¹ (Merck) para estudo de interferência. Todos os reagentes possuem pureza de grau analítico ou maior.

Cinco amostras de água mineral comercial foram obtidas no comércio local da cidade de Zaragoza (Espanha) para aplicação do método proposto.

4.1.2.3. Análise das amostras

As amostras foram diretamente analisadas por HR CS GFMS, utilizando os parâmetros instrumentais descritos na Tabela 12. Ambas as curvas de calibração, calibração externa preparada com cinco padrões de Cl em um intervalo de 1 – 10 mg L⁻¹ e diluição isotópica (com adição de uma solução 1,09 mmol L⁻¹ de Cl, com razão isotópica molar ³⁵Cl/³⁷Cl de 0,509), foram usadas para quantificação.

As amostras de água mineral foram analisadas por ICP-MS com o intuito de posterior comparação com o método de HR CS GFMS. Os parâmetros do ICP-MS estão na Tabela 13. Neste caso, as amostras foram diluídas com água ultra pura e a curva de calibração foi construída com cinco padrões de Cl entre 100 e 1000 µg L⁻¹. Em todos os casos, três diferentes alíquotas de amostra foram analisadas.

4.1.3. Resultados e discussão

4.1.3.1. Monitoramento do cloro por HR CS GFMS

4.1.3.1.1. Monitoramento isotópico teórico e experimental de cloro

Ao contrário do que ocorre com outros não-metais, como flúor, fósforo e enxofre, o número de artigos que investigam a determinação de Cl em HR CS GFMS é baixo, considerando a importância deste elemento [49], o que provavelmente indica que sua quantificação não deve ser trivial. Até agora, apenas três trabalhos descrevem o uso desta técnica para determinar Cl. Os dois primeiros selecionaram a molécula AlCl para atingir seu objetivo [150,184], enquanto a mais recente optou por SrCl [189]. Neste trabalho, foi selecionada a molécula AlCl não apenas pela força de ligação entre os átomos (energia de

dissociação da ligação $\text{AlCl} = 511 \text{ kJ mol}^{-1}$) e sensibilidade apresentadas, mas também pelo fato do alumínio ser um elemento monoisotópico. Portanto, o potencial deslocamento isotópico deve ocorrer apenas devido aos átomos de cloro. Além disso, os deslocamentos isotópicos observados para essa molécula são suficientemente grandes para serem avaliadas por HR CS GFMAS, como será abordado em seguida.

O deslocamento isotópico teórico pode ser calculado através da equação disponível no livro clássico de Herzberg [207], observada pela Equação 1, na qual Δv é o deslocamento isotópico em cm^{-1} , v é o número quântico vibracional, ω_e é a frequência harmônica, $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são a primeira e segunda constantes de anarmonicidade, respectivamente; e $\rho = \sqrt{\mu/\mu^i}$, na qual μ é a massa reduzida da molécula e i corresponde ao isótopo mais pesado. O número de linhas nos termos denotam os níveis eletrônicos (uma linha para o nível de maior energia, duas linhas para o nível de menor energia) envolvidos na transição eletrônica.

$$\begin{aligned} \Delta v = (1 - \rho) \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right] - (1 - \rho^2) \left[\omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ + (1 - \rho^3) \left[\omega'_e y'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 - \omega''_e y''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right] \quad (1) \end{aligned}$$

A única diferença da Equação 1 com a apresentada por Russo et al. [199] é que para a molécula AlCl foi necessária a adição de um terceiro termo. Em teoria, o número de termos é infinito, mas geralmente apenas dois são necessários para prever o comportamento isotópico. Porém, as transição avaliadas neste trabalho (transições vibracionais em diferentes níveis eletrônicos) não eram previstas com apenas por dois termos, portanto a necessidade de incorporar o terceiro. Com isso, houve uma concordância excelente entre os deslocamentos teóricos e experimentais, com uma correlação R^2 de 0,99987 entre eles.

A Tabela 14 mostra esta comparação. O deslocamento isotópico da transição vibracional do comprimento de onda 261,418 nm ($0 \rightarrow 0$) não pôde ser observada, pois seu deslocamento é menor do que a resolução provida pelo instrumento (cada pixel avalia 1,47 pm nesta região do espectro). Para as demais transições, a diferença entre os valores experimentais e teóricos esteve sempre abaixo de 2 %.

É importante salientar que o deslocamento isotópico é inversamente proporcional à sensibilidade da transição. Provavelmente isso se deve ao fato de que maiores deslocamentos correm em maiores níveis vibracionais, os quais devem conter menor população de elétrons, mesmo sob as temperaturas relativamente altas de um forno de grafite.

Tabela 14. Deslocamentos isotópicos teóricos e experimentais encontrados para as cabeças de banda analíticas da molécula AlCl (transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) por HR CS GFMS para diferentes transições vibracionais (v' , v''). O deslocamento isotópico foi calculado pela Equação 1 e convertido em comprimento de onda para avaliar sua correlação com os dados experimentais. A sensibilidade relativa foi comparada com a linha mais sensível (261,418 nm a, quando dois picos eram observados, os sinais de $Al^{35}Cl$ e $Al^{37}Cl$ foram somados

λ^a (nm)	λ_{exp} (nm)	v', v''	$\Delta\lambda_{calc}$ (pm)	$\Delta\lambda_{exp}$ (pm)	Sensibilidade relativa (%)
261,44	261,418	0,0	1,37	N.A.	100
261,70	261,695	1,1	4,86	4,8	62
261,82	261,819	2,2	9,61	9,6	30
262,24	262,238	3,3	16,0	15,6	26
262,70	262,697	4,4	24,2	24,3	16
263,22	263,216	5,5	34,8	35,3	7,4
263,81	263,807	6,6	48,0	48,1	3,2
264,49	264,490	7,7	64,3	64,5	1,1

a. Valores obtidos de Pearse & Gaydon [55].

Para obter uma melhor avaliação do potencial dessas transições para análise isotópica, uma série de espectros 2D (absorvância vs. comprimento de onda) foram adquiridos com uma solução de Cl com razão isotópica molar 35/37 próxima a um (exceto para a Figura 25B, que será discutida abaixo). Os espectros estão na Figura 25.

Como discutido anteriormente, a Figura 25A mostra que para o comprimento de onda 261,418 nm, apenas uma banda larga pode ser detectada, portanto os sinais dos isótopos não estão resolvidos. Esta transição é geralmente selecionada para realizar análise elementar de cloro [150,184].

A próxima transição em termos de sensibilidade, localizada em 261,695 nm, tampouco apresentou dois picos distintos. Porém, foi observado que o máximo do pico deslocou-se em função da composição isotópica, situação similar ao observado por Wiltse et al. [206], ao monitorar as linhas atômicas dos isótopos de boro. A Figura 25B compara o sinal obtido de uma amostra enriquecida em ^{37}Cl com outra de composição natural de Cl, rica em ^{35}Cl .

A transição seguinte, 261,819 nm (Figura 25C), exibe dois picos diferentes, o da esquerda corresponde ao Al^{37}Cl e o da direita ao Al^{35}Cl , apesar de não estarem totalmente resolvidos. A sobreposição das bandas afetaria diretamente à razão isotópica obtida, com um erro relativo grande. Os picos foram atribuídos aos isótopos com aplicação de uma solução de composição isotópica diferente, para posterior comparação com os espectros presentes na Figura 25.

A transição de 261,238 nm (Figura 25D) apresenta uma situação mais interessante. Os picos, apesar de não estarem totalmente resolvidos, não aparentaram sobrepor-se o suficiente para influenciar a razão obtida significativamente, visto que a razão de ambos os picos estão próximos de um. Este espectro elucidou pela primeira vez a possibilidade de realizar análise isotópica por HR CS MAS com boa resolução e diretamente, pois as cabeças

Figura 25. Espectros de AlCl (solução 1:1 de razão isotópica molar de $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) nos comprimentos de onda de: (A) 261,418; (B) 261,695; (C) 261,819; (D) 262,238; (E) 262,697; (F) 263,216; (G) 263,807; e (H) 264,490 nm. Eles foram obtidos a partir de 400 ng de Cl, 10 μg de Al e 20 μg de Pd. Porém, (B) apresenta dois diferentes espectros: em preto, obtido através de 400 ng de Cl do CRM NIST 975a (^{35}Cl , 75,774 %) e em vermelho, através de 400 ng de Cl do CRM AE642 (^{37}Cl , 98,122 %).

de banda de cada isótopo de cloro estavam separadas, i.e., eles agiram como duas moléculas distintas que absorvem em comprimentos de onda específico.

Para as transições seguintes (Figuras 25E–H), observou-se uma separação gradualmente maior entre os picos das duas moléculas, porém com diminuição de seu sinal. Este efeito pode acarretar em problemas com a estrutura de fundo (*background*), visto que eles podem se sobrepor e afetar diretamente a razão isotópica observada. Porém, estas transições seriam úteis para concentrações maiores de cloro.

Para determinações na ordem de mg L^{-1} , a transição apresentada pela Figura 25D foi considerada a mais indicada e foi utilizada para a continuação do trabalho.

4.1.3.1.2. Otimização dos parâmetros do método

Uma vez escolhido o comprimento de onda, outros aspectos foram investigados. Dois fatores que são críticos para a formação da molécula AlCl no forno de grafite são: (i) a quantidade de alumínio adicionada, que deve ser suficiente para uma conversão quantitativa de Cl para AlCl , e (ii) a quantidade de modificador químico adicionado, que pode estabilizar ambas as espécies de Al e, particularmente, Cl . Paládio foi escolhido como modificador químico e a quantidade de ambos Al e Pd foram otimizadas, observadas na Figura 26.

Apenas uma pequena variação da absorvância de AlCl foi observada para quantidades de alumínio superiores a $5\ \mu\text{g}$ (Figura 26A). A quantidade de $10\ \mu\text{g}$ foi escolhida para estudos posteriores para garantir a geração de AlCl total em relação ao Cl . Para o conteúdo de Pd (Figura 26B), é evidente que ele possui uma influência significativa no sinal da molécula alvo. Baixas quantidades de Pd resultaram em baixa sensibilidade, assim como altas concentrações do mesmo, provavelmente porque deve ocorrer uma alta competição de Pd por AlCl , o que resultaria em baixa formação de moléculas. A faixa ótima de massa de paládio foi entre 5 e $20\ \mu\text{g}$. Dentre elas, foi escolhida a quantidade de $20\ \mu\text{g}$.

Figura 26. Otimização da quantidade de (A) alumínio e (B) paládio para o método, com observação da molécula Al^{35}Cl em 262,238 nm por HR CS GFMS. Foram empregados 200 ng de Cl para ambas as otimizações, sendo que em (A) foram fixados 20 μg de Pd e em (B) 10 μg de Al. Os três pixels centrais foram somados para a quantificação. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5).

O programa de temperatura foi otimizado subsequentemente (Figura 27). Na presença de Pd, um sinal estável foi obtido para temperatura de pirólise até 500 °C, com boa

concordância entre os valores de razão isotópica teórico e experimental. Para a temperatura de vaporização, a partir de 2100 °C foi observado uma constância nos sinais obtidos pelo AlCl. Foi escolhida a temperatura de vaporização de 2200 °C para garantir uma máxima sensibilidade, uma boa definição do perfil dos picos e, ainda, preserva os componentes do forno de grafite.

Figura 27. Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização para determinação de AlCl por HR CS GFMS, com 200 ng de Cl (razão molar $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 1,08$), nas transições em 262,222 (Al^{37}Cl) e 262,238 (Al^{35}Cl) nm com adição de 10 μg de Al e 20 μg de Pd. Uma temperatura de pirólise de 300 °C foi fixada para o estudo de vaporização, enquanto 2400 °C foi empregado como temperatura de vaporização durante o estudo da pirólise. Os três pixels centrais de cada transição foram somados para determinação. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 5$).

Por fim, foram registrados os sinais de AlCl obtidos para cinco diferentes espécies de cloro (diclofenaco sódico, HCl, KCl, NH_4Cl e NaCl) sob as condições otimizadas. Os perfis temporais dos sinais obtidos para Al^{35}Cl estão exibidos na Figura 28. Não houve diferenças

significativas entre os picos observados das diferentes espécies (variações entre ambas área e altura de pico foram menores do que 6 %). A mesma conclusão foi possível com a transição de Al^{37}Cl . Portanto, confirmou-se que o método desenvolvido apresenta potencial para o monitoramento de isótopos de Cl independentemente da espécie em que ele está presente na amostra.

Figura 28. Comparação dos perfis dos picos de absorvância resolvidos no tempo obtidos de cinco diferentes espécies de cloro (250 ng de Cl), observados pela transição de Al^{35}Cl em 262,238 nm. Os três pixels centrais foram somados para representar os perfis.

4.1.3.2. Quantificação do deslocamento isotópico

4.1.3.2.1. Avaliação do sinal

Tradicionalmente, é preferível integrar a absorvância do pico pelo tempo em GFAAS, pois geralmente resulta em melhor precisão e pode minimizar a influência da matriz no resultado final. Porém, quando o objetivo é determinar a composição isotópica, a situação

poderia ser diferente. Como não há informação sobre esse assunto, um estudo foi executado para avaliar se os sinais seriam melhor interpretados por área ou altura de pico. Posteriormente, avaliou-se o número ótimo de pixels de detecção que deve ser empregado, o qual é um parâmetro que pode influenciar significativamente o resultado final [57,81,103]. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos das cinco principais transições de AlCl durante este estudo, no qual os dois isótopos Al^{35}Cl e Al^{37}Cl foram detectados independentemente, como discutido na seção 4.1.3.1.1.

Figura 29. Avaliação da exatidão e precisão obtidas para a quantificação da razão de Cl para uma solução (200 ng de Cl) de CRM NIST 975a ($35/37 = 3,1279 \pm 0,0047$) para diferentes transições de AlCl. Os valores em azul foram obtidos através da área do pico, enquanto os verdes, altura de pico. Intensidades de cor mais claras descrevem um número maior de pixels de detecção (1, 3, 5 ou 7) selecionados em ambos os casos. No caso de altura de pico, a absorvância obtida pelos pixels foi somada do máximo de altura obtido pelo pico em cada caso. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 5$).

Estes resultados foram obtidos através da análise de um CRM (NIST 975a) com uma razão certificada de cloro, que é mostrada na figura (linha vermelha tracejada). Observou-se que os resultados da primeira transição avaliada (261,82 nm) estava discrepante do valor certificado. Esse comportamento era esperado, porque o pico de Al^{37}Cl sobrepõe o de Al^{35}Cl (Figura 25C). Porém, a diferença entre valor certificado e o obtido é menor quando a altura de pico é selecionada. Esta diferença aumenta com o número de pixels de detecção (o grau de sobreposição é reduzido quando menos pixels são selecionados). A precisão obtida é melhor ao escolher altura de pico.

Os resultados obtidos para a próxima transição (aproximadamente 262,24 nm, espectro apresentado na Figura 25D) foram significativamente melhores, e estão em concordância com o valor de referência para ambas área e altura de pico. Esta é a transição que inicialmente foi selecionada como mais promissora, e estes resultados corroboram com sua seleção para avaliação de cloro.

As transições seguintes apresentaram resultados que tendem a ter erros altos. Como discutido anteriormente, o problema dessas transições é que a sensibilidade diminui com o aumento do deslocamento isotópico e a influência da estrutura de fundo é pronunciada para cálculo da razão isotópica (Figuras 25E-G). Esta influência é mais evidente quando a área do pico é selecionada ao invés da altura de pico, como foi antecipado. A precisão, descrita pelas barras de erro, é também significativamente melhor ao avaliar a altura de pico. Como a utilização da altura de pico apresentou mais vantagens em relação à área para determinação isotópica, esta foi eleita para aplicações futuras neste trabalho.

Sobre o número de pixels, este fator parece ser crítico apenas se os picos de Al^{37}Cl e Al^{35}Cl estão próximos. Como regra geral, um número de três pixels foi selecionado ($\text{PC} \pm 1$), mas este é um parâmetro que deve ser avaliado em relação ao caso que vai ser estudado. Por exemplo, se a concentração de cloro for muito alta, é esperado um alargamento dos picos

moleculares com posterior sobreposição – nesse caso, a escolha de menos pixels seria mais interessante.

A precisão que pode ser atingida com as condições otimizadas foi avaliada pela análise isotópica de uma solução do CRM NIST 975a com concentração de Cl de 20 mg L⁻¹. Os resultados obtidos após 20 replicatas estão na Figura 30. A variação do sinal observada para uma transição isotópica de AlCl é relativamente alta (aproximadamente 8 %), mas quando suas razões são calculadas, um melhor valor é obtido, como se as oscilações do ruído e da linha base fossem compensadas. Desse modo, um RSD de 2 % pode ser considerado como típico para análise isotópica sob essas condições. Este valor claramente não é suficiente

Figura 30. Comparação das variações observadas em uma série de 20 replicatas para a solução descrita na Figura 29, quando monitoradas as transições individualmente (eixo-y esquerdo) de Al³⁵Cl e Al³⁷Cl ou quando calculadas as razões de absorvância de Cl dos mesmos dados (eixo-y direito). A linha azul e o intervalo azul claro representam a média dos valores das razões das 20 replicatas e sua incerteza (desvio padrão), respectivamente. A linha vermelha tracejada representa o valor certificado de razão isotópica do CRM para ambos os casos.

para monitorar variações isotópicas naturais, que para o cloro seriam muito menores, mas é satisfatório para experimentos com traçadores ou aplicação de calibração por diluição isotópica. Logo, abre-se novas possibilidades de metodologias para a técnica de HR CS GFMAS. Além disso, ao contrário do que ocorre com a maioria das técnicas de MS, nas quais uma correção de erro de massas instrumental é necessária, os resultados demonstraram que uma razão precisa, dentro da incerteza mencionada acima, pode ser obtida diretamente sem o auxílio de correções.

4.1.3.2.2. Correção para sobreposição espectral no caso de altas razões entre $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos até o momento para soluções que apresentam uma razão isotópica molar de $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ próxima à natural, quando são realizados experimentos com traçadores ou de diluição isotópica, as razões serão diferentes das que foram avaliadas. Este poderia ser um problema potencial, porque a cauda do pico molecular de Al^{37}Cl pode influenciar o sinal de Al^{35}Cl (Figura 25) em casos de adição de alto teor de ^{37}Cl . Logo, para verificar a robustez do método desenvolvido, soluções com várias razões foram preparadas misturando diferentes quantidades dos dois CRMs (NIST 975a e ERM-AE642). Suas razões isotópicas foram calculadas experimentalmente por HR CS GFMAS com os parâmetros otimizados anteriormente, resumidos na Tabela 12, e seus resultados encontram-se na Figura 31A. Houve boa concordância entre os valores teóricos e experimentais de razão até a razão de 37/35 igual a 1,5. As soluções que apresentaram razões maiores do que essa resultaram em um desvio negativo da linha de tendência, pois foi observado sobreposição das bandas, como discutido anteriormente.

Este problema pode ser eliminado com aplicação de deconvolução do sinal. Porém, a maioria dos métodos de deconvolução não são adequados para essa situação em particular,

Figura 31. Correlação entre as razões $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ experimentais (obtidas por HR CS GFMS) e teóricas (preparadas pela mistura apropriada dos dois CRMs) ao monitorar as linhas 262,222 nm (Al^{37}Cl) e 262,238 nm (Al^{35}Cl) para soluções com 200 ng de Cl. (A) Sem aplicação de deconvolução matemática, e (B) após deconvolução matemática, observada na Figura 32. As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 5$).

pois eles são baseados em funções Gaussianas e Lorentizanas, as quais assumem um perfil de pico simétrico. Obviamente não é o caso do que ocorre com a molécula AlCl , a qual possui uma cauda longa para a direita (maiores comprimentos de onda), observado na Figura 25. Portanto, um modelo diferente foi necessário para contornar este impasse, seguindo os passos apresentados na Figura 32. A Figura 32A apresenta o perfil de pico inicial, o qual exibe a

sobreposição da cauda do pico de Al^{37}Cl sobre o sinal de Al^{35}Cl . A Figura 32B representa os mesmos dados com maior detalhe, com foco na faixa entre os pixels 91 e 150, e também destaca os dados obtidos de cada detector individualmente. Ao examinar esta região, os valores que poderiam ser afetados pela presença da molécula Al^{35}Cl foram removidos, e nos dados restantes foi aplicado um modelo de regressão assintótica (Figura 32C). Finalmente, observou-se a contribuição do sinal de Al^{37}Cl , o qual foi subtraído e apenas o sinal de Al^{35}Cl foi considerado (Figura 32D).

Figura 32. Correção da sobreposição espectral executada em 262,238 nm para uma massa de 500 ng de Cl, com razão isotópica molar $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 2,5$. (A) Espectro original obtido no tempo em que encontrou-se o máximo de absorvância; (B) efeito da cauda do sinal de Al^{37}Cl no pico de Al^{35}Cl ; (C) aplicação do modelo de regressão assintótica ($y = a - bc^x$) utilizando o software Origin 9.1; (D) estimativa do pico real de Al^{35}Cl .

A Figura 31B mostra os resultados quando a correção é aplicada apenas para os valores com razão isotópica molar 37/35 maiores do que 1,5. Houve uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos para todo o intervalo avaliado. Portanto, esse modelo pode ser considerado adequado para correção de sobreposição espectral.

4.1.3.3. Interferência de cálcio

Uma das principais diferenças entre HR CS GFMA e HR CS GFAAS é que a primeira é mais suscetível a interferências químicas, porque a presença de outros elementos na matriz pode resultar na formação de uma molécula diferente daquela desejada em algum ponto das etapas de pirólise e/ou vaporização. Este fato pode afetar a absorvância final e tornar difícil o desenvolvimento de um procedimento de calibração direto. Portanto, a escolha de uma molécula alvo estável mesmo a altas temperaturas é importante, como é o caso de AlCl, para minimizar este efeito. Porém, este não é o único problema que deve ser considerado, pois a concentração de espécies competidoras também pode ser relevante. Um elemento que está normalmente presente em altas concentrações em diversos tipos de amostra e pode interagir com o cloro é o cálcio (energia de dissociação da ligação $\text{CaCl} = 409 \text{ kJ mol}^{-1}$). Logo, este possível interferente foi investigado com variação da quantidade de Ca.

A Figura 33A demonstra que, de fato, a presença de uma alta quantidade de Ca pode representar um problema. Para baixas concentrações, o sinal de AlCl foi infinitamente afetado. Porém, para razões molares de Ca/Cl maiores do que 2, o sinal de AlCl tendeu a subir. Mesmo que a molécula AlCl seja formada (o que é lógico, porque é mais estável do que CaCl e há mais Al disponível do que Ca), Ca pareceu agir como um modificador químico [208], auxiliando a formação de AlCl com maior eficácia. Porém, para razões Ca/Cl maiores do que 90, o sinal de AlCl começou a diminuir, até atingir o ponto em que praticamente não houve formação de AlCl, devido a uma maior disponibilidade de átomos de cálcio.

Salienta-se que a presença de alta concentração de Ca, mesmo que desconhecida, dificultaria uma determinação precisa com uma curva de calibração externa, visto a influência que este elemento exerce sobre a molécula AlCl . A possibilidade de análise isotópica permite uma nova possibilidade para resolver este problema, a qual era limitada apenas às técnicas de MS. Ao invés de utilizar um método de adição padrão, ou padrões para simular a matriz, o emprego de diluição isotópica poderia auxiliar com sucesso a eliminação desta interferência.

Figura 33. Estudo da interferência de Ca. (A) Sinal de absorvância de Al^{35}Cl , em 262,238 nm, e (B) razão de absorvância de $\text{Al}^{35}\text{Cl}/\text{Al}^{37}\text{Cl}$ em função da quantidade de Ca, para soluções com 100 ng de Cl, 10 μg de Al e 20 μg de Pd. As barras de erro representam o dobro do desvio padrão ($n = 5$).

A Figura 33B mostra que, apesar da alta flutuação observada para os sinais individuais de AlCl com variação das quantidade de Ca, o valor obtido para a razão $\text{Al}^{35}\text{Cl}/\text{Al}^{37}\text{Cl}$ permaneceu estável, o que indica que a ID pode prover resultados satisfatórios neste caso.

4.1.3.4. Determinação de cloro em água utilizando diluição isotópica como calibração

Para explorar a robustez do método de ID em comparação à estratégia convencional de calibração, dois diferentes CRMs de água natural (ION-915 e KEJIM-02) foram selecionados para análise. Para a curva de calibração externa, cinco pontos entre 1 e 10 mg L^{-1} foram preparados. A curva apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9998, limite de detecção de 0,30 mg L^{-1} , e limite de quantificação de 1,0 mg L^{-1} . Os resultados obtidos para ambos os CRMs estão na Tabela 15 e o perfil tridimensional da molécula AlCl na amostra KEJIM-02 pode ser observado na Figura 34 – não foram observadas sobreposições espectrais durante as análises.

Tabela 15. Determinação de cloro por HR CS GFMS por uma curva de calibração externa com soluções padrão aquosas de Cl ou por meio de diluição isotópica. As incertezas experimentais são expressas como intervalo de confiança de 95 % ($n = 3$)

Amostra	Concentração de cloro (mg L^{-1})		
	Certificado	HR CS GFMS	ID-HR CS GFMS
ION-915	$1,42 \pm 0,02$	$2,04 \pm 0,15$	$1,49 \pm 0,08$
KEJIM-02	$5,79 \pm 0,41$	$5,72 \pm 0,77$	$5,78 \pm 0,07$

A amostra KEJIM-02 apresentou concentração concordante com seu valor certificado, mas o mesmo não foi observado para a amostra ION-915, a qual resultou em um valor

superior ao esperado. Este fato pode ser explicado ao considerar a relação entre Ca e Cl presentes nas amostras – o CRM ION-915 possui uma concentração de $13,7 \text{ mg L}^{-1}$ de cálcio, maior do que a presente em KEJIM-02, $0,852 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, a amostra ION-915 poderia ter o sinal de absorvância de AlCl alterado, como demonstrado na seção anterior.

Figura 34. Espectro tridimensional da molécula AlCl na região de 262,24 nm do CRM KEJIM-02 (57,9 ng de Cl), com 10 μg de Al e 20 μg de Pd. Em destaque, observa-se as cabeças de banda das moléculas Al³⁷Cl (262,222 nm) e Al³⁵Cl (262,238 nm).

Alternativamente, as mesmas amostras foram também analisadas com as condições descritas na Tabela 12 e com calibração por ID, como descrito na Seção 4.1.2.3. Utilizou-se a Equação 2 para calcular o número de mols do isótopo de referência, na qual 2M_s é o número de mols do isótopo 2 (³⁷Cl neste caso), 2M_t é o número de mols de ³⁷Cl no traçador, R_s é a

razão isotópica ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) da amostra, R_t é a razão isotópica ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) da solução do traçador, e R_m é a razão isotópica ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) da mistura (amostra mais traçador). Com isso, a concentração de cloro nas amostras foi calculada para ID-HR CS GFMS.

$$^2M_s = ^2M_t \frac{(R_m - R_t)}{(R_s - R_m)} \quad (2)$$

Para a estimativa do LD deste método, foi calculada a concentração equivalente de fundo (BEC) das amostras. Dez replicatas do branco foram efetuadas para obter a BEC, e o LD de ID-HR CS GFMS foi determinado como $\text{LD} = \text{BEC} + 3\text{SBEC}$, na qual SBEC é o desvio padrão do BEC obtido das dez replicatas do branco, e o valor obtido foi de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$. Pela Tabela 15, observou-se que as concentrações encontradas por ID para ambas os CRMs não apresentaram diferenças significativas com seus valores certificados, o que reforçou a aplicação desta técnica de calibração para contornar a interferência detectada de um modo simples.

Cinco amostras de água mineral comercial (com diferentes teores de cloro descritos em seus rótulos) foram submetidas a ID-HR CS GFMS para testar a robustez do método. A Tabela 16 apresenta os resultados e foi evidente que os valores indicados pelos fornecedores estão coerentes com os determinados por ID. O teste t de Student foi aplicado com intervalo de confiança de 95 % em todas as amostras, e não foram observadas diferenças significativas. Os resultados obtidos por ICP-MS auxiliaram a corroborar a validação proposta para o método, confirmando a concentração provida pelos rótulos das amostras.

Tabela 16. Determinação de cloro por ID-HR CS GFMS e por ICP-MS em cinco diferentes amostras de água mineral comercial. As incertezas são expressas como intervalo de confiança de 95 % (n = 3)

Amostra	Concentração de cloro (mg L ⁻¹)		
	Rótulo	ID-HR CS GFMS	ICP-MS
Veri	1,9	1,99 ± 0,15	1,87 ± 0,07
Fonter	5,1	5,27 ± 0,35	5,06 ± 0,38
Solán de Cabras	7,4	7,33 ± 0,30	7,17 ± 0,30
Aquarel Abetos	8,5	8,52 ± 0,17	8,08 ± 0,52
Fontecabras	49,5	49,9 ± 2,5	54,5 ± 2,8

4.1.4. Conclusões parciais

Este trabalho explora pela primeira vez o potencial da técnica HR CS GFMS para a realização de análises isotópicas, com o foco no elemento Cl e detecção da molécula AlCl. Os resultados confirmam que, ao monitorar os espectros moleculares ao invés dos atômicos, é possível observar deslocamentos químicos que são grandes o suficiente para resolver dois picos diferentes, correspondentes a cada isótopo. Esta propriedade permite a avaliação da composição isotópica e sua quantificação, independentemente da espécie química em que o Cl está presente na amostra.

O método desenvolvido, baseado na adição de Pd e Al, e com a avaliação dos valores de altura de pico, permitiu a análise de cloro em nível de mg L⁻¹, com precisão próxima a 2 % de razão isotópica, sem a necessidade de correção de desvio de massa. Porém, se houver uma alta razão 37/35 para avaliação, pode ocorrer uma sobreposição do sinal da molécula Al³⁷Cl sobre a Al³⁵Cl, e faz-se necessária uma correção por deconvolução para eliminar esta interferência.

Além disso, foi demonstrado que o emprego de diluição isotópica como método de calibração é viável neste contexto, e com isso, uma nova e eficaz estratégia (até agora apenas empregada em técnicas de MS) foi aplicada na determinação de cloro em amostras de água, nas quais foram detectadas interferências de outras espécies químicas (cálcio).

4.2. Bromo

4.2.1. Introdução

As propriedades do bromo foram abordadas na Seção 2.1, porém seu foco era a determinação de PBBs e PBDEs. Ao observar o elemento bromo, aumenta-se substancialmente o número de técnicas empregadas para sua detecção. A cromatografia de íons (IC) é uma das técnicas mais empregadas para sua determinação – não apenas para o bromo (suas espécies aniônicas), mas para vários outros cátions e ânions [210].

Outras técnicas são exploradas para realizar a determinação deste elemento, como XRF combinada à espectroscopia Raman [211], XRF por reflexão total (TXRF) [212], WDXRF [213,214], EDS [215], análise por ativação com nêutrons (NAA) [216], ICP OES [215,217,218], e inclusive um sistema automatizado de titulação coulométrica e biamperométrica [219]. A maioria das técnicas acima citadas possuem base espectroscópica de radiação eletromagnética como meio de obtenção de dados, ainda que sejam radiações de alta energia, como as de XRF.

Não obstante, a espectrometria de massas possui um poder de detecção e especificidade que a torna uma poderosa ferramenta analítica. Diferentemente dos PBBs e PBDEs, para a determinação elementar com detecção por MS, a técnica mais empregada é ICP-MS [220–225]. A combinação dessa técnica com outras interfaces – ETV-ICP-MS [226], eletroforese capilar [227] e ablação a laser [228] – ou ainda com analisador de massas por tempo de voo [229] permite uma detecção de nível traço de bromo em diversas matrizes.

Uma peculiaridade da MS, pelo fato de sua detecção ser por massa, é a sua versatilidade de determinação isotópica. Como já discutido, a importância de avaliação isotópica é incontestável, e existem trabalhos que exploraram a razão entre a concentração dos

isótopos 79 e 81 do Br [230–233], cujas principais características são: estáveis, pequena variação em sua concentração natural, razão natural quase próxima à unidade ($^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ aproximadamente 1,03). A possibilidade de aplicação de diluição isotópica, obtida com êxito para o cloro, também é uma realidade para o bromo; porém, com aplicação restrita à técnicas de MS [234–239].

As vantagens apresentadas por HR CS GFMAS na Seção 4.1 fundamentam a aplicação desta técnica para análise isotópica. Como foi demonstrado pela molécula AlCl , a possibilidade de exploração deste novo campo para espectrometria de absorção permite obter maiores informações sobre moléculas diatômicas, bem como contornar eventuais interferências. Deve-se observar que ao comparar os espectros obtidos por AlCl (Figura 25A) e CaBr (Figura 12), seus perfis são muito distintos, assim como o apresentado pelo enxofre, com a molécula CS (Figura 23). Portanto, a investigação do comportamento do perfil isotópico deve ser conduzida.

Portanto, neste tópico o bromo foi selecionado como analito de interesse. Apesar de não ser monoisotópico, a abundância do isótopo ^{40}Ca é de aproximadamente 97 %, o que não deve prejudicar o deslocamento isotópico. Este será empregado para geração da molécula CaBr , com posterior avaliação das moléculas Ca^{79}Br e Ca^{81}Br . Além disso, será avaliado o uso de diluição isotópica para amostras sólidas.

4.2.2. Procedimentos experimentais

4.2.2.1. Instrumentação

Todas as medidas de CaBr foram efetuadas com um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua contrAA 700 (Analytik Jena), cujo sistema foi mencionado anteriormente (Seção 2.2.1). Neste estudo, as otimizações e avaliação isotópica

4. Análises isotópicas: Bromo - Procedimentos experimentais

foram realizadas com líquidos e as amostras analisadas foram empregadas como sólidos. Os parâmetros instrumentais desta técnica são exibidas na Tabela 17.

Tabela 17. Parâmetros instrumentais usados para determinar Br via CaBr por HR CS GFMS

Transição eletrônica	$X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$
Comprimentos de onda (nm)	600,467 (Ca ⁸¹ Br)
	600,492 (Ca ⁷⁹ Br)
Número de pixels somados por linha	3 (6,40 pm)
Átomo auxiliar / Modificador químico	Ca (100 µg) / Pd (30 µg) - líquidos
	Ca (100 µg) / PdNP (5 µg) - sólidos
Massa de amostra (mg)	0,5 – 1,8 (PVC)
	0,7 – 0,9 (folhas de tomate)

<i>Programa de temperatura</i>				
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	90	3, 5 ^{a,b}	20, 30 ^{a,b}	2,0
Secagem	120	5	10, 20 ^{a,b}	2,0
Pirólise	400 ^b , 700, 1000 ^a	300, 50 ^{a,b}	25, 55 ^{a,b}	2,0
Vaporização	2200, 2400 ^{a,b}	3000	6	0
Limpeza	2500, 2650 ^{a,b}	500, 1000 ^{a,b}	5	2,0

a. Parâmetros empregados na amostra de PVC para ID-SS-HR CS GFMS

b. Parâmetros empregados na amostra de folhas de tomate para ID-SS-HR CS GFMS

4.2.2.2. Padrões, reagentes e amostras

Duas soluções padrão do elemento bromo foram empregadas para avaliação isotópica. Uma solução padrão estoque de Br 1000 mg L⁻¹ (Merck) foi utilizada como fonte de bromo de composição natural (abundância molar isotópica de ⁷⁹Br = 0,5069 e ⁸¹Br = 0,4931).

Uma solução de 1000 mg L⁻¹ de Br preparada através da dissolução do sal Na⁸¹Br, enriquecido a 99,62 % de ⁸¹Br (CK GasProducts LTD, Reino Unido) foi preparada para estudo de diferentes razões isotópicas. Nestes materiais, o bromo estava presente como NaBr.

Três elementos foram testados para avaliação de deslocamento isotópico de moléculas diatômicas de bromo: alumínio, bário e cálcio. Para Al e Ba, soluções padrão destes elementos de concentração 1000 mg L⁻¹ (Merck) foram empregados, ambos na forma de nitratos. Uma solução de cálcio 10 g L⁻¹ foi preparada pela dissolução de CaCO₃ (Merck) em solução de HNO₃ 5 % v v⁻¹ (Merck).

Uma solução padrão estoque de paládio 10 g L⁻¹ (Merck) foi diluída a 3 g L⁻¹ e esta solução foi aplicada como modificador químico. Para avaliação de estabilidade do modificador químico em sólidos, uma solução de PdNPs (500 mg L⁻¹ de Pd) foi preparada através da mistura entre uma solução de Pd(NO₃)₂ com ácido oxálico.

Um estudo de interferência foi realizado para o elemento cloro. Foi empregada uma solução estoque padrão de 1000 mg L⁻¹ de cloro (Merck) para avaliar seu comportamento. Todos os reagentes possuem pureza de grau analítico ou maior.

Dois CRMs foram aplicados como amostra para validação do método: uma amostra de PVC (policloreto de vinila) – PVC-H-01A *Heavy Metals in Polyvinyl Chloride* (Modern Analytical Techniques LLC, EUA) – e uma amostra de folhas de tomate – SRM 1573a *Tomato Leaves* (NIST).

4.2.2.3. Análise das soluções e amostras

As soluções foram diretamente analisadas por HR CS GFMS, utilizando os parâmetros instrumentais descritos na Tabela 17. A curva de calibração preparada para comparação ao método de ID com cinco padrões de Br em um intervalo de 50 – 300 ng e de diluição isotópica (com adição de uma solução 3,11 mmol L⁻¹ de Br, com razão isotópica molar ⁷⁹Br/⁸¹Br de 0,343) foram usadas para quantificação. As amostras foram analisadas por amostragem direta de sólidos, cujas condições estão descritas na Tabela 17.

4.2.3. Resultados e discussão

4.2.3.1. Monitoramento do bromo por HR CS GFMS

4.2.3.1.1. Monitoramento isotópico teórico e experimental de bromo

A determinação de bromo por HR CS GFMS é relativamente mais explorada em comparação ao cloro. Afinal, apesar de possuir apenas cinco trabalhos publicados, três moléculas já foram observadas SrBr [135], AlBr [133], e CaBr [133,134,136,137], sendo que para a molécula CaBr já foi empregada SS-HR CS GFMS [134,137]. Para a geração da molécula, a força de ligação entre os átomos deve ser considerada, e portanto os elementos Al (energia de dissociação da ligação AlBr = 429 kJ mol⁻¹), Ba (BaBr = 402 kJ mol⁻¹) e Ca (CaBr = 339 kJ mol⁻¹) [106] foram avaliados como possíveis agentes formadores de molécula diatômica com o bromo, com ênfase em seu deslocamento isotópico. Ressalta-se que destes átomos, apenas o Al é monoisotópico naturalmente: o Ca possui composição molar aproximada de 97 % de ⁴⁰Ca e 2 % de ⁴⁴Ca, enquanto o Ba possui uma distribuição mais abrangente (72 % ¹³⁸Ba; 11 % ¹³⁷Ba; 8 % ¹³⁶Ba; 6,5 % ¹³⁵Ba; 2,5 % ¹³⁴Ba). Logo, esse efeito

foi averiguado para possibilidade de emprego.

O deslocamento isotópico teórico foi calculado com a Equação 1 para o AlCl, porém para as moléculas com bromo, esta equação foi necessária apenas para o cálculo de deslocamento da molécula AlBr – as outras puderam ser calculadas pela equação apresentada por Russo et al. [199], representada pela Equação 3, cujos parâmetros estão descritos na Equação 1. A Figura 35 representa os espectros encontrados para as moléculas AlBr e BaBr.

$$\Delta\nu = (1 - \rho) \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right] - (1 - \rho^2) \left[\omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Para as transições eletrônicas descritas na Figura 35, foram calculados os deslocamentos isotópicos teóricos de 22,6 pm para AlBr e de 43,0 pm para BaBr, com os parâmetros apresentados por Pearse & Gaydon [55]. Observou-se uma ótima concordância com o valor apresentado para AlBr (Figura 35A), porém a sensibilidade desta linha era muito baixa para utilizar em uma determinação – 10 µg de Br foram necessários para gerar um espectro de baixa intensidade. Logo, a molécula BaBr foi avaliada (Figura 35B), porém não exatamente na linha em que o deslocamento isotópico foi calculado.

Ao registrar o espectro da região de 526,06 nm, duas cabeças de bandas pouco intensas foram registradas nos comprimentos de onda de 526,059 e 526,102 nm, cuja diferença (supondo que sejam as moléculas Ba⁷⁹Br e Ba⁸¹Br, seria seu deslocamento isotópico) foi de 43,3 pm, o que corroborou ser ambas as moléculas de BaBr. Em comprimentos de onda menores, na mesma janela espectral, foram observados outros pares de bandas com proporção 1:1, também atribuídas a Ba⁷⁹Br e Ba⁸¹Br. Logo, essa região foi explorada até atingir a região exibida pela Figura 35B, cujo deslocamento isotópico (média de 27 pm dos 3 pares apresentados na região de 524,8 nm) difere consideravelmente da calculada

Figura 35. Espectros obtidos para estudo de deslocamento isotópico de moléculas diatômicas de bromo de (A) AlBr e (B) BaBr. A transição eletrônica avaliada para AlBr corresponde a $X^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ (285,53 nm; $1 \rightarrow 3$) e foi obtido com 10 μg de Br. A transição eletrônica para BaBr foi $X^2\Sigma \rightarrow C^2\Pi$ (aproximadamente 526,06 nm; $0 \rightarrow 1$), obtida com 1 μg de Br. A solução de Br aplicada possuía abundância natural, e foi aplicada uma massa de 10 μg de ambos Al e Ba, com 10 μg de Pd como modificador químico.

para 526,06 nm. Apesar da banda apresentada no centro talvez não fosse a mais indicada para aplicação, visto que claramente não estabelece uma proporção próxima a 1:1, esta região poderia ser explorada para possível análise isotópica de bromo.

Além disso, os dois picos pouco resolvidos em 525,0 nm apresentam uma razão que varia entre 6 e 7, aproximadamente, com os picos maiores ao redor. A razão entre ^{138}Ba e ^{137}Ba é de aproximadamente 6,5; o que poderia ser indício de uma possível avaliação isotópica “conjunta” com Ba. Por fim, como o foco era a determinação do elemento Br, esta molécula não foi selecionada, devido à maior sensibilidade apresentada por CaBr, que será apresentado a seguir.

A Tabela 18 mostra os cálculos obtidos para os deslocamentos químicos da molécula de CaBr em três transições eletrônicas, com algumas transições vibracionais, denotadas como v' , v'' . A primeira tentativa de exploração do deslocamento isotópico proporcionado por CaBr foi na transição eletrônica de maior sensibilidade ($X^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$), a qual já foi estudada na Seção 2 e em outros trabalhos da literatura [133,134,136,137]. A linha mais sensível, assim como no caso do AlCl, de CaBr presente em 625,315 nm apresenta um deslocamento isotópico teórico inferior à detecção do equipamento, por isso ele nunca foi observado. As linhas 617,68 e 636,48 nm que pertencem à mesma transição eletrônica obtiveram valores interessantes de deslocamento isotópico, porém não foi possível detectá-las. Como essa transição eletrônica possui baixa energia (região entre o laranja e o vermelho), provavelmente não seria difícil excitar as moléculas para outro nível de maior energia (correspondente ao nível $B^2\Sigma$).

Para a linha de 600,24 nm correspondente à transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$, foi possível detectar os picos de ambas as moléculas Ca^{79}Br e Ca^{81}Br , averiguadas na Figura 36, a qual foi apresentada como espectro de absorvância vs. comprimento de onda para melhor visualização. O comportamento desta molécula é muito distinto do observado pela molécula de AlCl (Figura 25), a qual apresentava apenas dois picos relativos aos isótopos. Neste caso, foi observada uma série de bandas estruturadas, o que seria de difícil atribuição. Portanto, três

Tabela 18. Deslocamentos isotópicos teóricos calculados para as cabeças de banda analíticas da molécula CaBr em três transições eletrônicas – estado fundamental $X^2\Sigma$ para estados excitados $A^2\Pi$, $B^2\Sigma$ e $C^2\Pi$ – por HR CS GFMAS, em diferentes transições vibracionais (v' , v''). O deslocamento isotópico foi calculado pela Equação 3 e convertido em comprimento de onda para avaliar sua correlação com os dados experimentais. O valor de deslocamento isotópico entre parêntesis no comprimento de onda 600,24 nm corresponde ao observado experimentalmente

<i>Transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$</i>			
λ^a (nm)	λ_{exp} (nm)	v', v''	$\Delta\lambda_{calc}$ (pm)
636,48	N.A.	0,1	47,2
625,29	625,315	0,0	0,22
617,68	N.A.	1,0	45,3
<i>Transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$</i>			
610,47	N.A.	0,0	0,06
600,24	600,32	1,0	42,0 (41,6)
<i>Transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow C^2\Pi$</i>			
404,07	N.A.	0,2	38,7
400,53	N.A.	0,2	38,0

a. Valores obtidos de Pearse & Gaydon [55]

diferentes soluções com diferentes razões molares isotópicas de Br foram analisadas para que fosse possível atribuí-las corretamente aos isótopos. Ressalta-se que não foi adicionado índice a todos os picos, devido à fácil dedução de realizar sua correspondência.

Ao variar a composição das amostras, foi observado algo curioso no espectro. As concentrações de bromo se mantiveram constantes, houve apenas mudança em sua composição isotópica. Nas linhas de 600,323 e 600,422 nm (representadas pelo índice Br na

Figura 36. Espectros de CaBr na região de 600 nm (transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$) de três composições molares dos isótopos ^{79}Br e ^{81}Br : em verde a razão molar isotópica natural (1,028), em azul $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 0,343; e em vermelho, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 0,004. Eles foram obtidos a partir de 0,20 μg de Br, 100 μg de Ca e 10 μg de Pd. Os índices 79 e 81 correspondem, respectivamente, às linhas das moléculas Ca^{79}Br e Ca^{81}Br . O índice Br corresponde à linha elementar.

Figura 36) não houve variação significativa nas diferentes amostras. Portanto, nestes dois comprimentos de onda houve representação da molécula CaBr como possibilidade de determinação elementar de bromo. Infelizmente, não foi observada uma relação direta destes picos com os demais, pois desse modo seria uma ferramenta poderosa para diminuir o desvio padrão obtido em análise por HR CS GFMS. Posteriormente, comprovou-se o deslocamento isotópico teórico com o experimental (Tabela 18) para certificar o emprego dessa região para análise isotópica de bromo. Foi observado que a melhor sensibilidade foi apresentada nos comprimentos de onda 600,467 (Ca^{81}Br) e 600,492 (Ca^{79}Br) nm.

Finalmente, a transição eletrônica $X^2\Sigma \rightarrow C^2\Pi$ foi igualmente investigada, porém não apresentou espectro molecular de CaBr, o que resultou na escolha da transição $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ para continuação do estudo, com os comprimentos de onda 600,467 e 600,492 nm. Releva-se que, com ausência de otimizações, a molécula CaBr apresentou sensibilidade de duas ordens de grandeza melhor do que a obtida para AlBr, e uma ordem de grandeza comparada a BaBr. Logo, reforça-se o potencial da técnica HR CS GFMS como alternativa para determinações isotópicas.

4.2.3.1.2. Otimização dos parâmetros do método

Como no caso de AlCl, a quantidade de agente formador de molécula (cálcio) e de modificador químico foi avaliado. Antes de iniciada essa otimização, 10 µg de paládio em solução e a mesma massa de PdNPs (descrita na Seção 4.2.2.2) foram testadas para solução padrão de bromo. Ambas apresentaram resultados semelhantes, portanto a solução de Pd foi empregada por conveniência. Estas quantidades foram otimizadas e encontram-se na Figura 37.

Nota-se que para massas superiores a 100 µg de Ca, houve um pequeno decréscimo do sinal observado (Figura 37A). Como se trata de uma massa relativamente alta para ser introduzida em um sistema de GFAAS, provavelmente ocorre um impedimento do próprio sal de Ca presente na formação da molécula CaBr. Portanto, a massa aplicada na continuação dos estudos foi de 100 µg de Ca. No caso do Pd, houve estabilização do sinal a partir de 5 µg (Figura 37B). Logo, para garantir maior estabilização do analito sem que ocorra perda de seu sinal, a massa de 10 µg de Pd foi eleita.

Posteriormente, o programa de temperatura foi otimizado e os resultados encontram-se na Figura 38. O comportamento observado já era esperado, visto que apesar do atual estudo

Figura 37. Otimização da quantidade de (A) cálcio e (B) paládio para o método, com observação da molécula CaBr em 600,422 nm por HR CS GFMAS. Foram empregados 0,10 µg de Br para ambas as otimizações, sendo que em (A) foram fixados 10 µg de Pd e em (B) 100 µg de Ca. Os três pixels centrais foram somados para a quantificação. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5).

ser em outro comprimento de onda, as temperaturas de pirólise e vaporização deveriam ser as iguais às obtidas na Seção 2.3.2. Neste caso, a proporção entre os sinais de absorvância dos isótopos (medidos pela altura do pico, como em AlCl) foi observada, as quais mantiveram-se

Figura 38. Otimização das temperaturas de pirólise e vaporização para determinação de CaBr por HR CS GFMAS, com 0,2 µg de Br (razão molar $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br} = 1,08$), nos comprimentos de onda 600,467 (Ca^{81}Br) e 600,492 (Ca^{79}Br) nm com adição de 100 µg de Ca e 10 µg de Pd. Uma temperatura de pirólise de 1000 °C foi fixada para o estudo de vaporização, enquanto 2200 °C foi empregado como temperatura de vaporização durante o estudo da pirólise. Três pixels centrais de cada transição foram somados para determinação. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 5).

relativamente constantes em diferentes temperaturas. As temperaturas escolhidas foram de 700 °C para pirólise e 2200 °C para vaporização, com o programa de temperatura descrito pela Tabela 17.

4.2.3.2. Avaliação do sinal do deslocamento isotópico

Assim como foi feito para AlCl, a avaliação do sinal por área e por altura foi realizada para CaBr. Novamente, a altura do pico fornece maior informação isotópica do que sua área.

Posteriormente, dois fatores foram estudados em relação à obtenção do sinal analítico: o número de pixels de detecção e o modo de correção de fundo. O espectrômetro disponibiliza dois tipos básicos de correção de fundo: com referência – assimila pontos aleatórios do espectro para estabelecer uma linha base ou permite que o operador selecione os pontos manualmente – e o modo de correção iterativa de linha base (IBC) – filtra os espectros de intensidade, o que causa eliminação de bandas mais largas do que o pico do analito (possui o modo IBC-m que favorece bandas moleculares).

A Figura 39 representa a relação entre as razões de absorvância de $\text{Ca}^{79}\text{Br}/\text{Ca}^{81}\text{Br}$ encontrados para seis diferentes soluções de razões molares isotópicas 79/81 diferentes para os modos de correção de fundo de referência (manual), IBC e IBC-m. Por esse gráfico, é

Figura 39. Correlação entre as razões $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ experimentais (obtidas por HR CS GFMS) e teóricas ao monitorar as linhas 600,467 nm (Ca^{79}Br) e 600,492 nm (Ca^{81}Br), para soluções com 0,2 μg de Br, com modelos de correção de fundo: em azul, IBC; em preto, IBC-m; em vermelho, referência. A linha verde tracejada representa o valor teórico que deveria ser obtido. Os quadrados representam detecção de um pixel (PC); os círculos, 3 pixels ($\text{PC} \pm 1$); e os triângulos, 5 pixels ($\text{PC} \pm 2$). As incertezas são expressas como desvio padrão ($n = 5$).

possível observar que basicamente qualquer método escolhido deveria ser válido para aplicação do método, devido à alta linearidade dos pontos e sua proximidade com o valor teórico.

Porém, ao avaliar a Figura 40, nota-se que os erros relativos apresentados, em alguns caso, são muito altos (alguns atingem 30 %). Houve uma variação relativamente alta com diferentes razões molares isotópicas para os distintos métodos de correção. Destes, o que apresentou menor variação foi a correção de IBC-m, com detecção de cinco pixels. Porém,

Figura 40. Avaliação do erro relativo dos valores obtidos para os métodos de correção de linha base na Figura 39 em relação ao seu valor teórico de razão molar 79/81. Em azul, é representada a correção IBC; em preto, IBC-m; em vermelho, referência. A linha verde tracejada corresponde a zero por cento de erro relativo. As incertezas são expressas como desvio padrão ($n = 5$).

para evitar que houvesse problemas de sobreposição espectral, a detecção de três pixels foi escolhida com IBC-m como método de correção de fundo. Os demais picos presentes nesta região foram avaliados (os que apresentavam sensibilidade próxima aos picos avaliados até agora), e não foi observada diferença significativa aos que foram apresentados pelas linhas 600,467 e 600,492 nm.

Os resultados obtidos após 20 replicatas para avaliação da precisão nas condições otimizadas estão na Figura 41. Em comparação ao AlCl, que houve variações dos sinais de até 8 %, os sinais de CaBr obtiveram menores oscilações (5,9 % de RSD para Ca^{79}Br e 5,6 %

Figura 41. Comparação das variações observadas em uma série de vinte replicatas (0,2 µg de Br, 100 µg de Ca, 10 µg de Pd), quando monitoradas as transições individualmente (eixo-y esquerdo) de Ca^{81}Br (600,467 nm) e Ca^{79}Br (600,492 nm) ou quando calculadas as razões de absorvância de Br dos mesmo dados (eixo-y direito). A linha azul representa a média dos valores das razões das vinte replicatas. A linha vermelha representa o valor de referência natural de bromo.

para Ca^{81}Br) e estas foram muito próximas, o que sugere uma estreita relação entre os sinais de absorvância de ambas as moléculas. As razões isotópicas obtiveram melhor RSD do que os sinais de absorvância (2,6 %), o que remete à mesma conclusão obtida para o AlCl : este valor é propício para aplicação de diluição isotópica, porém insuficiente para avaliar variações naturais de Br. Para o bromo tampouco houve a necessidade de aplicação de correção de massas ou sinal, o que auxilia no desenvolvimento de um método para sua determinação.

4.2.3.3. Interferência de cloro

A determinação de bromo é suscetível a um potencial interferente que é abundante na natureza: o cloro. Dos elementos testados para geração de molécula diatômica de Br, todos possuem maior força de ligação maior com o Cl do que com o Br. Com isso, haveria uma competição entre os dois halogênios, no qual o cloro teria preferência. A eliminação do cloro no preparo de amostra seria muito complexa, sem que houvesse perda de bromo no procedimento, devido à similaridade das propriedades de ambos os elementos. O alumínio poderia ser um potencial interferente desta técnica, porém sua abundância nas amostras geralmente não é significativa para que resultasse em um revés. Portanto, o estudo de interferência de cloro foi conduzida.

Pela Figura 42A, é evidente concluir que o cloro possui uma grande influência no sinal de absorvância de CaBr – ainda com maior número de mols de Br, o sinal chega a diminuir 20 % do inicial. Quando o número de mols de Cl atinge mais de dez vezes o de Br, o valor de absorvância obtido para a molécula CaBr é de 20 % do sinal inicial, e essa diferença de concentração entre os dois elementos é facilmente encontrada na natureza (aproximadamente 650 vezes maior de cloro do que bromo, em número de átomos) [240]. Este é um sério problema, visto que essa influência prejudicaria significativamente a determinação de bromo, mesmo a concentrações relativamente baixas de cloro.

Figura 42. Estudo da interferência de Cl. (A) Sinal de absorvância de CaBr, em 600,422 nm, e (B) razão de absorvância de $\text{Ca}^{79}\text{Br}/\text{Ca}^{81}\text{Br}$ em função da quantidade de Cl, para soluções com 0,5 μg de Br, 100 μg de Ca e 10 μg de Pd. As incertezas são expressadas como desvio padrão ($n = 5$).

A Figura 42B evidencia que quase não há flutuação dos sinais obtidos para a razão das absorvâncias de $\text{Ca}^{79}\text{Br}/\text{Ca}^{81}\text{Br}$, com exceção da razão molar Cl/Br igual a 22, na qual a influência do cloro é demasiada. Portanto, a aplicação de ID pode contornar esta interferência provida pelo cloro, e assim ampliar a determinação de bromo por HR CS GFMS.

4.2.3.4. Determinação de bromo em amostras sólidos por diluição isotópica

A avaliação do método desenvolvido para determinação de bromo por ID ocorreu por meio de duas amostras sólidas certificadas: uma amostra de folha de tomate (NIST SRM 1573a) e de PVC (PVC-H-01A). Ambas as amostras foram escolhidas devido, principalmente, ao seu alto conteúdo de cloro (6600 mg kg^{-1} para SRM 1573a e aproximadamente 55 % em massa no PVC). Deste modo, o potencial do método de ID para contornar este problema pode ser avaliado.

Para a análise de sólidos, espera-se que as condições aplicadas a líquidos não sejam compatíveis aos sólidos. Geralmente, são necessários pré-tratamentos, seleção de massa de amostra, avaliação dos parâmetros instrumentais para análise de sólidos, otimização da vaporização (o analito não está disponível como em amostras líquidas), e finalmente o padrão a ser aplicado [48]. Em conjunto a estes problemas, soma-se a possibilidade de aplicação de ID neste sistema, a qual não possui registros de ter sido aplicada para GFMA.

Notou-se que a injeção de $10 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd não eram suficientes para estabilizar a molécula de CaBr no forno de grafite. As PdNPs, por outro lado, já apresentaram resultados satisfatórios para geração da molécula CS para determinação de enxofre em diesel e amostras sólidas [138,241]. Portanto, uma solução foi preparada como descrita na Seção 4.2.2.2 e encontrou-se um valor ótimo de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de PdNPs para aplicação em amostras sólidas. Para o Ca, observou-se que a quantidade otimizada permaneceu adequada para a determinação de sólidos, por isso a quantidade de $100 \text{ }\mu\text{g}$ foi mantida.

Para estabilização do sinal de absorvância da molécula de CaBr, foi necessário alterar as condições de temperatura do forno de grafite. As diferenças da aplicação de soluções (no caso, os padrões da curva de calibração) e de sólidos estão listadas na Tabela 17. Inesperadamente, a temperatura de pirólise apresentou uma grande influência para ambas as

4. Análises isotópicas: Bromo - Resultados e discussão

amostras – a temperatura de pirólise para folhas de tomate foi estabelecida para 400 °C, enquanto a de PVC, 1000 °C.

Para comparação dos métodos, uma curva de calibração externa com padrão aquoso de Br foi preparada para análise de SS-HR CS GFMAS, com faixa de massa de Br 30 e 500 ng. As figuras de mérito obtidas foram: R^2 igual a 0,9991; LD de 4,0 ng; e LQ de 13 ng. Esta determinação empregou o comprimento de onda de 625,315 nm, com as condições descritas na Tabela 17. Os resultados obtidos para ambos os CRMs encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19. Determinação de bromo por SS-HR CS GFMAS por calibração externa e por ID. As incertezas experimentais são expressas como intervalo de confiança de 95 % (n = 5)

Amostra	Concentração de bromo (mg kg ⁻¹)		
	Certificado	SS-HR CS GFMAS	ID-SS-HR CS GFMAS
PVC	1100 ± 44	N.A.	1081 ± 112
Folhas de tomate	1300 ^a	102 ± 11	1381 ± 71

a. Valor de referência

Não foi possível determinar a concentração de bromo na amostra de PVC por SS-HR CS GFMAS, provavelmente devido à alta concentração de cloro nela contida. No caso das folhas de tomate, o valor obtido pelo mesmo método de calibração apresentou valor de, aproximadamente, 8 % do valor de referência. Esta diferença é justificada, pois neste CRM a razão molar entre Cl e Br é maior do que 10, o que afetaria consideravelmente o valor obtido por uma determinação direta, como foi observado pela Figura 42.

Por outro lado, ID-SS-HR CS GFMAS apresentou valores próximos aos certificados/indicados, não apresentando diferenças significativas pelo teste t de Student com 95 % de intervalo de confiança (Tabela 19). O perfil tridimensional da molécula CaBr na amostra de folhas de tomate misturadas à solução de traçador pode ser observado na Figura

43, a qual ressalta a ausência de interferentes durante a análise. Este método foi empregado como descrito na seção 2.3 e o cálculo da concentração de Br foi realizado através da Equação 2. Para a estimativa do LD deste método, utilizou-se cálculo descrito na Seção 4.1.3.4, através de BEC, e foi encontrado o valor de 64 ng.

Figura 43. Espectro tridimensional da molécula CaBr na região de 600,4 nm por ID-SS-HR CS MAS do CRM NIST 1573a (aproximadamente 1,0 μg de Br) misturado à solução de traçador isotópico, com 100 μg de Ca e 5 μg de PdNPs. Em destaque, observam-se as cabeças de banda das moléculas de Ca^{79}Br (600,492 nm), Ca^{81}Br (600,467 nm), e CaBr (elementar; 600,422 nm).

Como mencionado, uma das desvantagens dessa aplicação é a perda de sensibilidade (aproximadamente uma ordem de grandeza superior à maioria dos trabalhos de determinação

de Br por HR CS GFMS). Por outro lado, a possibilidade de suprimir uma interferência química releva a aplicação de ID para amostras complexas. Desse modo, o método proposto para determinação de Br em amostras sólidas por ID-SS-HR CS GFMS demonstrou sólido embasamento para sua aplicação em análises.

4.2.4. Conclusões parciais

Similar ao espectro de monossulfeto de carbono, a molécula CaBr não apresentou duas cabeças de banda entre os isótopos bem definidas como as observadas para Al^{35}Cl e Al^{37}Cl . Porém, em apenas uma janela espectral, pode-se observar distintos pares de absorção molecular isotópicos, com diferentes sensibilidades. Além disso, observou-se dois comprimentos de onda correspondentes a molécula CaBr – como uma “sobreposição” dos picos de Ca^{79}Br e Ca^{81}Br – a qual pode ser usada quando o foco não é a determinação elementar, como ocorre em algumas otimizações, com maior intensidade.

Novamente foi observada a vantagem de empregar a altura de pico nas análises isotópicas de HR CS GFMS ao invés da clássica abordagem de área. Para este trabalho, foi possível obter uma precisão de aproximadamente 2,5 %, com aplicação de modificador químico baseado em Pd e Ca para geração da molécula.

Como novo passo para investigação de ID-HR CS GFMS, a aplicação direta de sólidos foi realizada com sucesso, mesmo ao empregar soluções de traçador à amostra sólida. Esta técnica reforçou sua capacidade de corrigir interferências que não seriam possíveis por meios simples. Dessa forma, ampliou-se a versatilidade promovida por essa técnica, com sua nova aplicação de análise isotópica em sólidos.

5. Conclusões

Os métodos desenvolvidos para determinação de bromo e enxofre por HR CS GFMAS obtiveram êxito em sua função. Para o bromo, evidenciou-se seu potencial como teste preliminar para a avaliação de PBBs e PBDEs, de acordo com os parâmetros exigidos pela diretiva RoHS.

As duas matrizes estudadas para o enxofre demonstram a versatilidade dos preparos de amostras que podem ser implementados. A suspensão efetuada em carvão é um método simples e rápido, e ela apresentou LD inferior ao método da ASTM D4239, que visa a quantificação de S nesta matriz. Os dois métodos estudados para a detecção da molécula CS em diesel, emulsão alcoólica e análise direta, demonstraram a complementaridade existente entre elas. As emulsões são de preparo rápido e simples, porém obteve-se altos valores de LD e LQ, não suficientes para determinar concentração de S em diesel S-10. Para incrementar a sensibilidade do método, a análise direta de diesel foi testada, cujos valores ($LD\ 3\ mg\ kg^{-1}$) diferiram em aproximadamente 40 vezes da emulsão alcoólica, porém com uma limitação de determinação para diesel com cerca de $250\ mg\ kg^{-1}$. Não obstante, o emprego de PdNPs auxiliou significativamente a análise direta de diesel, o que evidencia seu potencial como modificador químico.

Pela primeira vez na literatura, o conceito de deslocamento isotópico foi avaliado em HR CS MAS. A primeira observação deste efeito, na molécula AlCl, confirmaram a presença de duas distintas moléculas, $Al^{35}Cl$ e $Al^{37}Cl$, com distanciamento suficiente para que permitisse seu posterior estudo. Esta propriedade apresentou vantagens únicas, que não eram possíveis em AAS, como a determinação da razão isotópica molecular para elucidação de sua composição, e principalmente a aplicação de diluição isotópica como método de calibração. O estudo de interferência de cálcio avaliado para AlCl corroborou seu potencial para correção de interferentes. Este efeito foi também observado nas moléculas $Ca^{79}Br$ e $Ca^{81}Br$, cujo

interferente era o cloro. Além de confirmar a aplicação positiva de diluição isotópica, o estudo de CaBr comprovou a extensão desta calibração a amostras sólidas, o que amplia seu potencial analítico.

Portanto, concluiu-se que todos os métodos propostos são viáveis para aplicação e realçam a investigação da técnica de HR CS GFMAS. Contudo, há possibilidades inovadoras de aplicação que pouco foram exploradas, como apresentado pelo deslocamento isotópico, o que assegura uma continuidade de estudos para melhor compreensão do potencial pleno disposto por HR CS MAS.

Referências bibliográficas

- [1] B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3^a ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [2] G. Kirchhoff, R. Bunsen, *Ann. Phys.-Berlin*, 110 (1860) 161–189.
- [3] S.R. Koirtiyohann, *Spectrochim. Acta*, 35B (1980) 663–670.
- [4] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 7 (1955) 108–117.
- [5] M.A. Griggs, R. Johnstin, B.E. Elledge, *Anal. Chem.*, 13 (1941) 99–101.
- [6] T.T. Woodson, *Rev. Sci. Instrum.*, 10 (1939) 308–311.
- [7] H.M. Crosswhite, G.H. Dieke, C.S. Legagneur, *J. Opt. Soc. Am.*, 45 (1955) 270–280.
- [8] B. Welz, M.G.R. Vale, É.R. Pereira, I.N.B. Castilho, M.B. Dessuy, *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (2014) 799–821.
- [9] H. Iams, B. Salzberg, *Proc. IRE*, 23 (1935) 55–64.
- [10] B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 17, (1961) 761–770.
- [11] W. Slavin, D.C. Manning, G.R. Carnrick, *At. Spectrosc.* 2 (1981) 137–145.
- [12] P.N. Keliher, C.C. Wohlers, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 682–687.
- [13] A.T. Zander, T.C. O'Haver, P.N. Keliher, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1166–1175.
- [14] B.T. Jones, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1670–1674.
- [15] R. Fernando, C.P. Calloway Jr., B.T. Jones, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1556–1560.
- [16] R. Fernando, B.T. Jones, *Spectrochim. Acta*, 49B (1994) 615–626.
- [17] C.M.M. Smith, J.M. Harnly, *Spectrochim. Acta*, 49B (1994) 387–398.
- [18] J.M. Harnly, *Anal. Bioanal. Chem.*, 355 (1996) 501–509.
- [19] J.B. True, R.H. Williams, M.B. Denton, *Appl. Spectrosc.*, 53 (1999) 1102–1110.
- [20] J. M. Harnly, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 137–146.
- [21] B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta B*, 54 (1999) 1637–1646.
- [22] M. Schuetz, J. Murphy, R.E. Fields, J.M. Harnly, *Spectrochim. Acta B*, 55 (2000) 1895–1912.

- [23] J.A. Rust, J.A. Nóbrega, C.P. Calloway Jr., B.T. Jones, *Anal. Sci.*, 21 (2005) 1009–1013.
- [24] J.A. Rust, J.A. Nóbrega, C.P. Calloway Jr., B.T. Jones, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 589–598.
- [25] S. Geisler, M. Okruss, H. Becker-Ross, M.D. Huang, N. Esser, S. Florek, *Spectrochim. Acta B*, 107 (2015) 11–16.
- [26] D. Katskov, *Spectrochim. Acta B*, 105 (2015) 25–37.
- [27] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS*, Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [28] J.M. Harnly, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 933A–943A.
- [29] J.M. Harnly, T.C. O'Haver, B. Golden, W.R. Wolf, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 2007–2014.
- [30] N.J. Miller-Ihli, T.C. O'Haver, J.M. Harnly, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 176–181.
- [31] S.A. Lewis, T.C. O'Haver, J.M. Harnly, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1066–1070.
- [32] J.M. Harnly, N.J. Miller-Ihli, T.C. O'Haver, *Spectrochim. Acta B*, 39 (1984) 305–320.
- [33] E. Lundberg, W. Frech, J.M. Harnly, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 1115–1119.
- [34] H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, R. Weisse, *Anal. Bioanal. Chem.*, 355 (1996) 300–303.
- [35] K.P. Schmidt, H. Becker-Ross, S. Florek, *Spectrochim. Acta B*, 45 (1990) 1203–1210.
- [36] H. Becker-Ross, S. Florek, R. Tischendorf, G.R. Schmecher, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995) 61–64.
- [37] S. Florek, H. Becker-Ross, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995) 145–147.
- [38] S. Florek, H. Becker-Ross, T. Florek, *Anal. Bioanal. Chem.*, 355 (1996) 269–271.
- [39] H. Becker-Ross, S.V. Florek, *Spectrochim. Acta B*, 52 (1997) 1367–1375.
- [40] U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, *Spectrochim. Acta B*, 51 (1996) 1095–1105.
- [41] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 220–229.
- [42] D.L.G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, *Analytica*, 18 (2005) 58–67.

- [43] B. Welz, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, M.G.R. Vale, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 873–883.
- [44] B. Welz, M.G.R. Vale, D.L.G. Borges, U. Heitmann, *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007) 2085–2095.
- [45] B. Welz, S. Morés, E. Carasek, M.G.R. Vale, M. Okruss, H. Becker-Ross, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 45 (2010) 327–354.
- [46] M. Resano, E. García-Ruiz, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399 (2011) 323–330.
- [47] M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, *Spectrochim. Acta B*, 88 (2013) 85–97.
- [48] M. Resano, M. Aramendía, M.A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 2229–2250.
- [49] M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014) 2239–2259.
- [50] L.P. Bédard, *Geostand. Geoanal. Res.*, 30 (2006) 183–186.
- [51] M.G.R. Vale, N. Oleszczuk, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 41 (2006) 377–400.
- [52] M. Resano, F. Vanhaecke, M.T.C. de Loos-Vollebregt, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 (2008) 1450–1475.
- [53] A. Taylor, S. Branch, M.P. Day, M. Patriarca, M. White, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 653–692.
- [54] M.A. Karabegov, *Meas. Tech.*, 53 (2011) 1174–1181.
- [55] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 4^a ed., Chapman & Hall: Londres, 1976.
- [56] A.F. da Silva, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, B. Welz, A.J. Curtius, U. Heitmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 1321–1326.
- [57] U. Heitmann, B. Welz, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 1222–1230.
- [58] M. Resano, L. Rello, M. Flórez, M.A. Belarra, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 321–328.
- [59] D. Katskov, M. Hlongwane, U. Heitmann, S. Florek, *Spectrochim. Acta B*, 71–72 (2012) 14–23.
- [60] M.D. Huang, H. Becker-Ross, M. Okruss, S. Geisler, S. Florek, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27 (2012) 982–988.

- [61] U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis – Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP*, Springer-Verlag: Berlim, 1998.
- [62] I.M. Dittert, D.L.G. Borges, B. Welz, A.J. Curtius, H. Becker-Ross, *Microchim. Acta*, 167 (2009) 21–26.
- [63] R.G.O. Araujo, F. Vignola, I.N.B. Castilho, B. Welz, M.G.R. Vale, P. Smichowski, S.L.C. Ferreira, H. Becker-Ross, *Microchem. J.*, 109 (2013) 36–40.
- [64] M. Resano, A.C. Lapeña, M.A. Belarra, *Anal. Methods*, 5 (2013) 1130–1139.
- [65] N.S. Feichtmeier, K. Leopold, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014) 3887–3894.
- [66] A.V. Zmozinski, T. Llorente-Mirandes, I.C.F. Damin, J.F. López-Sánchez, M.G.R. Vale, B. Welz, M.M. Silva, *Talanta*, 134 (2015) 224–231.
- [67] A.M. Orani, E. Han, P. Mandjukov, E. Vassileva, *Spectrochim. Acta B*, 103–104 (2015) 131–143.
- [68] M. Resano, E. Mozas, C. Crespo, J. Briceño, J. del Campo Menoyo, M.A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 1864–1873.
- [69] A.F. da Silva, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, B. Welz, A.J. Curtius, U. Heitmann, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 1835–1841.
- [70] L.M.G. dos Santos, R.G.O. Araujo, B. Welz, S.do C. Jacob, M.G.R. Vale, H. Becker-Ross, *Talanta*, 78 (2009) 577–583.
- [71] L.M.G. dos Santos, B. Welz, R.G.O. Araujo, S.do C. Jacob, M.G.R. Vale, A. Martens, I.B.G. Martens, H. Becker-Ross, *J. Agric. Food Chem.*, 57 (2009) 10089–10094.
- [72] A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz, J.B. de Andrade, *Talanta*, 115 (2013) 55–60.
- [74] A.V. Zmozinski, T. Pretto, A.R. Borges, M.G.R. Vale, *Anal. Methods*, 7 (2015) 3735–3741.
- [75] A.S. Ribeiro, M.A. Vieira, A.F. da Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, A.J. Curtius, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 693–698.
- [76] M. Resano, E. Bolea-Fernández, E. Mozas, M.R. Flórez, P. Grinberg, R.E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 657–665.

- [77] F.G. Lepri, D.L.G. Borges, R.G.O. Araujo, B. Welz, F. Wendler, M. Krieg, H. Becker-Ross, *Talanta*, 81 (2010) 980–987.
- [78] A. Virgilio, J.A. Nóbrega, J.F. Rêgo, J.A. Gomes Neto, *Spectrochim. Acta B*, 78 (2012) 58–61.
- [79] A.R. Borges, L.L. François, E.M. Becker, M.G.R. Vale, B. Welz, *Microchem. J.*, 119 (2015) 169–175.
- [80] B. Gómez-Nieto, M.J. Gissera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Talanta*, 116 (2013) 860–865.
- [81] M. Resano, J. Briceño, M.A. Belarra, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 520–529.
- [82] R.G.O. Araujo, F. Vignola, I.N.B. Castilho, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R. Vale, P. Smichowski, S.L.C. Ferreira, H. Becker-Ross, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 378–382.
- [83] P. Mandjukov, A.M. Orani, E. Han, E. Vassileva, *Spectrochim. Acta B*, 103–104 (2015) 24–33.
- [84] L. Rello, A.C. Lapeña, M. Aramendía, M.A. Belarra, M. Resano, *Spectrochim. Acta B*, 81 (2013) 11–19.
- [85] A.A. Shaltout, B. Welz, I.N.B. Castilho, *Atmos. Environ.*, 81 (2013) 18–24.
- [86] L. Colares, É.R. Pereira, J. Merib, J.C. Silva, J.M. Silva, B. Welz, E. Carasek, D.L.G. Borges, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30 (2015) 381–388.
- [87] M. Resano, J. Briceño, M.A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.*, 24 (2009) 1343–1354.
- [88] D.L.G. Borges, A.F. da Silva, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, *Microchim. Acta*, 154 (2006) 101–107.
- [89] D.L.G. Borges, A.F. da Silva, B. Welz, A.J. Curtius, U. Heitmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 763–769.
- [90] J.F. Rêgo, A. Virgilio, J.A. Nóbrega, J.A. Gomes Neto, *Talanta*, 100 (2012) 21–26.
- [91] L.-J. Zhao, T. Ren, R.-G. Zhong, *Anal. Lett.*, 45 (2012) 2467–2481.
- [92] R. Lemaire, D. Del Bianco, L. Garnier, J.L. Beltramo, *Anal. Lett.*, 46 (2013) 2265–2278.
- [93] S. Gunduz, S. Akman, *Food Chem.*, 141 (2013) 2634–2638.
- [94] S. Gunduz, S. Akman, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 65 (2013) 34–37.

- [95] S. Kelestemur, M. Özcan, *Microchem. J.*, 118 (2015) 55–61.
- [96] A.I. Barros, T.V. Silva, E.C. Ferreira, J.A. Gomes Neto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 26 (2015) 140–146.
- [97] S. Atilgan, S. Akman, A. Baysal, Y. Bakircioglu, T. Szigeti, M. Óvári, G. Záray, *Spectrochim. Acta B*, 70 (2012) 33–38.
- [98] M. Resano, M.R. Flórez, I. Queral, E. Marguá, *Spectrochim. Acta B*, 105 (2015) 38–46.
- [99] R.G.O. Araujo, B. Welz, F. Vignola, H. Becker-Ross, *Talanta*, 80 (2009) 846–852.
- [100] R.G.O. Araujo, B. Welz, I.N.B. Castilho, M.G.R. Vale, P. Smichowski, S.L.C. Ferreira, H. Becker-Ross, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 580–584.
- [101] I.N.B. Castilho, É.R. Pereira, B. Welz, A.A. Shaltout, E. Carasek, I.B.G. Martens, *Anal. Methods*, 6 (2014) 2870–2875.
- [102] A.F. Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, A. Klassen, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta B*, 59 (2004) 841–850.
- [103] J. Briceño, M.A. Belarra, K.A.C. De Schamphelaere, S. Vanblaere, C.R. Janssen, F. Vanhaecke, M. Resano, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 503–510.
- [104] B. Welz, F.G. Lepri, R.G.O. Araujo, S.L.C. Ferreira, M.-D. Huang, M. Okrus, H. Becker-Ross, *Anal. Chim. Acta*, 647 (2009) 137–148.
- [105] D.J. Butcher, *Anal. Chim. Acta*, 804 (2013) 1–15.
- [106] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 91^a ed., CRC Press: Boca Raton, 2010.
- [107] M. Aramendía, M.R. Flórez, M. Piette, F. Vanhaecke, M. Resano, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 1964–1973.
- [108] P. Vainikka, M. Hupa, *Fuel*, 95 (2012) 1–14.
- [109] A.S. McCall, C.F. Cummings, G. Bhave, R. Vanacore, A. Page-McCaw, B.G. Hudson, *Cell*, 157 (2014) 1380–1392.
- [110] P. Vainikka, M. Hupa, *Fuel*, 94 (2012) 34–51.
- [111] M. Alaei, P. Arias, A. Sjödin, Å. Bergman, *Environ. Int.*, 29 (2003) 683–689.
- [112] C.A. de Wit, *Chemosphere*, 46 (2002) 583.

- [113] N. Cappelletti, E. Speranza, L. Tatone, M. Astoviza, M.C. Migoya, J.C. Colombo, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22 (2015) 7093–7100.
- [114] D. Chen, R.C. Hale, *Environ. Int.*, 35 (2010) 800–811.
- [115] International Programme on Chemical Safety (ICPS), *Polybrominated Biphenyls*. Genebra, 1994.
- [116] R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 945–956.
- [117] K. Thuresson, Å. Bergman, K. Jakobsson, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1980–1986.
- [118] K. Ni, Y. Lu, T. Wang, K. Kannan, J. Gosens, L. Xu, Q. Li, L. Wang, S. Liu, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 216 (2013) 607–623.
- [119] V. Linares, M. Bellés, J.L. Domingo, *Arch. Toxicol.*, 89 (2015) 335–356.
- [120] Diretiva 2002/95/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de janeiro de 2003 sobre a restrição do uso de certas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos.
- [121] IEC 62321, *Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalente chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*, 2008.
- [122] R. von der Recke, W. Vetter, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 1590–1595.
- [123] W. Vetter, R. von der Recke, P. Ostropwicz, N. Rosenfelder, *Chemosphere*, 78 (2010) 134–138.
- [124] X. -L. Zhang, X. -J. Luo, H. -Y. Liu, L. -H. Yu, S. -J. Chen, B. -X. Mai, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 400–405.
- [125] N. Ali, S. Harrad, E. Goosey, H. Neels, A. Covaci, *Chemosphere*, 83 (2011) 1360–1365.
- [126] G.T. Tomy, K. Pleskach, G. Arsenault, D. Potter, R. McCrindle, C.H. Marvin, E. Sverko, S. Tittlemier, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 543–549.
- [127] T.M. Kolic, L. Shen, K. MacPherson, L. Fayez, T. Gobran, P.A. Helm, C.H. Marvin, G. Arsenault, E.J. Reiner, *J. Chromatogr. Sci.*, 47 (2009) 83–91.

- [128] G. Arsenault, A. Lough, C. Marvin, A. McAlees, R. McCrindle, G. MacInnes, K. Pleskatch, D. Potter, N. Riddell, E. Sverko, S. Tittlemeir, G. Tomy, *Chemosphere*, 72 (2008) 1163–1170.
- [129] S.N. Zhou, E.J. Reiner, C. Marvin, T. Kolic, N. Riddell, P. Helm, F. Dorman, M. Misselwitz, I.D. Brindle, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 633–641.
- [130] R.J. Letcher, S. Chu, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 8615–8621.
- [131] S.N. Zhou, E.J. Reiner, C. Marvin, P. Helm, N. Riddell, F. Dorman, M. Misselwitz, L. Shen, P. Crozier, K. MacPherson, I. Brindle, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (2010) 1311–1320.
- [132] N. Riddell, G. Arsenault, J. Klein, A. Lough, C.H. Marvin, A. McAlees, R. McCrindle, G. MacInnis, E. Sverko, S. Tittlemier, G.T. Tomy, *Chemosphere*, 74 (2009) 1538–1543.
- [133] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *Spectrochim. Acta B*, 63 (2008) 566–570.
- [134] É.R. Pereira, I.N.B. Castilho, B. Welz, J.S. Gois, D.L.G. Borges, E. Carasek, J.B. de Andrade, *Spectrochim. Acta B*, 96 (2014) 33–39.
- [135] S. Gunduz, S. Akman, *Microchem. J.*, 116 (2014) 1–6.
- [136] T. Limburg, J.W. Einax, *Microchem. J.*, 107 (2013) 31–36.
- [137] M.R. Flórez, M. Resano, *Spectrochim. Acta B*, 88 (2013) 32–39.
- [138] M. Resano, M.R. Flórez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27 (2012) 401–412.
- [139] ASTM D 4239-05, *Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods*, ASTM International, 2005.
- [140] M. Necemer, P. Kump, M. Rajcevic, R. Jacimovic, B. Budic, M. Ponikvar, *Spectrochim. Acta B*, 58 (2003) 1367–1373.
- [141] A. Mroczek, G. Werner, R.W.W. Schrön, *Anal. Bioanal. Chem.*, 361 (1998) 34–42.
- [142] H. Lachas, R. Richaud, K.E. Jarvis, A.A. Herod, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti, *Analyst*, 124 (1999) 177–184.
- [143] L.L. Yu, W.R. Kelly, J.D. Fassett, R.D. Vocke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 140–145.
- [144] R. Clough, P. Evans, T. Catterick, H.E. Evans, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 6126–6132.

- [145] N.J. Miller-Ihli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 73–81.
- [146] N.J. Miller-Ihli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 205–212.
- [147] S.M. Maia, J.B.B. da Silva, A.J. Curtius, B. Welz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 (2000) 1081–1086.
- [148] S.M. Maia, D. Pozebon, A.J. Curtius, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 330–337.
- [149] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *Spectrochim. Acta B*, 61 (2006) 181–188.
- [150] U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M.D. Huang, M. Okruss, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 1314–1320.
- [151] G. Baumbach, T. Limburg, J.W. Einax, *Microchem. J.*, 106 (2013) 295–299.
- [152] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 1877–1881.
- [153] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, C.-D. Patz, *Anal. Bioanal. Chem.*, 390 (2008) 361–367.
- [154] Y. Wang, J.-X. Li, *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 29 (2009) 1418–1421.
- [155] A. Baysal, S. Akman, *Talanta*, 85 (2011) 2662–2665.
- [156] R. Mior, S. Morés, B. Welz, E. Carasek, J.B. de Andrade, *Talanta*, 106 (2013) 368–374.
- [157] G. Jim, D. Katskov, P. Tittarelli, *Talanta*, 83 (2011) 1687–1694.
- [158] J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4^a ed., CRC Press: Boca Raton, 2006.
- [159] Z. Deng, T. Wang, Z. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 480–486.
- [160] S.K. Ganguly, *Pet. Sci. Technol.*, 31 (2013) 672–679.
- [161] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today*, 153 (2010) 1–68.
- [162] H. Shang, H. Zhang, W. Du, Z. Liu, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19 (2013) 1426–1432.
- [163] <http://www.unep.org/transport/pcf/pd/pblowsulfurpaper.pdf>, acessado em julho/2014.
- [164] Z. Kowalewska, H. Laskowska, *Energy Fuels*, 26 (2012) 6843–6853.

- [165] R.E. Santelli, E.P. Oliveira, M.deF.B. de Carvalho, M.A. Bezerra, A.S. Freire, *Spectrochim. Acta B*, 63 (2008) 800–804.
- [166] C.G. Young, R.S. Amais, D. Schiavo, E.E. Garcia, J.A. Nóbrega, B.T. Jones, *Talanta*, 84 (2011) 995–999.
- [167] P. Evans, C. Wolff-Briche, B. Fairman, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 964–969.
- [168] F. Liang, M. Lu, M.E. Birch, T.C. Keener, Z. Liu, *J. Chromatogr. A*, 1114 (2006) 145–153.
- [169] R. Hua, Y. Li, W. Liu, J. Zheng, H. Wei, J. Wang, X. Lu, H. Kong, G. Xu, *J. Chromatogr. A*, 1019 (2003) 101–109.
- [170] S. Pessayre, R. Bacaud, C. Geantet, M. Vrinat, *Fuel*, 78 (1999) 857–860.
- [171] K. Zhang, J. Hu, S. Gao, Y. Liu, X. Huang, X. Bao, *Energy Policy*, 38 (2010) 2934–2940.
- [172] I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz and H. Becker-Ross, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 537–543.
- [173] H.S. Ferreira, F.G. Lepri, B. Welz, E. Carasek and M.-D. Huang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 1039–1045.
- [174] N. Ozbek, S. Akman, *J. Agric. Food Chem.*, 61 (2013) 4816–4821.
- [175] Z. Kowalewska, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 546–556.
- [176] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 594–600.
- [177] H.M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, *Spectrochim. Acta B*, 57 (2002) 1835–1853.
- [178] G. Valerio, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 1969–1974.
- [179] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Imperial College Press: Londres, 2004.
- [180] S. Akman, B. Welz, N. Tokman, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 1349–1356.
- [181] R.B. Evans, *Lung*, 183 (2004) 151–167.
- [182] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *Spectrochim. Acta B*, 61 (2006) 959–964.

- [183] A. Doyle, A. Saavedra, M.L.B. Tristao, L.A.N. Mendes, R.Q. Aucelio, *Spectrochim. Acta B*, 86 (2013) 102–107.
- [184] M. Fechetia, A.L. Tognon, M.A.M.S. da Veiga, *Spectrochim. Acta B*, 71-72 (2012) 98–101.
- [185] J.S. de Gois, E.R. Pereira, B. Welz, D.L.G. Borges, *Spectrochim. Acta B*, 105 (2015) 12–17.
- [186] M.U. Rahim, X. Gao, H. Wu, *Fuel*, 129 (2014) 314–317.
- [187] T.A. Labutin, A.M. Popov, S.M. Zaytsev, N.B. Zorov, M.V. Belkov, V.V. Kiris, S.N. Raikov, *Spectrochim. Acta B*, 99 (2014) 94–100.
- [188] P.A. Mello, J.S. Barin, F.A. Duarte, C.A. Bizzi, L.O. Diehl, E.I. Muller, E.M.M. Flores, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405 (2013) 7615–7642.
- [189] E.R. Pereira, B. Welz, A.H.D. Lopez, J.S. de Gois, G.F. Caramori, D.L.G. Borges, E. Carasek, J.B. de Andrade, *Spectrochim. Acta Part B*, 102 (2014) 1–6.
- [190] M. Baskaran, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 2012.
- [191] N.C. Sturchio, J.K. Bohlke, A.D. Beloso Jr., S.H. Streger, L.J. Heraty, P.B. Hatzinger, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 2796–2802.
- [192] A. Sun, Q. Xu, S. Xu, H. Shen, J. Sun, Y. Zhang, *Chem. Geol.*, 381 (2014) 21–25.
- [193] C. Luo, Y. Xiao, H. Wen, H. Ma, Y. Ma, Y. Zhang, Y. Zhang, M. He, *Appl. Geochem.*, 47 (2014) 141–149.
- [194] J. Fietzke, M. Frische, T.H. Hansteen, A. Eisenhauer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 (2008) 769–772.
- [195] Y. Zakon, L. Halicz, F. Gelman, *Anal. Chem.*, 86 (2014) 6495–6500.
- [196] C. Wiegert, M. Mandalakis, T. Knowles, P.N. Polymenakou, C. Aeppli, J. Machačkova, H. Holmstrand, R.P. Evershed, R.D. Pancost, O. Gustafsson, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 6449–6456.
- [197] M. Wu, Y. Qian, J.M. Boyd, S.E. Hrudey, X.C. Le, X.-F. Li, *J. Chromatogr. A*, 1359 (2014) 156–161.

- [198] F. Vanhaecke, P. Degryse, *Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications using ICP-MS*, Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [199] R.E. Russo, A.A. Bol'shakov, X. Mao, C.P. McKay, D.L. Perry, O. Sorkhabi, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 99–104.
- [200] R.E. Russo, X. Mao, J.J. Gonzalez, V. Zorba, J. Yoo, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 6162–6177.
- [201] X. Mao, A.A. Bol'shakov, D.L. Perry, O. Sorkhabi, R.E. Russo, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 604–609.
- [202] A. Sarkar, X. Mao, R.E. Russo, *Spectrochim. Acta B*, 92 (2014) 42–50.
- [203] M. Dong, X. Mao, J.J. Gonzalez, J. Lu, R.E. Russo, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 2899–2906.
- [204] A. Sarkar, X. Mao, G.C.Y. Chan, R.E. Russo, *Spectrochim. Acta B*, 88 (2013) 46–53.
- [205] X. Mao, A.A. Bol'shakov, I. Choi, C.P. McKay, D.L. Perry, O. Sorkhabi, R.E. Russo, *Spectrochim. Acta Part B*, 66 (2011) 767–775.
- [206] H. Wiltse, K. Prattes, M. Zischka, G. Knapp, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 341–346.
- [207] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecule Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2^a ed., D. Van Nostrand: Nova York, 1950.
- [208] R. Nowka, K. Eichardt, B. Welz, *Spectrochim. Acta B*, 55 (2000) 517–524.
- [209] M. Resano, M. Aramendia, F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 1036–1044.
- [210] B. López-Ruiz, *J. Chromatogr. A*, 881 (2000) 607–627.
- [211] R. Taurino, M. Cannio, T. Mafredini, P. Pozzi, *Environ. Technol.*, 35 (2014) 3147–3152.
- [212] H. Fink, U. Panne, M. Theisen, R. Niessner, T. Probst, X. Lin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 368 (2000) 235–239.
- [213] T. Gorewoda, Z. Mzyk, J. Anyszkiewicz, J. Charasińska, *Spectrochim. Acta B*, 106 (2015) 8–12.
- [214] J. An, H. Jung, J.-R. Bae, H.-O. Yoon, J. Seo, *Spectrochim. Acta B*, 91 (2014) 1–4.

- [215] N. Miskolczi, W.J. Hall, N. Borsodi, P.T. Williams, A. Angyal, *Microchem. J.*, 99 (2011) 60–66.
- [216] T. Miura, R. Okumura, Y. Iinuma, S. Sekimoto, K. Takamiya, M. Ohata, A. Hioki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303 (2015) 1417–1420.
- [217] J. Naozuka, M.A.M.S. da Veiga, P.V. Oliveira, E. de Oliveira, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 917–921.
- [218] A.L.H. Müller, C.A. Bizzi, J.S.F. Pereira, M.F. Mesko, D.P. Moraes, E.M.M. Flores, E.I. Muller, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22 (2011) 1649–1655.
- [219] C. Pasquini, E.V. de Aquino, M. das V. Rebouças, F.B. Gonzaga, *Anal. Chim. Acta*, 600 (2007) 84–89.
- [220] H. Balcone-Boissard, A. Michel, B. Villemant, *Geostand. Geoanal. Res.*, 33 (2009) 477–485.
- [221] R.S. Picoloto, S.M. Cruz, P.A. Mello, E.I. Muller, P. Smichowski, E.M.M. Flores, *Microchem. J.*, 116 (2014) 225–229.
- [222] K. Tagami, S. Uchida, I. Hirai, H. Tsukada, H. Takeda, *Anal. Chim. Acta*, 570 (2006) 88–92.
- [223] V. Romarís-Hortas, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, *Talanta*, 79 (2009) 947–952.
- [224] M. Sun, Y. Gao, B. Wei, X. Wu, *Talanta*, 81 (2010) 473–476.
- [225] A.L.H. Muller, P.A. Mello, M.F. Mesko, F.A. Duarte, V.L. Dressler, E.I. Muller, E.M.M. Flores, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1889–1894.
- [226] J.S. de Gois, É.R. Pereira, B. Welz, D.L.G. Borges, *Anal. Chim. Acta*, 852 (2014) 82–87.
- [227] J.-H. Chen, K.-en Wang, S.-J. Jiang, *Electrophoresis*, 28 (2007) 4227–4232.
- [228] B. Izgi, M. Kayar, *Talanta*, 139 (2015) 117–122.
- [229] R.E. Sturgeon, *Anal. Chem.*, 87 (2015) 3072–3079.
- [230] F. Gelman, L. Halicz, *Int. J. Mass Spectrom.*, 289 (2010) 167–169.
- [231] F. Cuyckens, L.I.L. Balcaen, K. De Wolf, B. De Samber, C. Van Looveren, R. Hurkmans, F. Vanhaecke, *Anal. Bioanal. Chem.*, 390 (2008) 1717–1729.

- [232] O. Shouakar-Stash, S.K. Frape, R.J. Drimmie, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 4027–4033.
- [233] A. González-Gago, J.M. Marchante-Gayón, M. Ferrero, J.I.G. Alonso, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 2879–2887.
- [234] S.F. Boulyga, K.G. Heumann, *Int. J. Mass Spectrom.*, 242 (2005) 291–296.
- [235] M. Ohata, T. Miura, *Anal. Chim. Acta*, 837 (2014) 23–30.
- [236] B. Meermann, M. Bockx, A. Laenen, C. Van Looveren, F. Cuyckens, F. Vanhaecke, *Anal. Bioanal. Chem.*, 402 (2012) 439–448.
- [237] A. González-Gago, J.M. Marchante-Gayón, J.I.G. Alonso, *Anal. Chem.*, 83 (2011) 3024–3032.
- [238] A. González-Gago, S.H. Brandsma, P.E.G. Leonards, J. de Boer, J.M. Marchante-Gayón, J.I.G. Alonso, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401 (2011) 2639–2649.
- [239] S.L. Blanco, J.M. Vieites, *Anal. Chim. Acta*, 672 (2010) 137–146.
- [240] H.E. Suess, H.C. Urey, *Rev. Mod. Phys.*, 28 (1956) 53–74.
- [241] F.V. Nakadi, A.L.C. Soares, M.A.M.S. da Veiga, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 1871–1879.
- [242] T. Frentiu, M. Ponta, R. Hategan, *Chem. Cent. J.*, 7 (2013) 43.
- [243] I. López-García, Y. Vicente-Martínez, M. Hernández-Córdoba, *Spectrochim. Acta B*, 101 (2014) 93–97.
- [244] J. Villanueva-Alonso, E. Peña-Vázquez, P. Bermejo-Barrera, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 659–665.
- [245] D.P.C. Quadros, M. Rau, M. Idress, E.S. Chaves, A.J. Curtius, D.L.G. Borges, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 373–377.
- [246] D. Bohrer, U. Heitmann, M.-D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, B. Welz, D. Bertagnolli, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 1012–1018.
- [247] T. Ren, L.J. Zhao, R.G. Zhong, *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 31 (2011) 3388–3391.
- [248] D.P.C. Quadros, D.L.G. Borges, *J. Braz. Chem. Soc.*, 24 (2013) 2033–2041.
- [249] V.R. Amorim Filho, J.A. Gomes Neto, *Anal. Sci.*, 25 (2009) 95–100.

- [250] H. Çiftçi, Ç. Er, Ö. Yalçinkaya, M.M. Temuz, A.R. Turker, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 94 (2014) 579–593.
- [251] H. Ciftci, C. Er, *Environ. Monit. Assess.*, 185 (2013) 2745–2753.
- [252] S. Hesse, T. Ristau, J.W. Einax, *Microchem. J.*, no prelo, doi: 10.1016/j.microc.2015.04.023
- [253] J. Sardans, F. Montes, J. Peñuelas, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 97–112.
- [254] M. Krawczyk, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 88 (2014) 377–384.
- [255] H. Matusiewicz, M. Krawczyk, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 54 (2009) 949–973.
- [256] M. Krawczyk, H. Matusiewicz, *J. Braz. Chem. Soc.*, 24 (2013) 749–757.
- [257] S.R. Oliveira, J.A. Gomes Neto, J.A. Nóbrega, B.T. Jones, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 316–320.
- [258] M.A. Bechlin, J.A. Gomes Neto, J.A. Nóbrega, *Microchem. J.*, 32 (2011) 134–138.
- [259] M.M.L. Guerrero, M.T. S. Cordero, E.V. Alonso, J.M.C. Pavón, A.G. de Torres, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30 (2015) 1169–1178.
- [260] W. Szwerc, I. Sowa, R. Kocjan, *Curr. Issues Pharm. Med. Sci.*, 27 (2014) 145–147.
- [261] A.M. Nunes, T.S. Acunha, E.Q. Oreste, F.G. Lepri, M.A. Vieira, A.J. Curtius, A.S. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22 (2011) 1850–1857.
- [262] Z.-X. Chen, B. Xiao, Y.-S. Zheng, Y. Zhang, H.-Q. Zhao, L.-L. Qi, F.-H. Meng, *Rock and Mineral Analysis*, 27 (2008) 95–98.
- [263] B. Gómez-Nieto, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Anal. Chim. Acta*, 854 (2015) 13–19.
- [264] J. Santos, M.T. Oliva-Teles, C. Delerue-Matos, M.B.P.P. Oliveira, *Food Chem.*, 151 (2014) 311–316.
- [265] G.C. Brandao, G.D. Matos, S.L.C. Ferreira, *Microchem. J.*, 98 (2011) 231–233.
- [266] J.A. Méndez, J.B. García, S.G. Martín, R.M.P. Crecente, C.H. Latorre, *Spectrochim. Acta B*, 106 (2015) 13–19.
- [267] A.A. Shaltout, M.S. Abdel-Aal, B. Welz, I.N.B. Castilho, *Anal. Lett.*, 46 (2013) 2089–2100.

- [268] T. Ren, L.J. Zhao, R.G. Zhong, *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 32 (2012) 2566–2571.
- [269] T. Ren, L.-J. Zhao, B.-S. Sun, R.-G. Zhong, *J. Environ. Qual.*, 42 (2013) 1752–1762.
- [270] L. Bianchin, D. Nadvorny, A.F. da Silva, M.G.R. Vale, M.M. da Silva, W.N.L. dos Santos, S.L.C. Ferreira, B. Welz, U. Heitmann, *Microchem. J.*, 82 (2006) 174–182.
- [271] A.A. Shaltout, J. Boman, B. Welz, I.N.B. Castilho, E.A. Al Ashkar, S.M. Gaita, *Microchem. J.*, 113 (2014) 4–9.
- [272] F. Vignola, D.L.G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross, *Microchem. J.*, 95 (2010) 333–336.
- [273] J.S. Almeida, T.A. Anunciação, G.C. Brandão, A.F. Dantas, V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, *Spectrochim. Acta B*, 107 (2015) 159–163.
- [274] E. Stanis, M. Krawczyk, H. Matusiewicz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 2388–2397.
- [275] A.R. Borges, E.M. Becker, C. Lequeux, M.G.R. Vale, S.L.C. Ferreira, B. Welz, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 529–535.
- [276] I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, B. Welz, H. Becker-Ross, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 590–595.
- [277] A.S. Freire, R.E. Santelli, *Spectrochim. Acta B*, 71–72 (2012) 92–97.
- [278] A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, B. Welz, *Anal. Methods*, 5 (2013) 6941–6946.
- [279] V.R. Amorim Filho, J.A. Gomes Neto, *Anal. Lett.*, 41 (2008) 1555–1570.
- [280] I.N.B. Castilho, B. Welz, M.G.R. Vale, J.B. de Andrade, P. Smichowski, A.A. Shaltout, L. Colares, E. Carasek, *Talanta*, 88 (2012) 689–695.
- [281] S. Baytak, R. Mert, A.R. Türker, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 94 (2014) 975–987.
- [282] J.L. Raposo Jr., S.R. de Oliveira, N.M. Caldas, J.A. Gomes Neto, *Anal. Chim. Acta*, 627 (2008) 198–202.
- [283] S.R. de Oliveira, J.L. Raposo Jr., J.A. Gomes Neto, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 593–596.
- [284] J.L. Raposo Jr., A.P. de Oliveira, B.T. Jones, J.A. Gomes Neto, *Talanta*, 92 (2012) 53–57.

- [285] A.S.N. Trindade, A.F. Dantas, D.C. Lima, S.L.C. Ferreira, L.S.G. Teixeira, *Food Chem.*, 185 (2015) 145–150.
- [286] L.S. Nunes, J.T.P. Barbosa, A.P. Fernandes, V.A. Lemos, W.N.L. dos Santos, M.G.A. Korn, L.S.G. Teixeira, *Food Chem.*, 127 (2011) 780–783.
- [287] G.C. Brandao, D.P. Gomes, G.D. Matos, *Food Anal. Methods*, 5 (2012) 579–584.
- [288] M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron, H. Matusiewicz, *Microchem. J.*, 117 (2014) 138–143.
- [289] B. Welz, L.M.G. dos Santos, R.G.O. Araujo, S.doC. Jacob, M.G.R. Vale, M. Okruss, H. Becker-Ross, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 258–262.
- [290] U.A. Barbosa, L.O.B. Silva, I.F. dos Santos, S.L.C. Ferreira, A.M.P. dos Santos, *Curr. Anal. Chem.*, 11 (2015) 44–49.
- [291] M.A. Bechlin, F.M. Fortunato, M. da Silva, E.C. Ferreira, J.A. Gomes Neto, *Spectrochim. Acta B*, 101 (2014) 240–244.
- [292] W. Boschetti, R.T. Rampazzo, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, A.deO. Rios, P. Hertz, V. Manfroi, P.G. Celso, M.F. Ferrão, *Talanta*, 111 (2013) 147–155.
- [293] R.B. Ferreira, S.R. Oliveira, V.P. Franzini, A. Virgilio, J.L. Raposo, J.A. Gomes Neto, *At. Spectrosc.*, 32 (2011) 56–61.
- [294] W. Boschetti, A.R. Borges, A.T. Duarte, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, J.B. de Andrade, B. Welz, *Anal. Methods*, 6 (2014) 4247–4256.
- [295] S. El Deeb, B.N. Ma, R. Gust, *Microchem. J.*, 101 (2012) 24–29.
- [296] D.P.C. Quadros, E.S. Chaves, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, B. Welz, H. Becker-Ross, A.J. Curtius, *Energy Fuels*, 24 (2010) 5907–5911.
- [297] M.M. Silva, I.C.F. Damin, M.G.R. Vale, B. Welz, *Talanta*, 71 (2007) 1877–1885.
- [298] M.G.R. Vale, I.C.F. Damin, A. Klassen, M.M. Silva, B. Welz, A.F. Silva, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, U. Heitmann, *Microchem. J.*, 77 (2004) 131–140.
- [299] I.C.F. Damin, M.G.R. Vale, M.M. Silva, B. Welz, F.G. Lepri, W.N.L. dos Santos, S.L.C. Ferreira, *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 1332–1336.
- [300] R.C. de Campos, C.L.T. Correia, F. Vieira, T.D. Saint'Pierre, A.C. Oliveira, R. Gonçalves, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 352–355.

- [301] F.G. Lepri, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, D.L.G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta B*, 61 (2006) 934–944.
- [302] F.G. Lepri, B. Welz, M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, D. Bohrer, M.T.C. de Loos-Vollebregt, M.D. Huang, H. Becker-Ross, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 24–32.
- [303] M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, F.G. Lepri, B. Welz, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 429–434.
- [304] M.B. Dessuy, M.G.R. Vale, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, B. Welz, M.M. Silva, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta B*, 63 (2008) 337–348.
- [305] S.L.C. Ferreira, D.C. Lima, I.T.A. Moreira, O.M.C. de Oliveira, *J. Anal. At. Spectrom*, 26 (2011) 2039–2044
- [306] B.S. Sun, T. Ren, L.J. Zhao, R.G. Zhong, *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 32 (2012) 2847–2852.
- [307] M.B. Dessuy, R.M. de Jesus, G.C. Brandao, S.L.C. Ferreira, M.G.R. Vale, B. Welz, *Food Addit. Contam. A*, 30 (2013) 202–207.
- [308] J.L. Raposo Jr., S.R. Oliveira, J.A. Nóbrega, J.A. Gomes Neto, *Spectrochim. Acta B*, 63 (2008) 992–995.
- [309] A.R. Borges, E.M. Becker, L.L. François, A. de Jesus, M.G.R. Vale, B. Welz, M.B. Dessuy, J.B. de Andrade, *Spectrochim. Acta B*, 101 (2014) 213–219.
- [310] B. Paz-Rodríguez, M.R. Domínguez-González, M. Aboal-Somoza, P. Bermejo-Barrera, *Food. Chem.*, 170 (2015) 492–500.
- [311] A.C. da Costa Jr., M.A. Vieira, A.S. Luna, R.C. de Campos, *Talanta*, 82 (2010) 1647–1653.
- [312] T.R. Reddy, N.N. Meeravali, A.V.R. Reddy, *Anal. Methods*, 5 (2013) 2343–2351.
- [313] L.C.C. de Oliveira, M.A. Vieira, A.S. Ribeiro, M.T. Lisboa, R.A. Gonçalves, R.C. de Campos, *Energy Fuels*, 26 (2012) 7041–7044.
- [314] J.L. Raposo Jr., S.R. Oliveira, J.A. Gomes Neto, J.A. Nóbrega, B.T. Jones, *Anal. Lett.*, 44 (2011) 2150–2161.
- [315] I. Sowa, M. Wóljciak-Kosior, P. Draczkowski, W. Szwer, J. Tylus, A. Pawlikowski, R. Kocjan, *Microchem. J.*, 118 (2015) 88–94.

- [316] S. Bücken, J. Acker, *Talanta*, 94 (2012) 335–341.
- [317] J. Pedro, J. Stripekis, A. Bonivardi, M. Tudino, *Spectrochim. Acta B*, 107 (2015) 152–158.
- [318] M.G.R. Vale, B. Welz, *Spectrochim. Acta B*, 57 (2002) 1821–1834.
- [319] Z. Kowalewska, B. Welz, I.N.B. Castilho, E. Carasek, *Talanta*, 103 (2013) 66–74.
- [320] F.G. Lepri, B. Welz, D.L.G. Borges, A.F. Silva, M.G.R. Vale, U. Heitmann, *Anal. Chim. Acta*, 558 (2006) 195–200.
- [321] R.M. Sabio, S.R. Oliveira, J.O. Tognolli, J.A. Gomes Neto, *At. Spectrosc.*, 32 (2011) 240–245.
- [322] G.C. Brandao, R.M. de Jesus, E.G.P. da Silva, S.L.C. Ferreira, *Talanta*, 81 (2010) 1357–1359.
- [323] S. Bücken, V. Hoffmann, J. Acker, *Curr. Anal. Chem.*, 10 (2014) 426–434.
- [324] N. Ozbek, S. Akman, *Talanta*, 94 (2012) 246–250.
- [325] N. Ozbek, S. Akman, *Microchem. J.*, 117 (2014) 111–115.
- [326] S. Morés, G.C. Monteiro, F.daS. Santos, E. Carasek, B. Welz, *Talanta*, 85 (2011) 2681–2685.
- [327] N. Ozbek, S. Akman, *Food Chem.*, 138 (2013) 650–654.
- [328] A.R. Borges, L.L. François, B. Welz, E. Carasek, M.G.R. Vale, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 1564–1569.
- [329] N. Ozbek, S. Akman, *LWT-Food Sci. Technol.*, 61 (2015) 112–116.
- [330] P.M. Machado, S. Morés, É.R. Pereira, B. Welz, E. Carasek, J.B. de Andrade, *Spectrochim. Acta B*, 105 (2015) 18–24.
- [331] I. Würtenberger, R. Gust, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014) 3431–3442.
- [332] H. Gleisner, J.W. Einax, S. Morés, B. Welz, E. Carasek, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 54 (2011) 1040–1046.
- [333] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *Spectrochim. Acta B*, 61 (2006) 572–578.
- [334] H. Gleisner, B. Welz, J.W. Einax, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 864–869.

- [335] M. Krüger, M.-D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, I. Ott, R. Gust, *Spectrochim. Acta B*, 69 (2012) 50–55.
- [336] N. Ozbek, S. Akman, *Spectrochim. Acta B*, 69 (2012) 32–37.
- [337] N. Ozbek, S. Akman, *Anal. Sci.*, 29 (2013) 741–746.
- [338] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, M. Okruss, B. Welz, S. Morés, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 697–701.
- [339] G.C. Brandao, G.D. Matos, R.N. Pereira, S.L.C. Ferreira, *Anal. Chim. Acta*, 806 (2014) 101–106.
- [340] M.-D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, B. Welz, H.S. Ferreira, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 163–168.
- [341] G.C. Brandao, D.C. Lima, S.L.C. Ferreira, *Talanta*, 98 (2012) 231–235.
- [342] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 338–345.
- [343] N. Ozbek, A. Baysal, *Food Chem.*, 168 (2015) 460–463.
- [344] F.V. Nakadi, L.R. Rosa, M.A.M.S. da Veiga, *Spectrochim. Acta B*, 88 (2013) 80–84.
- [345] Y. Wang, J.X. Li, *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 29 (2009) 1418–1421.
- [346] A. Virgilio, J.L. Raposo Jr., A.A. Cardoso, J.A. Nóbrega, J.A. Gomes Neto, *J. Agric. Food Chem.*, 59 (2011) 2197–2201.
- [347] S. Gunduz, S. Akman, *Food Chem.*, 172 (2015) 213–218.
- [348] C.S. Huber, M.G.R. Vale, B. Welz, J.B. Andrade, M.B. Dessuy, *Spectrochim. Acta B*, no prelo, doi: 10.1016/j.sab.2015.03.013
- [349] S. Gunduz, S. Akman, *LWT-Food Sci. Technol.*, 59 (2014) 718–723.

Apêndice

A – Publicações de HR CS AAS por elemento

Elemento	Referência (s)
Ag	[59,62–65,242–244]
Al	[245–251]
As	[66,67,252–255]
Au	[68,256]
B	[257,258]
Ba	[249]
Bi	[255,259]
Ca	[249,257,260–265]
Cd	[58,59,67,69–72,74,242,244,248,253–255,260,263,266–275]
Co	[58,67,76,96,242,244,276,277]
Cr	[67,72,74,77–79,172,242,254,268,278,279]
Cu	[59,67,77,242,244,245,248,253,254,257,261,264,267,269,271,277,279,280–286]
Fe	[58,59,70,71,76,77,80,172,245,248,254,257,261,263,264,272,279,281–283,285–289]
Hg	[56,81,82,83,253,259,290]
In	[255]
K	[257,260,263,264,283,291–293]
Mg	[257,261–265,283]
Mn	[77,59,245,248,254,257,263,264,277,281–283,293]
Mo	[77,84–86,249,257,280,294]
Na	[260,263,264]
Ni	[58,67,76,80,242,244,263,267,269,271,277,279,280,285,286,294–299]
P	[87,257,300–304]
Pb	[59,76,88–96,242,248,250,253–255,263,266–269,271,274,279,305–309]
Pd	[97,98]
Pt	[310–312]

Elemento	Referência (s)
Rb	[293]
Rh	[98]
Sb	[85,99,100,259,278–280,307]
Se	[101,254,255]
Si	[249,313-316]
Sn	[259]
Sr	[293]
Te	[255,317]
Ti	[84]
Tl	[79,102,255,318]
V	[86,249,276,280,296,297,299,319,320]
Zn	[103,242,244,257,263,264,279,281-283,286,288,321,322]

B – Publicações de HR CS MAS por elemento e molécula

Elemento	Molécula	Referência (s)
Al	AlF	[107]
Br	AlBr	[133]
	CaBr	[133,134,136,137]
	SrBr	[135]
Cl	AlCl	[150,184]
	InCl	[182]
	SrCl	[189]
F	AlF	[316,323,324]
	BaF	[325]
	CaF	[326–330]
	GaF	[150,331–335]
	SrF	[336,337]
I	BaI	[338]
N	NO	[291,316,339–341]
P	PO	[87,150,258,291,293,342]
S	CS	[138,149–153,155,156,173–175,241,258,343–349]
	SnS	[151]

C – Súmula curricular

Nome: Flávio Venâncio Nakadi

Data de nascimento: 23 de março de 1987

1. Formação

<i>Ano</i>	<i>Título ou atividade</i>	<i>Instituição</i>
2005–2008	Graduação	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto; Universidade de São Paulo
2009–2011	Mestrado	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto; Universidade de São Paulo
2011–2015 (em conclusão)	Doutorado	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto; Universidade de São Paulo

2. Histórico profissional

2.1. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

Ribeirão Preto, SP, Brasil.

2011–2015 Vínculo: Pós-graduação (Doutorado), Enquadramento funcional: Pós-graduando, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

2009–2011 Vínculo: Pós-graduação (Mestrado), Enquadramento funcional: Pós-graduando, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

Atividades

03/2012–07/2012

Graduação, Bacharelado em Química

Atividade de ensino:

Estágio em docência na disciplina Química

Análítica III (responsável: Prof. José Fernando de Andrade)

08/2011–11/2011

Graduação, Bacharelado em Química

Atividade de ensino:

Estágio em docência na disciplina de Química

Análítica I (responsável: Prof.^a Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga)

2.2. Grupo Métodos de Análisis Rápidos con Técnicas Espectroscópicas
Universidad de Zaragoza

Zaragoza, Espanha

2014–2015 Vínculo: Colaborador, Enquadramento funcional: Pós-graduando (Doutorado),

Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

Atividades

07/2014–02/2015 Pesquisa e Desenvolvimento, Grupo M.A.R.T.E.

Linhas de pesquisa:

Avaliação do potencial da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite para determinação isotópica de cloro

3. Financiamentos à pesquisa vigentes e/ou concluídos

- Bolsa de Doutorado (em conclusão) CNPq (institucional)
- Bolsa de Mestrado (concluída) CAPES (institucional)

4. Participação em eventos

- 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn em cervejas por espectrometria de absorção atômica. 2014.
- 17th European Conference on Analytical Chemistry. Determination of sulphur in diesel via CS molecule by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using Pd nanoparticles as chemical modifier. 2013
- 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry. Determination of bromine in polymers of computer accessories via CaBr, by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. 2012.
- Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII. Determination of sulfur in coal and ash slurry by HR-CS ET MAS. 2011.
- 16º Encontro Nacional de Química Analítica. Determinação de chumbo e cádmio em lixiviados de placas de computador por HR-CS AAS. 2011.

5. Indicadores quantitativos

Tipo	Quantidade
Publicações em Periódicos (com seletiva política editorial)	5
Fator H (em 28/05/2015)	2
Resumos em anais de congressos	7

D – Trabalhos publicados em periódicos oriundos da tese

D1 – doi: 10.1016/j.sab.2013.04.011

Spectrochimica Acta Part B 88 (2013) 80–84

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Analytical note

Determination of sulfur in coal and ash slurry by high-resolution continuum source electrothermal molecular absorption spectrometry

Flávio V. Nakadi, Lilian R. Rosa, Márcia A.M.S. da Veiga*

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-900 Ribeirão Preto-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 February 2012
Accepted 25 April 2013
Available online 13 June 2013

Keywords:
HR-CS MAS
Molecular absorption
Slurry sampling
Coal
Sulfur determination

ABSTRACT

We propose a procedure for the determination of sulfur in coal slurries by high resolution continuum source electrothermal molecular absorption spectrometry. The slurry, whose concentration is 1 mg mL^{-1} , was prepared by mixing 50 mg of the sample with 5% v/v nitric acid and 0.04% m/v Triton X-100 and was homogenized manually. It sustained good stability. The determination was performed via CS molecular absorption at 257.592 nm, and the optimized vaporization temperature was 2500 °C. The accuracy of the method was ensured by analysis of certified reference materials SRM 1632b (trace elements in coal) and SRM 1633b (coal fly ash) from the National Institute of Standards and Technology, using external calibration with aqueous standards prepared in the same medium and used as slurry. We achieved good agreement with the certified reference materials within 95% confidence interval, LOD of 0.01% w/w, and RSD of 6%, which confirms the potential of the proposed method.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The sulfur content in the earth's crust is about 0.05%, making it the 15th most abundant element in the planet. It is essential for plants and animals because it is part of various amino acids, co-enzymes, and vitamins. However, its gaseous compounds H_2S and SO_2 are highly toxic. The latter gas is emitted in large quantities during combustion of fossil fuel and mineral coal, and it has significantly contributed to acid rains. Reduction of the sulfur content in diesel fuel is currently one of the greatest international projects aiming at improved air quality, and this should diminish the environmental impact of SO_2 [1].

The method D4239 proposed by the ASTM (American Society for Testing and Materials) details a standard procedure to determine sulfur in coal. This method subjects coal to high temperature (minimum operating temperature 1350 °C), generating sulfur oxides that can be determined by acid-base titration or infrared absorption spectroscopy [2].

Although the method D4239 can overcome problems such as the influence of different sulfur species, it is not precise for sulfur concentrations lower than 1% w/w. Another issue is to quantitatively transfer the SO_x produced by coal combustion and determine their concentration. Therefore, some works have proposed different techniques for sulfur determination, such as X-ray fluorescence [3], electrothermal vaporization and inductively coupled plasma optical emission [4],

and mass spectrometry (ICP-MS) [5–7]. However, the latter technique involves a critical, difficult, and time-consuming dissolution step.

Miller-Ihli [8,9] established the analysis of coal slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS) with satisfactory results. This method uses small amounts of sample (about 50 mg), and sample preparation is easy and fast. Maia and co-workers [10,11] developed a method involving slurry electrothermal vaporization and inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) to quantify some elements, since this method consists of a faster and simpler way to achieve the same goal. Although this technique also allows to determine sulfur, it generates acid species, which can damage the equipment.

Sulfur cannot be directly determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) because its main resonance line at 180.671 nm and the two other lines at 181.974 nm and 182.565 nm lies in the range of vacuum-UV, which is not accessible with conventional instrumentation [12].

High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS) detects the rotational and vibrational bands of the diatomic molecules and allows one to visualize the entire spectral environment of several tenths of a nanometer in the vicinity, providing a new level of information [13]. Therefore, this method enables one to indirectly determine non-metals like sulfur, fluorine, bromine, and chlorine.

Huang et al. determined sulfur by HR-CS MAS using flame (F AAS) [14]. This method generates carbon monosulfide absorption spectra in an air-acetylene flame using a high-resolution echelle spectrometer. Heitmann et al. [15] investigated electrothermal vaporization and CS molecular absorption, using Ca as modifier. Baumbach et al. [16]

* Corresponding author. Tel.: +55 16 3602 3177; fax: +55 16 3602 4838.
E-mail address: mamsveiga@ffclrp.usp.br (M.A.M.S. da Veiga).

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 1871

Determination of sulfur in diesel *via* CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier

Flávio Venâncio Nakadi, Ana Luísa Carcinoni Soares and Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga*

Crude oil contains a high concentration of sulfur, an element that poses serious environmental and health risks. Sulfur occurs mostly in heavier petroleum fractions, like diesel, and it is possible to reduce its concentration by using methods such as catalytic hydrodesulfurization. High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS) allows for determination of non-metals. Sulfur is generally analyzed as the CS molecule at 258 nm, which corresponds to the electronic transition $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$. This study aimed to apply graphite furnace HR-CS MAS to determine sulfur in diesel, using palladium nanoparticles as chemical modifier. To evaluate the proposed method, seven diesel samples (including two reference samples) were employed as emulsions with surfactants and alcohols. Direct diesel analysis was also evaluated, in an attempt to improve sulfur detection. Sodium sulfate, thiourea, and 2-mercaptoethanol were used as sulfur standards. Two types of synthesized palladium nanoparticles were compared with other chemical modifiers in graphite furnace vaporization. Measurements were conducted at 258.056 nm, with detection of three pixels. The ethanol emulsion was stable (4 h). PdCl₂ nanoparticles provided the best results as chemical modifier, and thiourea was the most suitable sulfur standard under the experimental conditions. The following figures of merit were obtained: limit of detection (LOD) = 120 mg kg⁻¹, limit of quantification (LOQ) = 400 mg kg⁻¹, R^2 = 0.9972, and relative standard deviation = 1–5%. The method's accuracy, evaluated with two reference samples, agreed with a confidence interval of 95%. It was not possible to determine sulfur in one sample only (sulfur concentration 10 mg kg⁻¹), due to the LOD. This drawback was circumvented by applying direct diesel analysis. Using Pd nanoparticles as chemical modifier it was possible to obtain better sensitivity, LOD (7.2 ng absolute or 3 mg kg⁻¹ for direct analysis), and LOQ (24 ng or 9 mg kg⁻¹).

Received 18th June 2014

Accepted 16th July 2014

DOI: 10.1039/c4ja00203b

www.rsc.org/jaas

1. Introduction

Diesel, with organic chains of between eight and 18 carbons, is a petroleum fraction that finds application as a fuel for several engines (boiling point from 126 to 258 °C).¹ Although it consists mainly of hydrocarbons, heteroatoms like oxygen, nitrogen, sulfur, and metals occur as minor constituents in diesel. These atoms most often exist in heavier fractions; their concentration must be reduced before diesel is employed as a fuel.¹ In the case of sulfur, catalytic hydrodesulfurization most frequently helps to achieve this goal,^{2,3} but several studies have applied other desulfurization mechanisms to lower sulfur concentration in fuels.^{4,5}

Sulfur occurs as sulfides, disulfides, mercaptans, benzo-thiophenes, dibenzothiophenes, benzonaphthothiophenes, and dinaphthothiophenes;⁶ in crude oil, its concentration varies between 0.4 and 10% (w/w).¹ Fossil fuel combustion emits sulfur oxides as gases, which worsens the damage caused by the greenhouse effect, increases the occurrence of acid rain, and leads to respiratory diseases. At the beginning of the 21st century, developed countries began to enforce laws that limit the sulfur concentration in fossil fuels to a maximum of 10 mg kg⁻¹.⁶ Other countries are also making an effort to reduce sulfur concentrations.

The methods ISO 20846 and 20884 allow for determination of sulfur in fossil fuels by ultraviolet fluorescence spectrometry (UVF) and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXFS), respectively. A study compared both techniques and showed that the former was more sensitive and precise, although the latter was able to detect 10 mg kg⁻¹ of sulfur with a low-power X-ray lamp.⁷ Studies have determined sulfur in diesel

Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Departamento de Química, Av. Bandeirantes 3900, Monte Alegre, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil. E-mail: marcia.veiga@usp.br; Fax: +55 16 3602-4838; Tel: +55 16 3602-3177

Cite this: DOI: 10.1039/c5ja00055f

Chlorine isotope determination *via* the monitoring of the AlCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry – a case study

F. V. Nakadi,^{ab} M. A. M. S. da Veiga,^{ab} M. Aramendía,^{ac} E. García-Ruiz^a and M. Resano^{*a}

This work investigates the possibility of obtaining isotopic information *via* the monitoring of the absorption spectra of a gaseous diatomic molecule generated in a graphite furnace and using a high-resolution (approx. 1.5 pm per pixel) monochromator (HR CS GFMS). To test this concept, Cl was chosen as the analyte and AlCl as the target species. The results demonstrate that, unlike what occurs with atomic spectra, under optimum conditions it is possible to acquire isotopic information by HR CS GFMS in a straightforward way, as it is feasible to observe band heads for each Cl isotope (actually, for Al³⁵Cl and Al³⁷Cl) that are separated, *i.e.*, they act like two different molecules absorbing at different wavelengths. The method proposed, based upon the addition of both Pd and Al and the selection of peak height values, enables Cl isotopic analysis with precision values around 2% RSD for solutions with Cl contents at the mg L⁻¹ level. Accurate values, within this uncertainty, can be directly obtained without requiring any method for mass bias correction. The potential of isotope dilution for calibration is also explored, and it is proven how this approach can help in providing accurate results in situations where the occurrence of chemical interferences, a case frequently encountered for the HR CS GFMS technique, hampers the use of other calibration approaches, as demonstrated for water analysis.

Received 20th February 2015
Accepted 7th April 2015

DOI: 10.1039/c5ja00055f

www.rsc.org/jaas

1 Introduction

Despite its toxicity, chlorine is a widely used industrial commodity. Chlorine is used in many different fields, such as production of chlorinated solvents and other chemicals, water purification, plastics production and pulp and paper manufacture,¹ thus making it necessary to control the presence of this element at trace levels in a wide variety of samples.^{2–9}

In addition to controlling the elemental content, investigating the isotopic composition of Cl can be of interest in different situations, as it may help, for instance, to track the source or the fate of different Cl species in the environment, or in biological fluids, or help in elucidating geochemical processes.¹⁰ Some recent articles, based on the use of different techniques such as gas source mass spectrometry (often referred to as IR-MS¹¹), thermal ionization mass spectrometry,^{12,13} laser ablation multicollector-inductively coupled

plasma mass spectrometry (MC-ICPMS),¹⁴ ion chromatography MC-ICPMS,¹⁵ gas chromatography-MS,¹⁶ and high performance liquid chromatography-MS/MS,¹⁷ have evaluated the isotope content of Cl in different matrices. These techniques rely on the high sensitivity and selectivity of mass spectrometry, which typically requires rigorous sample preparation to avoid matrix interferences.¹⁸

Some interesting alternatives to MS techniques, which may be worth exploring, are appearing in the literature recently. For instance, laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS), developed by Russo *et al.*, explores the concept of wavelength isotopic shifts between diatomic molecules.^{19,20} This technique can be seen as an evolution of LIBS, but instead of aiming at the monitoring of the emission spectra of elemental species, which are well-known to show very small isotopic variations, its goal is to evaluate and quantify isotopic shifts occurring for diatomic molecules, in which one of the atoms is the target analyte. These shifts are significantly larger than their atomic counterparts,¹⁹ thus permitting to determine boron,^{19,21,22} carbon,^{19,23} hydrogen,^{19,24} oxygen,¹⁹ and strontium²⁵ isotopes, without requiring extensive sample preparation or a vacuum environment.

In principle, not only emission but also absorption could be used to obtain isotopic information. When the goal is to monitor atomic absorption, high-resolution continuum source

^aDepartment of Analytical Chemistry, Aragón Institute of Engineering Research (I3A), University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, Spain. E-mail: mresano@unizar.es

^bWhile on leave from Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto-SP, Brazil

^cCentro Universitario de la Defensa-Academia General Militar de Zaragoza, Carretera de Huesca s/n, 50090, Zaragoza, Spain