

**unesp**  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**CAMPUS DE ARARAQUARA**

Determinação de enxofre em amostras  
agroindustriais por espectrometria de absorção  
molecular com fonte contínua e alta resolução

**ALEX VIRGILIO**

*Dissertação de Mestrado*  
*2010*

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

# **ALEX VIRGILIO**

Determinação de enxofre em amostras agroindustriais por espectrometria de absorção molecular com fonte contínua e alta resolução

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

V497d	<p>Virgilio, Alex</p> <p>Determinação de enxofre em amostras agroindustriais por espectrometria de absorção molecular com fonte contínua e alta resolução / Alex Virgilio. - Araraquara : [s.n], 2010 95 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: José Anchieta Gomes Neto</p> <p>1. Química-analítica. 2. Amostras agroindustriais. 3. HR-CS MAS. 4. Enxofre. I. Título.</p>
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

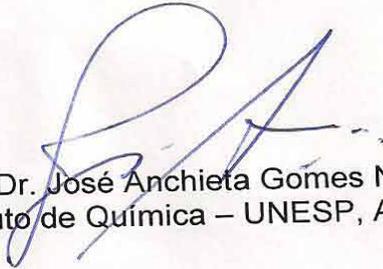
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

ALEX VIRGÍLIO

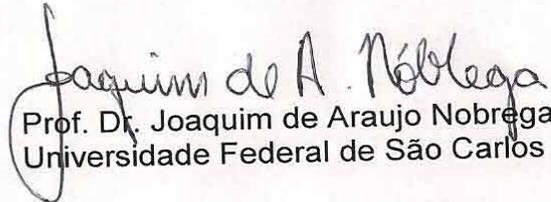
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 30 de julho de 2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Joaquim de Araujo Nobrega  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos



Prof.ª Dr.ª Marcia Andreia Mesquita-Silva da Veiga  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto

## ALEX VIRGILIO

### 1. DADOS PESSOAIS

- 1.1 **Data de nascimento:** 20/01/1986
- 1.2 **Sexo:** Masculino
- 1.3 **Nacionalidade:** Brasileiro
- 1.4 **Naturalidade:** Araraquara-SP
- 1.5 **Estado civil:** Solteiro
- 1.6 **Filiação:** Sergio Airton Virgilio  
Marli de Souza Virgilio
- 1.7 **Profissão:** Químico
- 1.8 **E-mail:** alexvirgilio@yahoo.com.br
- 1.9 **Carteira de Identidade:** 41.809.026-9
- 1.10 **CPF:** 228.024.418-76
- 1.11 **Endereço residencial:** Rua Almirante Tamandaré, 89, Vila Xavier  
– Araraquara-SP CEP: 14.810-160
- 1.12 **Endereço profissional:** Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica - Rua Professor Francisco Degni,s/n, Bairro Quitandinha – Araraquara, SP – Brasil. CEP: 14800-900. Telefone: (16) – 33016600 URL da home page: <http://www.iq.unesp.br>

### 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

#### 2.1 **Bacharelado em Química (03/2004 – 12/2007)**

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Araraquara-SP.

#### 2.2 **Mestrado em Química (08/2008 – 07/2010)**

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Araraquara-SP.

### **3. COMUNICAÇÕES APRESENTADAS EM CONGRESSOS NACIONAIS**

VIRGILIO, A. ; BENEDETTI, A. V. ; FUGIVARA, C. S. ; BARRAGAN, J. T. C. . Eletroquímica de ligas de cobre: Preparação de superfícies de ligas de cobre monocristalinas de fase beta. XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Bauru-SP, 2006.

VIRGILIO, A. ; BARRAGAN, J. T. C. ; FUGIVARA, C. S. ; BENEDETTI, A. V. . Preparação de superfícies de ligas de cobre monocristalina de fase beta. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia-SP, 2007.

VIRGILIO, A. ; BENEDETTI, A. V. ; FUGIVARA, C. S. ; BARRAGAN, J. T. C. . Ligas de cobre monocristalinas: Preparação de superfícies. XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Presidente Prudente-SP, 2007.

VIRGILIO, A.; RAPOSO JR, J. L.; GOMES NETO, J. A.; CARDOSO, A. A.; NÓBREGA, J. A. Avaliação da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em chama na determinação de S em fungicidas. 15º Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica – CIAQA, Salvador-BA, 2009.

VIRGILIO, A.; RAPOSO JR, J. L.; GOMES NETO, J. A. Determinação de Enxofre via molécula de SH por espectrometria de absorção molecular em chama. 17º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, Araraquara-SP, 2009.

### **4. ÁREAS DE ATUAÇÃO**

Química Analítica

Espectroanalítica

*Dedico este trabalho...*

*Aos meus pais Sérgio e Marli pelo amor,  
incentivo, apoio, paciência e compreensão.*

*Ao meu irmão André.*

*À minha família e aos amigos pela presença  
nos melhores momentos da minha vida.*

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela orientação, paciência, aprendizado, confiança e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Prof. Dr. Mercedes de Moraes pela dedicação, auxílio e ensinamento, fundamentais para minha formação como pesquisador.

Ao meu professor do ensino médio Dr. Alberto Camilo Alécio, pela amizade e por despertar em mim o gosto e a vocação para a Química.

Aos professores e servidores do Departamento de Química Analítica e da Biblioteca pela atenção, disponibilidade e auxílio, em especial aos técnicos Ricardo Moutinho e Sérgio Scarpari.

Ao amigo Jorge Luiz Raposo Junior pela grande contribuição neste trabalho, pela amizade e companheirismo dentro e fora do laboratório durante essa jornada.

Ao pessoal do laboratório e do departamento: Camila, Denise, Ednaldo, Eurípides, Jardes, Manaus, Silvana, Tiago, Tanabi, Vanessa e Vinicius pelas conversas descontraídas, convívio e amizade.

Aos amigos da Turma 44 que embora distantes, estão sempre presentes no coração e nas boas lembranças da época da graduação.

Ao Instituto de Química da UNESP Araraquara e ao programa de Pós Graduação pela qualidade do ensino e estrutura excelentes.

Ao CNPq pela bolsa concedida e oportunidade de desenvolvimento do projeto.

## EPÍGRAFE

"Aquele que recebe de mim uma idéia tem aumentada a sua instrução sem que eu tenha diminuído a minha. Como aquele que acende sua vela na minha, recebe luz sem apagar a minha vela. Que as idéias passem livremente de uns aos outros no planeta, para que a instrução moral e mútua dos homens leve a melhoria de sua condição..."

*Thomas Jefferson*

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder. Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver”

*Martin Luther King*

“É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder tudo, do que permanecer estático, como os pobres de espírito, que não lutam, mas também não vencem, que não conhecem a dor da derrota, nem a glória de ressurgir dos escombros. Esses pobres de espírito, ao final de sua jornada na Terra não agradecem a Deus por terem vivido, mas desculpam-se perante Ele, por terem apenas passado pela vida.”

*Bob Marley*

“Os ventos que as vezes nos tiram algo que amamos, são os mesmos que trazem algo que aprendemos a amar...Por isso não devemos chorar pelo que nos foi tirado e sim, aprender a amar o que nos foi dado. Pois tudo aquilo que é realmente nosso, nunca se vai para sempre...”

*Bob Marley*

## RESUMO

Foi desenvolvido e validado um método para determinação de enxofre em amostras agroindustriais por espectrometria de absorção molecular em chama com fonte contínua e alta resolução (HR-CS MAS), por meio da medida da absorção molecular do monossulfeto de carbono (CS) em 257,595; 257,958 e 258,056 nm e do hidreto de enxofre (SH) em 323,658; 324,064 e 327,990 nm, associados aos espectros com que possuem estruturas rotacionais finas comparáveis a linhas atômicas. Em chama acetileno-ar, a altura de observação ótima foi de 7 mm e razão da vazão dos gases para CS e SH de 0,211 e 0,231 com 110 L h<sup>-1</sup> de acetileno. Para chama a acetileno-N<sub>2</sub>O, a altura ótima de observação para todas as linhas de CS foi 5 mm e para SH 12 mm em 323,658 nm e 6 mm para 324,064 nm e 327,990 nm. A condição ótima de chama foi de 250 L h<sup>-1</sup> de acetileno (razão acetileno/ar 0,617) para CS e variável entre 190-220 L h<sup>-1</sup> (razão 0,467-0,541) para as três linhas de SH. A natureza dos reagentes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no preparo dos padrões de enxofre foi avaliada com relação a produção das espécies CS e SH, apresentando influência insignificante. A influência da medida da absorbância integrada no comprimento de onda foi avaliada do *pixel* central (CP) até 7 *pixels* (CP±3), observando melhoria de sensibilidade com o aumento de *pixels* e correspondente diminuição da precisão. As principais figuras de mérito foram estabelecidas. Intervalos lineares entre 100-5000 mg L<sup>-1</sup> S (CS) e 2000-40000 mg L<sup>-1</sup> S (SH), limites de detecção entre 15,1-22,4 mg L<sup>-1</sup> S (CS) e 955,8-2558,3 mg L<sup>-1</sup> S (SH) e desvios padrão relativos inferiores a 5,7% (CS) e 8,5% (SH), foram obtidos utilizando-se o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na calibração e medidas para 1 *pixel* (CP). As linhas de CS se mostraram livres de interferências espectrais, enquanto que para SH em 323,658 nm na presença de alguns elementos como Ca, Cu, Fe, Mn, P, Si, Zn essas interferências foram consideráveis. O desempenho do preparo das amostras de fungicida por digestão ácida em sistema fechado assistido por microondas, foi semelhante ao obtido em sistema aberto. Os resultados da determinação de S nas amostras analisadas pelo método proposto, apresentaram-se concordantes com os obtidos pelo método gravimétrico a um nível de 95% de confiança (teste-*t*) para as linhas de CS empregadas. Valores de recuperação entre 83-109% foram obtidos. A determinação de enxofre por HR-CS MAS mostrou ser viável, rápida e precisa, sendo uma alternativa aos métodos convencionais.

**Palavras-chave:** HR-CS MAS, Enxofre, Amostras agroindustriais

## ABSTRACT

A method was developed and validated for sulfur determination in agroindustrial samples by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame (HR-CS MAS), using the molecular absorption of the carbon monosulfide (CS) at 257.595; 257.958 and 258.056 nm and for sulfur hydride (SH) at 323.658; 324.064 and 327.990 nm, associated to sharp rotational structures comparable to atomic lines. In acetylene-air flame, the optimum burner height was of 7 mm and gases flow ratio for CS and SH of 0.211 and 0.231 with 110 L h<sup>-1</sup> of acetylene. For acetylene-N<sub>2</sub>O flame, the optimum burner height for all CS lines was 5 mm and 12 mm at 323.658 nm and 6 mm for 324.064 and 327.990 nm for SH. The optimum flame condition was 250 L h<sup>-1</sup> of acetylene (acetylene/air ratio 0.617) for CS and variable between 190-220 L h<sup>-1</sup> (ratio 0.467-0.541) for SH. The characteristics of the reagents H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the preparation of sulfur standard solutions were evaluated to produce the CS and SH species, and their influence were insignificant. The influence of wavelength integrated absorbance was evaluated measuring the central pixel (CP) up to 7 pixels (CP±3). This procedure improved the sensibility but reduced the precision when the number of pixels evaluated was increased. The main figures of merit were established. Linear dynamic ranges between 100-5000 mg L<sup>-1</sup> S (CS) and 2000-40000 mg L<sup>-1</sup> S (SH), limits of detection between 15.1-22.4 mg L<sup>-1</sup> S (CS) e 955.8-2558.3 mg L<sup>-1</sup> S (SH) and relative standard deviations less than 5.7% (CS) e 8.5% (SH), were obtained using (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in calibration and 1 pixel (CP) evaluation. The CS lines presented free of spectral interferences, but for SH at 323.658 nm in presence of some elements like Ca, Cu, Fe, Mn, P, Si, Zn, this interferences were considerable. The performance of fungicide samples prepare in closed vessel microwave-assisted acid-digestion system was similar to those obtained by open system. The results for sulfur determination in the analyzed samples by the proposed method were in agreement at 95% confidence level (paired *t*-test) for all CS lines employed with those obtained by the gravimetry. Recovery values between 83-109% were obtained. The determination of sulfur by HR-CS MAS was shown viable, fast, accurately and being an alternative to the conventional methods.

**Keywords:** HR-CS MAS, Sulfur, Agroindustrial samples

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Espectro de luz contínua com suas linhas de absorção ao interceptar nuvens de gases na atmosfera. Adaptado de ABSOLUTE ASTRONOMY, 2010.	22
<b>Figura 2.</b>	Aparato utilizado por Lockyer para medir absorção atômica. Adaptado de LOCKYER, 2003.	23
<b>Figura 3.</b>	Lâmpada de arco curto de xenônio (esquerda) e operando no modo “ <i>hot-spot</i> ” (direita). Adaptado de WELZ et al., 2005.	26
<b>Figura 4.</b>	Comparação da resolução espectral entre LS AAS (a) e HR-CS AAS (b) para o triplete do Mn em 279,482 ; 279,827 e 280,109 nm. Adaptado de WELZ et al., 2005	27
<b>Figura 5.</b>	Espectro tridimensional (Absorbância x Tempo x Comprimento de onda) gerado para o triplete do V em 318,397; 318,341 e 318,540 nm. Adaptado de BORGES et al., 2005.	28
<b>Figura 6.</b>	Espectro sem correção (esquerda), de referência (centro) e após a correção por LSBC (direita) na determinação de Tl em sedimento marinho. Adaptado de WELZ; VALE, 2002.	28
<b>Figura 7.</b>	Espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução Analytik Jena ContrAA 300.	35
<b>Figura 8.</b>	Espectro da molécula de CS na região de 257,595 nm em chama acetileno-ar.	39
<b>Figura 9.</b>	Espectro da molécula de CS na região de 257,958 nm em chama acetileno-ar.	40
<b>Figura 10.</b>	Espectro da molécula de CS na região de 258,056 nm em chama acetileno-ar.	40
<b>Figura 11.</b>	Espectro da molécula de SH na região de 323,658 nm em chama acetileno-ar.	41
<b>Figura 12.</b>	Espectro da molécula de SH na região de 324,064 nm em chama acetileno-ar.	41

<b>Figura 13.</b>	Espectro da molécula de SH na região de 327,990 nm em chama acetileno-ar.	42
<b>Figura 14.</b>	Influência da razão acetileno-ar na absorbância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm.	43
<b>Figura 15.</b>	Influência da altura do queimador na absorbância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm para chama acetileno-ar.	44
<b>Figura 16.</b>	Influência da razão de acetileno-ar na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm.	45
<b>Figura 17.</b>	Influência da altura do queimador na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm para chama acetileno-ar.	46
<b>Figura 18.</b>	Influência da razão acetileno-N <sub>2</sub> O na absorbância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm.	47
<b>Figura 19.</b>	Influência da altura do queimador na absorbância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm para chama acetileno-N <sub>2</sub> O.	48
<b>Figura 20.</b>	Influência da razão acetileno-N <sub>2</sub> O na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm.	49
<b>Figura 21.</b>	Influência da altura do queimador na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm para chama acetileno-N <sub>2</sub> O.	50
<b>Figura 22.</b>	Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	52
<b>Figura 23.</b>	Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	52
<b>Figura 24.</b>	Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	53

<b>Figura 25.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	53
<b>Figura 26.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	54
<b>Figura 27.</b>	Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	54
<b>Figura 28.</b>	Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	56
<b>Figura 29.</b>	Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	57
<b>Figura 30.</b>	Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	57
<b>Figura 31.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	58
<b>Figura 32.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	58
<b>Figura 33.</b>	Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	59
<b>Figura 34.</b>	Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	61
<b>Figura 35.</b>	Curvas padrão para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	62
<b>Figura 36.</b>	Curvas padrão para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	62
<b>Figura 37.</b>	Curvas analíticas para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	63

<b>Figura 38.</b>	Curvas analíticas para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	63
<b>Figura 39.</b>	Curvas analíticas para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	64
<b>Figura 40.</b>	Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	66
<b>Figura 41.</b>	Curvas padrão para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	66
<b>Figura 42.</b>	Curvas padrão para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	67
<b>Figura 43.</b>	Curvas analíticas para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	67
<b>Figura 44.</b>	Curvas analíticas para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	68
<b>Figura 45.</b>	Curvas analíticas para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	68
<b>Figura 46.</b>	Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	71
<b>Figura 47.</b>	Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	71
<b>Figura 48.</b>	Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	72
<b>Figura 49.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	72
<b>Figura 50.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	73

<b>Figura 51.</b>	Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	73
<b>Figura 52.</b>	Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	76
<b>Figura 53.</b>	Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	76
<b>Figura 54.</b>	Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	77
<b>Figura 55.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	77
<b>Figura 56.</b>	Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas diferentes pixels (CP - CP±3).	78
<b>Figura 57.</b>	Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	78
<b>Figura 58.</b>	Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	80
<b>Figura 59.</b>	Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	81
<b>Figura 60.</b>	Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).	81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Teores de enxofre dos principais fertilizantes e corretivos. Adaptado de MALAVOLTA, 1982.	31
<b>Tabela 2.</b>	Programa de aquecimento para digestão das amostras de fungicida por microondas.	37
<b>Tabela 3.</b>	Resumo das otimizações de condição de chama e altura de observação para CS e SH em chama acetileno-ar e acetileno-N <sub>2</sub> O.	51
<b>Tabela 4.</b>	Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C <sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.	55
<b>Tabela 5.</b>	Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C <sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.	60
<b>Tabela 6.</b>	Principais figuras de mérito para SH nos comprimentos de onda 323,658; 324,064 e 327,990 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C <sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.	65
<b>Tabela 7.</b>	Principais figuras de mérito para SH nos comprimentos de onda 323,658; 324,064 e 327,990 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C <sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.	69

<b>Tabela 8.</b>	Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-N <sub>2</sub> O. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C <sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.	74
<b>Tabela 9.</b>	Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-N <sub>2</sub> O. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C <sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.	79
<b>Tabela 10.</b>	Concentrações aparentes de S em mg L <sup>-1</sup> obtidas no estudo de possíveis interferentes.	83
<b>Tabela 11.</b>	Comparação de resultados (média ± desvio padrão) para S (em % m/m) entre os métodos de preparo de uma amostra de fungicida comercial conduzido em microondas (MW) e bloco digestor (Bloco) e determinadas pelas técnicas de HR-CS MAS e gravimetria.	84
<b>Tabela 12.</b>	Comparação de resultados (média ± desvio padrão) utilizando a técnica de adição de analito para S (em % m/m) entre os métodos de preparo de uma amostra de fungicida comercial conduzido em microondas (MW) e bloco digestor (Bloco) e determinadas pelas técnicas de HR-CS MAS e gravimetria.	86
<b>Tabela 13.</b>	Resultados (média ± desvio padrão) para S em mg L <sup>-1</sup> e recuperações em amostra de fungicida preparada em microondas (MW) e bloco digestor (Bloco) e determinadas por HR-CS MAS.	87
<b>Tabela 14.</b>	Comparação de resultados (média ± desvio padrão) para S (em % m/m) entre as técnicas de HR-CS MAS e gravimetria para amostras de fertilizantes.	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AAS</b>	Do inglês <i>atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção
<b>CCD</b>	Do inglês <i>coupled charge detector</i> , detector de carga acoplada
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentração característica
<b>CS</b>	Monossulfeto de carbono
<b>EDL</b>	Do inglês <i>electrodeless discharge lamp</i> , lâmpada de descarga sem eletrodo
<b>HCL</b>	Do inglês <i>hollow cathode lamp</i> , lâmpada de catodo oco
<b>HR-CS AAS</b>	Do inglês <i>high resolution continuum source atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução
<b>HR-CS MAS</b>	Do inglês <i>high resolution continuum source molecular absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção molecular com fonte contínua e alta resolução
<b>ICP-MS</b>	Do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
<b>INAA</b>	Do inglês <i>instrumental neutron activation analysis</i> , análise instrumental por ativação neutrônica
<b>LOD</b>	Do inglês <i>limit of detection</i> , limite de detecção
<b>LOQ</b>	Do inglês <i>limit of quantification</i> , limite de quantificação
<b>LS</b>	Do inglês <i>line source</i> , fonte de linhas
<b>LS AAS</b>	Do inglês <i>line source atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas
<b>LSBC</b>	Do inglês <i>least squares background correction</i> , correção de fundo pelos mínimos quadrados
<b>MW</b>	Do inglês <i>microwave</i> , microondas
<b>R</b>	Coefficiente de correlação linear
<b>RSD</b>	Do inglês <i>relative standard deviation</i> , desvio padrão relativo
<b>SH</b>	Hidreto de enxofre
<b>SPR</b>	Do inglês <i>side pixel registration</i> , registro na lateral do pico
<b>XRF</b>	Do inglês <i>X-ray fluorescence</i> , fluorescência de raios X
<b>WIA</b>	Do inglês <i>wavelength integrated absorbance</i> , absorbância integrada no comprimento de onda

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	20
<b>1.1</b>	<b>A Espectrometria de absorção atômica</b>	21
<b>1.2</b>	<b>A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução</b>	25
<b>1.3</b>	<b>O enxofre na agricultura</b>	29
<b>1.4</b>	<b>A determinação de enxofre</b>	31
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	34
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	35
<b>3.1</b>	<b>Materiais e métodos</b>	35
3.1.1	<i>Instrumentação</i>	35
3.1.2	<i>Reagentes e soluções</i>	36
3.1.3	<i>Preparo de amostras</i>	36
3.1.4	<i>Procedimento analítico</i>	37
3.1.5	<i>Método comparativo (Gravimetria)</i>	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	39
<b>4.1</b>	<b>Obtenção dos espectros das moléculas de CS e SH</b>	39
<b>4.2</b>	<b>Otimização das condições instrumentais</b>	42
4.2.1	<i>Medidas para CS em chama acetileno-ar</i>	42
4.2.2	<i>Medidas para SH em chama acetileno-ar</i>	44
4.2.3	<i>Medidas para CS em chama acetileno-N<sub>2</sub>O</i>	46
4.2.4	<i>Medidas para SH em chama acetileno-N<sub>2</sub>O</i>	48
<b>4.3</b>	<b>Curvas padrão e analíticas para CS em chama acetileno-ar</b>	51
4.3.1	<i>Avaliação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	51
4.3.2	<i>Avaliação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	56
<b>4.4</b>	<b>Curvas padrão e analíticas para SH em chama acetileno-ar</b>	61
4.4.1	<i>Avaliação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	61
4.4.2	<i>Avaliação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	65

<b>4.5</b>	<b>Curvas padrão e analíticas para CS em chama acetileno-N<sub>2</sub>O</b>	70
4.5.1	<i>Avaliação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	70
4.5.2	<i>Avaliação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	75
<b>4.6</b>	<b>Curvas padrão e analíticas para SH em chama acetileno-N<sub>2</sub>O</b>	80
4.6.1	<i>Avaliação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração</i>	80
<b>4.7</b>	<b>Estudos de possíveis interferentes</b>	82
<b>4.8</b>	<b>Análise das amostras agroindustriais</b>	84
4.8.1	<i>Fungicida</i>	84
4.8.2	<i>Fertilizantes</i>	87
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	89
	<b>REFERÊNCIAS</b>	91

## 1. INTRODUÇÃO

O agronegócio no Brasil é um segmento importante da economia, sendo responsável por 33% do PIB, 42% das exportações totais e 37% dos empregos (BRASIL, 2010a). Os dados mais atuais são de 2005 a 2007, onde a produção de fertilizantes saltou de 8,5 para 9,8 milhões de toneladas, um crescimento de 15%. Em 2007 a indústria brasileira abastecia 67% do mercado latino-americano e, ainda assim, o país importava 65% dos nutrientes utilizados como matéria prima, entre eles o enxofre (FACTO ABIFINA, 2009). Os fungicidas correspondem a 17% do mercado brasileiro de defensivos agrícolas sendo que de 1992 a 2005, houve um aumento de 650% nas vendas de defensivos agrícolas, impulsionadas principalmente pela proliferação da ferrugem de soja.

Em vista da crescente demanda por insumos agrícolas é necessário o monitoramento desse elemento tanto nas matérias primas como nos produtos finais, com um controle de qualidade mais eficiente.

Atualmente, a determinação de enxofre nessas amostras é feita pelo método gravimétrico (BRASIL, 2010b). A gravimetria é um método clássico bem estabelecido e com excelente precisão e exatidão, tendo porém como principal desvantagem o consumo de longos períodos de análise e o intenso trabalho exigido do analista. Vários métodos alternativos foram propostos, cada qual com suas vantagens e limitações, incluindo a utilização da espectrometria de absorção atômica (L'VOV, 1970).

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) é uma técnica amplamente difundida, utilizada na determinação de vários elementos químicos, principalmente metais, em amostras dos mais diferentes tipos (ambientais, metalúrgicas, agroindustriais, farmacêuticas, entre outras).

O princípio da técnica se baseia na medida da absorção de radiação em um determinado comprimento de onda por átomos no estado gasoso e fundamental. Uma amostra, geralmente em solução aquosa, é aspirada e transformada em um aerosol que é introduzido em uma chama. Através da excitação térmica ocorre a conversão das moléculas e elementos presentes a átomos no estado fundamental, que interceptam e atenuam um feixe de radiação proveniente de uma fonte. Pela Lei de Beer, a relação logarítmica entre a intensidade da radiação incidente pela intensidade da radiação transmitida é chamada de absorbância, sendo esta proporcional à concentração do analito em um determinado intervalo linear (WELZ; SPERLING, 1999).

Apesar de sua ampla aplicabilidade e funcionalidade, a grande limitação desta técnica é que ela possibilita apenas a determinação de um único elemento por medida, sendo assim monoelementar. Com isso, a LS AAS vem perdendo espaço frente a competição com técnicas multielementares como ICP OES e ICP-MS (MOORE, 1989; THOMAS, 2008).

Os avanços tecnológicos das últimas décadas viabilizaram uma reestruturação em todo arranjo instrumental com a introdução de fontes contínuas de radiação, monocromadores de alta resolução e detectores de carga acoplada. Essa nova técnica, a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução (HR-CS AAS) tornou possível, entre outras funcionalidades, a análise multielementar sequencial rápida e a determinação de elementos não metálicos como B, P e S via absorção molecular (WELZ et al., 2009; WILTSCHE et al., 2009).

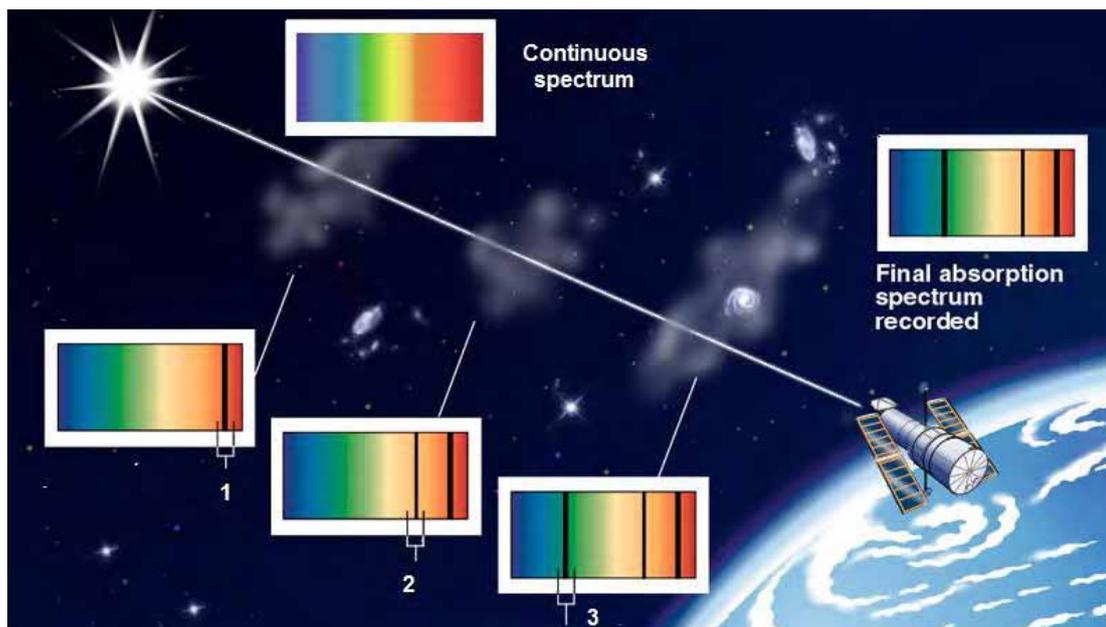
Portanto, considerando-se a necessidade do emprego de métodos de análise mais simples, robustos e exatos para amostras agroindustriais contendo enxofre, o objetivo deste trabalho foi avaliar as potencialidades da instrumentação da HR-CS AAS na determinação desse elemento e desenvolvimento de um método alternativo aos convencionalmente utilizados.

## 1.1 A Espectrometria de Absorção Atômica

As primeiras observações a respeito da natureza da luz e seu comportamento, remontam do século I a.C, onde os gregos já conheciam e estudavam algumas de suas propriedades como reflexão, refração e decomposição. O início da espectroscopia óptica, porém, geralmente é atribuído a Sir Isaac Newton que em uma carta à Royal Society em 1672, descreveu observações sobre a dispersão da luz solar em várias cores quando ela atravessava um prisma (WELZ; SPERLING, 1999).

Mais tarde, em 1802, Wollaston descobriu cerca de 7 linhas negras no espectro da luz solar, que foram investigadas sistematicamente por Fraunhofer em 1814, o qual atribuiu às linhas mais proeminentes, letras de A a G. Esta nomenclatura é utilizada até nos dias atuais, onde é comum referir-se à “linha D do sódio”.

Em 1820, Brewster concluiu que as raias observadas por Fraunhofer eram atribuídas à absorção devido à presença de gases na atmosfera, como exemplificado na **Figura 1** (ABSOLUTE ASTRONOMY, 2010).



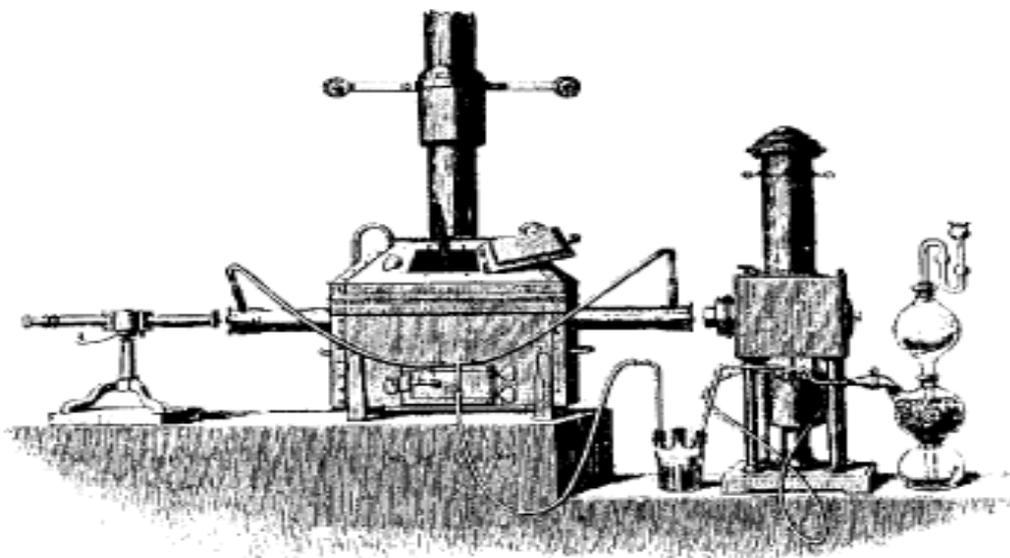
**Figura 1.** Espectro de luz contínua com suas linhas de absorção ao interceptar nuvens de gases na atmosfera. Adaptado de ABSOLUTE ASTRONOMY, 2010.

Os princípios básicos da absorção foram estabelecidos por Kirchoff e Bunsen em 1860, através de estudos com espectros de emissão de metais alcalinos e alcalino terrosos, impulsionando então a análise espectroscópica. Apesar de instituídos os princípios da absorção atômica e de definida sua base teórica, sua aplicação prática era ainda muito restrita na área de análises químicas.

Só em 1878, Lockyer desenvolveu o primeiro equipamento para medir absorção atômica (**Figura 2**). O sistema consiste de um atomizador metálico, aquecido por carvão e um aparato de Kipp para geração de hidrogênio, para manter a atmosfera redutora, seguidos pela parte óptica à esquerda da figura (LOCKYER, 2003).

Inicialmente, os primeiros espectrômetros de absorção atômica utilizavam como fonte de radiação uma fonte contínua, até então o único tipo disponível. Porém, as medidas realizadas eram em sua maioria feitas por emissão, uma vez que era mais fácil detectar um sinal luminoso em um anteparo escuro do que a redução do sinal emitido (WELZ; SPERLING, 1999).

Alan Walsh propôs em 1952 a utilização de fontes de emissão de linhas (LS), para as medidas em espectrometria de absorção atômica (AAS), visto que o perfil de emissão era estreito o suficiente para obter uma boa resolução com os monocromadores disponíveis naquela época, sendo que a utilização de fonte contínua requeria um monocromador de resolução aproximada de 2 pm.



**Figura 2.** Aparato utilizado por Lockyer para medir absorção atômica. Adaptado de LOCKYER, 2003.

A utilização das lâmpadas de cátodo oco (HCL) em AAS possibilitou excelentes limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade, tornando-a apropriada para a determinação de elementos-traço, contudo no modo monoelementar. A HCL é constituída basicamente de um invólucro de vidro e quartzo contendo dois eletrodos, sendo o cátodo confeccionado ou revestido com o elemento a ser determinado e o ânodo por um bastão de Zr ou W, ambos preenchidos por um gás inerte (geralmente Ne ou Ar). Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos o gás de enchimento é ionizado, formando cátions ( $\text{Ne}^+$  ou  $\text{Ar}^+$ ), que são atraídos em direção ao cátodo onde colidem com o mesmo, removendo átomos de sua superfície. Os átomos removidos, presentes no estado gasoso, sofrem colisões com os íons do gás de enchimento, recebendo energia suficiente para excitação. Os átomos no estado excitado são instáveis e retornam ao estado normal, liberando energia na forma de emissão de radiação eletromagnética nos comprimentos de onda característicos do elemento.

O arranjo instrumental proposto por Walsh em 1955, a espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS), consistia então de uma fonte discreta de radiação, um sistema de atomização utilizando chama, um monocromador de baixa resolução e um detector.

Ao longo dos anos, algumas melhorias e inovações foram feitas. Em 1959, L'vov desenvolveu um sistema de atomização eletrotérmico propondo um tubo de grafite em substituição à chama (BUTCHER; SNEDDON, 1998). Em 1965, Willis

introduziu o uso de uma chama mais quente (acetileno e óxido nitroso), aumentando o número de elementos determináveis. Ainda nessa década, a instrumentação da AAS foi aperfeiçoada pelo desenvolvimento de fontes de linha (lâmpadas) mais intensas, corretores de radiação de fundo e incorporação de microcomputadores aos equipamentos.

Em 1979 Harnly e colaboradores propuseram o primeiro instrumento multielementar denominado SIMAAC. Esse equipamento utilizava uma fonte contínua de arco de xenônio e um policromador Echelle, possibilitava a adaptação para ambos os sistemas de atomização (chama e forno de grafite) e permitia a análise de até 16 elementos simultaneamente (HARNLY et al., 1979). Por outro lado, algumas desvantagens como sobreposições espectrais, maiores limites de detecção e principalmente perdas de sensibilidade em comprimentos de onda menores que 280 nm, prejudicando as medidas dos elementos As, Cd, Co, Hg, Ni, Sb, Se, Tl, Zn, entre outros, que têm raia analítica abaixo desse comprimento de onda (HARNLY, 1986).

Em vista das dificuldades apresentadas quando empregada a fonte contínua como fonte de radiação, esforços foram concentrados no desenvolvimento de lâmpadas HCL multielementares para instrumentos simultâneos. Em 1988 surgiu o primeiro equipamento disponível comercialmente para análise multielementar simultânea em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Neste contexto, verificou-se um aumento considerável no número de publicações envolvendo análises simultâneas das mais variadas amostras e analitos (FRESCHI et al., 2000).

Porém, a expansão da aplicabilidade da técnica para mais elementos ficou limitada ao pequeno número de lâmpadas multielementares devido a fatores como: a grande limitação quanto à combinação dos elementos numa única lâmpada, a menor intensidade de emissão e conseqüente redução de sensibilidade quando comparadas às correspondentes monoelementares e a diminuição do tempo de vida útil da lâmpada multielementar (SNEDDON, FARAH, FARAH, 1993).

Apesar do bom desempenho analítico da técnica AAS com fonte discreta, à parte das limitações já citadas, a idéia de se utilizar fonte contínua como fonte primária de radiação nunca foi esquecida: desde 1950 vários pesquisadores têm se esforçado na busca de equipamentos com fonte contínua (HARNLY et al., 1979; HARNLY, 1986; HARNLY, 1999; FERNANDO; CALLOWAY; JONES, 1992; O'HAVER, 1984; WELZ et al., 2003; VALE et al., 2004; RUST et al., 2005; WELZ, 2005).

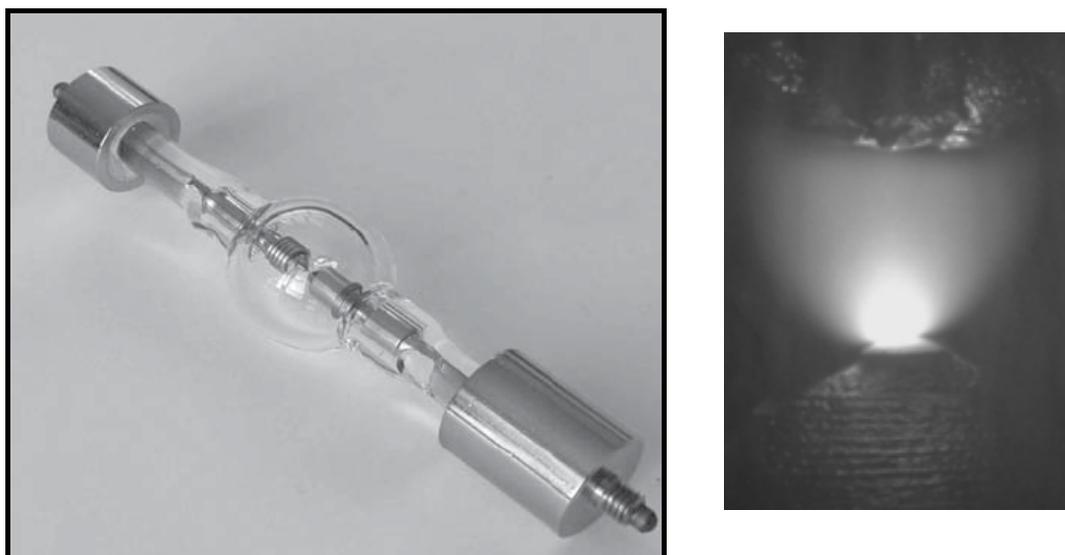
Entretanto, nesse período ficou comprovado que era impossível simplesmente substituir uma fonte de linhas por uma fonte contínua sem que toda a configuração do equipamento fosse alterada (WELZ et al., 2003).

## 1.2 A Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua e Alta Resolução (HR-CS AAS)

Em 1989, Heiftje postulou que *“Para que a AAS permaneça viável, em face à forte competição de técnicas alternativas, claramente torna-se necessário uma renovação na instrumentação ou nos conceitos...”* (HEIFTJE, 1989).

O desenvolvimento tecnológico das últimas décadas, tornou possível a confecção de monocromadores de alta resolução, tal como o monocromador Littrow com rede Echelle, associados à utilização da fonte contínua de radiação, permitindo assim o desenvolvimento de um novo conceito instrumental, a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução HR-CS AAS (WELZ et al., 2005). Entretanto, as lâmpadas de arco de xenônio disponíveis até então, possuíam um espectro de emissão de 190 a 900 nm e eram significativamente menos intensas do que as lâmpadas de cátodo oco.

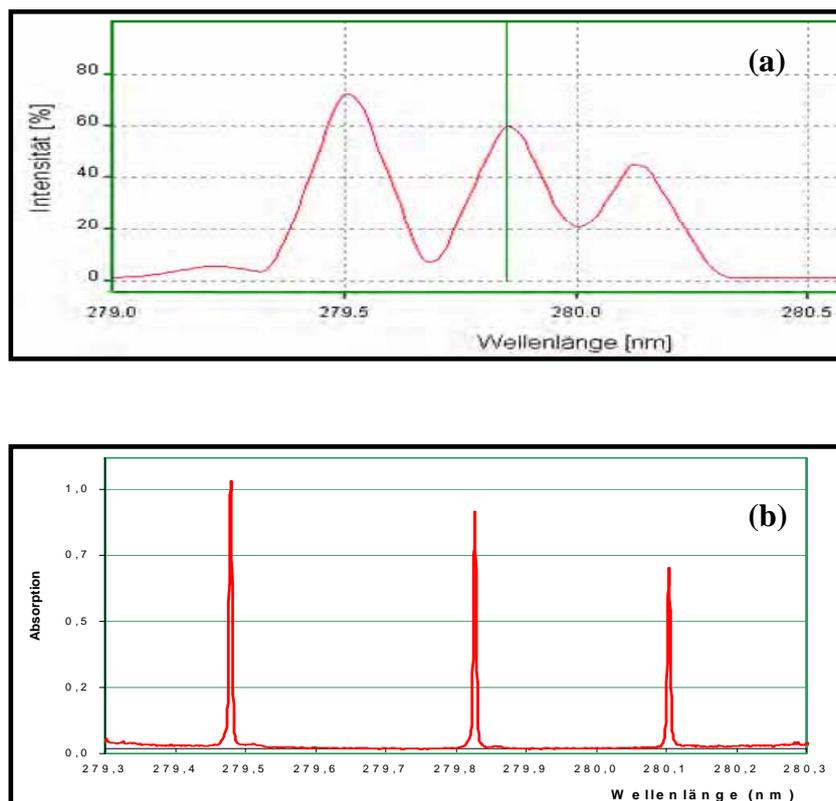
A utilização de um monocromador de alta resolução reduz a intensidade transmitida, sendo assim, se faz necessária a utilização de detectores de altas resolução e sensibilidade, para obter limites de detecção comparáveis aos da LS AAS. Uma maneira de solucionar o problema foi o emprego de uma lâmpada de arco curto de xenônio, mostrada na **Figura 3 (esquerda)** operando no modo *“hot-spot”* (**direita**), que forma um micro plasma entre os eletrodos, chegando a atingir uma temperatura de cerca de 10.000 K, o que resulta em um aumento significativo da intensidade da radiação, particularmente nas proximidades da região UV e em melhor precisão e limites de detecção. Esse aumento é de uma a duas ordens de grandeza para a maioria dos analitos, quando comparados com os correspondentes usando-se uma fonte de linhas, incluindo lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) e super lâmpadas (WELZ et al., 2003).



**Figura 3.** Lâmpada de arco curto de xenônio (esquerda) e operando no modo “*hot-spot*” (direita). Adaptado de WELZ et al., 2005.

Outras vantagens da utilização dessa lâmpada são: a diminuição dos custos analíticos e a versatilidade em relação ao amplo intervalo espectral de emissão, possibilitando a utilização de uma única lâmpada, o caráter multielementar com análise sequencial e a possibilidade de analisar novos elementos para os quais as fontes discretas ainda não eram possíveis ou disponíveis. A análise sequencial rápida pode ser utilizada para padronização interna (RAPOSO Jr. et al., 2008). Outra lâmpada utilizada é a de neônio, porém, essa possui apenas a função de estabilizar ativamente o comprimento de onda através de um feixe de referência.

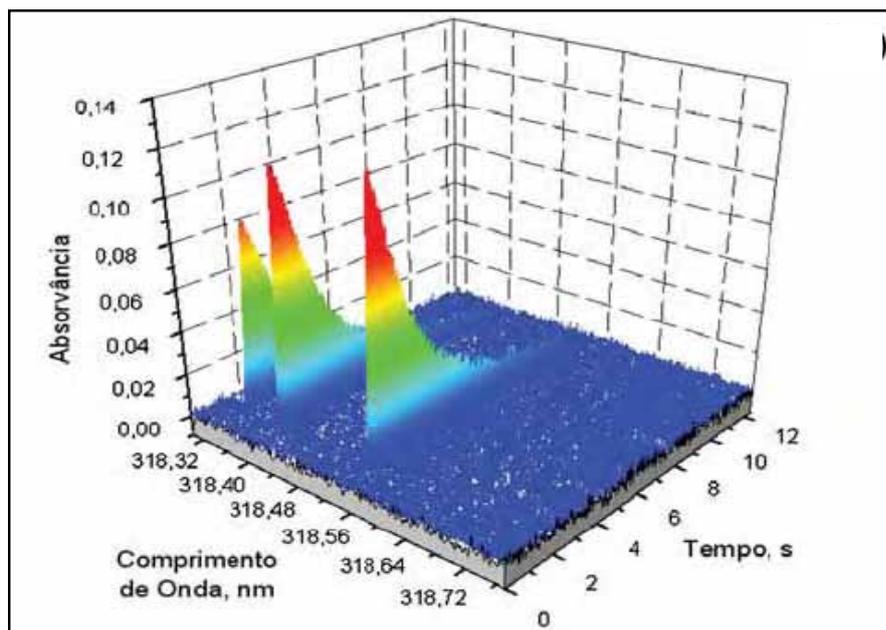
O conjunto monocromador-detector é de fundamental importância para a HR-CS AAS. A radiação atenuada pelo fenômeno de absorção atômica é direcionada ao monocromador duplo de alta resolução, denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator). Esse monocromador em arranjo Littrow possui dois elementos dispersores em série, sendo o primeiro um prisma que atua como pré-dispersor da radiação e seleciona a região espectral de interesse. O segundo é uma rede Echelle que possui alto poder de dispersão, fornecendo a alta resolução no intervalo espectral selecionado da ordem de 2 pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200 nm (WELZ et al., 2005). A **Figura 4** mostra o triplete do Mn em 279,482 ; 279,827 e 280,109 nm, separados com monocromador utilizado na LS AAS (a) e com o monocromador de alta resolução utilizado na HR-CS AAS (b).



**Figura 4.** Comparação da resolução espectral entre LS AAS (a) e HR-CS AAS (b) para o triplete do Mn em 279,482 ; 279,827 e 280,109 nm. Adaptado de WELZ et al., 2005.

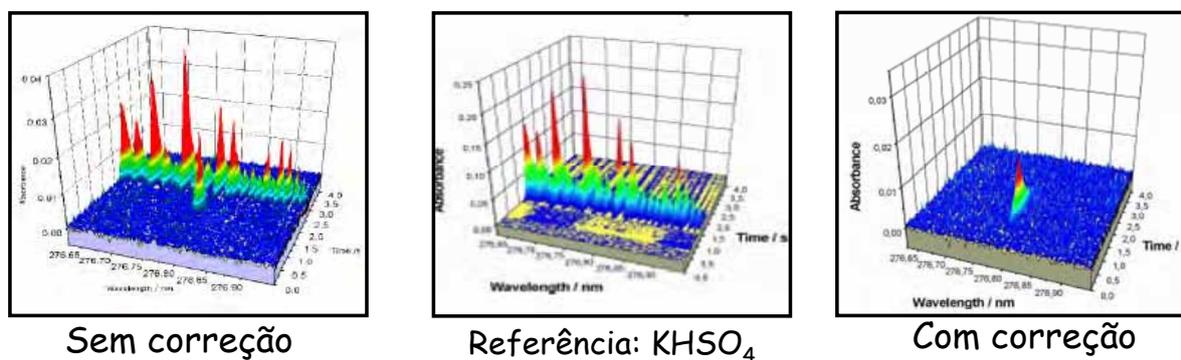
A radiação separada e selecionada no monocromador chega ao detector, sendo mais amplamente empregados os dispositivos de carga acoplada (CCD) (WELZ et al. 2005). Um dispositivo de carga acoplada é composto de vários elementos fotossensíveis (“pixels”) que são distribuídos bidimensionalmente em 512 linhas por 58 colunas, convertendo os fótons incidentes em fotoelétrons e gerando o sinal analítico registrado no computador. Cada pixel vertical funciona como um detector independente com leitura e amplificação individual sendo que apenas uma parte, 200 pixels, é utilizada para fins analíticos (HARNLY et al., 1997; SCHUETZ et al., 2000).

A radiação dispersa por um monocromador do tipo Echelle gera um espectro bidimensional: comprimento de onda *versus* ordem de difração. Se um dos elementos dispersores e/ou um dos espelhos é convenientemente movimentado, a velocidade constante, de modo que cada ordem de difração atinja o detector em um determinado tempo consegue-se introduzir a base tempo. O efeito disto será a obtenção de um espectro tridimensional (**Figura 5**).



**Figura 5.** Espectro tridimensional (Absorbância x Tempo x Comprimento de onda) gerado para o triplete do V em 318,397; 318,341 e 318,540 nm. Adaptado de BORGES et al., 2005.

Espectros tridimensionais fornecem informações detalhadas e importantes sobre o ambiente espectral do analito, os quais podem ser utilizados na correção da absorção de fundo. Através do software disponível para o equipamento, que utiliza o algoritmo dos mínimos quadrados (Least Squares Background Correction – LSBC), é criado um espectro de referência que é subtraído do espectro original, originando o sinal analítico devido somente à absorção pelo analito, como mostrado na **Figura 6** (WELZ; VALE, 2002).



**Figura 6.** Espectro sem correção (esquerda), de referência (centro) e após a correção por LSBC (direita) na determinação de Tl em sedimento marinho. Adaptado de WELZ; VALE, 2002.

O equipamento possibilita também algumas funcionalidades, como a avaliação da absorvância integrada no comprimento de onda (Wavelength Integrated Absorbance – WIA), um artifício que permite selecionar pixels adicionais adjacentes ao pixel central, podendo assim melhorar a sensibilidade e aumentar o intervalo linear de trabalho. Outra possibilidade é o registro na lateral do pico (Side Pixel Registration – SPR), que possibilita realizar a medida em um comprimento de onda próximo e adjacente ao principal, conseguindo-se assim uma menor sensibilidade e a obtenção de um intervalo de calibração mais amplo. Tanto a WIA quanto o SPR são dependentes do perfil do pico de absorção (WELZ, 2005).

O espectro de absorção de moléculas é resultado de transições de diferentes estados. Esse sistema possui basicamente duas componentes: vibracional (na região do infravermelho) e rotacional (região de microondas e infravermelho remoto) que apresentam um elevado grau de complexidade e números de estados possíveis. Conseqüentemente, o espectro de absorção molecular possui um número maior de linhas que o atômico, ou intervalos de comprimento de onda maiores (bandas). A espectrometria de absorção molecular é possível para moléculas diatômicas, estáveis em altas temperaturas e que possuam estrutura rotacional fina como PO, CS e SH, que podem ser comparadas a linhas atômicas e, portanto, possíveis de serem resolvidas pelo espectrômetro de alta resolução. Com isso, abre-se uma possibilidade para a determinação de não metais e mais recentemente halogênios por HR-CS AAS (WELZ et al., 2009)

### **1.3 O enxofre na agricultura**

O enxofre, é um elemento facilmente encontrado na crosta terrestre, sendo o 16º mais abundante. O S é um elemento essencial, considerado macronutriente secundário e sendo exigido em quantidades relativamente elevadas pelas culturas, semelhantes às quantidades de fósforo (P). O enxofre pode ser absorvido pelas folhas, embora com baixa eficiência, em sua forma gasosa ( $\text{SO}_2$ ), sendo também absorvido ativamente pelas raízes em sua forma mais oxidada ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) e na forma orgânica como os aminoácidos cisteína, cistina e metionina (MALAVOLTA, VITTI, OLIVEIRA, 1997).

Os aminácidos citados são utilizados na síntese de proteínas que desempenham funções vitais no metabolismo e em reações enzimáticas das plantas. Alguns compostos voláteis de enxofre, contribuem para o odor característico que se desprende da cebola, alho, mostarda e outros produtos vegetais. Além disso, está presente em coenzimas como a ferredoxina, que contém ferro e enxofre em proporções equivalentes e intermediam a transferência de elétrons em várias reações metabólicas, atuando assim diretamente na fotossíntese e na fixação biológica do N<sub>2</sub>. Devido à sua presença fundamental em vários compostos e reações, a falta de enxofre provoca uma série de distúrbios metabólicos como diminuição da fotossíntese e da atividade respiratória, queda na síntese de proteínas, redução no teor de gorduras e de açúcares redutores e aumento no teor de carboidratos (MALAVOLTA, VITTI, OLIVEIRA, 1997).

A preocupação em avaliar a capacidade do solo em suprir as necessidades de S nas culturas tem aumentado na última década, principalmente em regiões de clima tropical. Atualmente o enxofre é um nutriente limitante na produtividade de culturas, sendo que as principais razões para o aumento da exigência desse nutriente nas lavouras são: o crescimento do uso de fertilizantes contendo pouco ou nenhum S, alta produtividade de culturas que exportam o elemento para os grãos, uso de queimadas que causam perda por volatilização, diminuição do teor de matéria orgânica no solo e a lixiviação em áreas de alta pluviosidade.

Para atender a essa crescente demanda por nutrientes, torna-se necessário o uso de fertilizantes. O fertilizante, seja orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, é um insumo que fornece as plantas um ou mais nutrientes essenciais ao seu crescimento normal para manter ou aumentar a produtividade da lavoura. De 1996 a 2008, a demanda global por fertilizantes aumentou em média 31 %.

As principais culturas brasileiras requerem de 11 a 44 kg/hectare de enxofre, sendo que a complementação de enxofre no solo via adubação aumentou a produtividade entre 5 e 70 % (BOLETIM INFORMATIVO SERRANA FERTILIZANTES, 2007). Os insumos agrícolas que contém enxofre que são mais utilizados na agricultura são apresentados na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Teores de enxofre dos principais fertilizantes e corretivos. Adaptado de MALAVOLTA, 1982.

Fertilizante/Corretivo	% S
Sulfato de Amônio	24
Superfosfato Simples	12
Gesso	15-16
Sulfato de Potássio	17-18
Sulfato duplo de K e Mg (K-Mag)	22
Sulfato de magnésio	13-14
Kieserita	21-22
Enxofre Elementar	98-99

O enxofre elementar em altas concentrações, além de fertilizante, é utilizado também como acaricida/fungicida de contato e desalojante de insetos e pragas através da liberação de gases sulfídricos.

#### 1.4 A determinação de enxofre

A análise gravimétrica é o método mais conhecido e utilizado na determinação de enxofre, sendo esse o método oficial empregado para determinação desse elemento em amostras de fertilizantes (BRASIL, 2010a). Essa técnica se baseia no preparo por digestão ácida de uma amostra contendo enxofre para sua conversão a sulfato, que posteriormente, através da adição de uma solução aquecida de cloreto de bário em meio ácido, forma um precipitado branco que é filtrado, calcinado e pesado como sulfato de bário (VOGEL, 1992).

A vantagem desse método, se bem conduzido, é sua grande precisão e exatidão, além da utilização de equipamentos simples e de baixo custo. Por outro lado, a geração de grandes quantidades de resíduos e os tempos geralmente muito longos para a sua execução, podem ser apontados como desvantagens deste método.

Outra técnica largamente empregada é a turbidimetria (KRUG et al. 1986; BRIENZA et al., 1995). que se baseia no espalhamento de radiação por partículas em suspensão. A uma solução contendo sulfato, adiciona-se uma solução protetora contendo NaCl, HCl e glicerol, a fim de inibir o crescimento de cristais de BaSO<sub>4</sub>, causando erro nas medidas. Por fim, adiciona-se BaCl<sub>2</sub>, para que ocorra a reação com o

sulfato presente na amostra e o bário. A turbidez da solução é proporcional à quantidade de sulfato na amostra. Esse método é vantajoso por ser mais rápido que o gravimétrico, porém deve ser conduzido com técnica para reproduzir as condições de produção das suspensões.

Outras técnicas instrumentais de análise foram propostas para determinar enxofre. A análise por ativação neutrônica (INAA), consiste na irradiação de um material por nêutrons térmicos, seguido da medida da radioatividade induzida (raios gama) emitida por cada radioisótopo e comparação com a emissão dos padrões (BOUTEN, HOSTE, 1962). A fluorescência de raios-x (XRF), baseia-se na irradiação de uma amostra por raios-x, causando mudanças no nível de energia dos elétrons que passam a emitir radiação fluorescente, medida pelo instrumento (VAN DALEN, 1998). A intensidade de emissão é comparada com a de padrões e é proporcional à concentração do analito numa determinada faixa. Esses métodos foram aplicados a amostras de milho, feno e capim (NECEMER et al., 2003), sendo que para INAA, os resultados obtidos foram insatisfatórios pela heterogeneidade da amostra analisada e pela baixa sensibilidade ( $LOD > 3000 \text{ mg L}^{-1}$ ) devido ao curto tempo de vida e baixa ativação do radionuclídeo  $^{37}\text{S}$ . Os resultados por XRF foram considerados apropriados apesar da incerteza relativa de 12% e da heterogeneidade da amostra, apontada como uma das responsáveis pelos resultados ruins obtidos por INAA. Essas duas técnicas possuem como vantagens o fato de serem não destrutivas e multielementares, mas apresentaram como desvantagens o alto custo dos equipamentos.

Foi estudada também a determinação de enxofre em amostras de aço (YANG, JIANG, 2004) por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A técnica consiste na introdução de uma amostra em um plasma, onde por excitação térmica, os elementos químicos são convertidos a íons, e levados a um espectrômetro de massa onde são separados e quantificados em função da razão massa/carga. Apesar da alta sensibilidade, ocorreram interferências isobáricas dos íons  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$  e  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$  com os íons de interesse para análise de enxofre  $^{32}\text{S}^+$ ,  $^{33}\text{S}^+$  e  $^{34}\text{S}^+$ . Para contornar as interferências, foi necessária a utilização de uma célula de colisão e reação (DRC). O ICP-MS apresenta também como desvantagem o alto custo analítico. Outros métodos foram propostos, porém cada qual com suas vantagens e/ou limitações (RANKINE, POCOCK, 1970; VAHL, CONVERSE, 1980; KONDO et al., 1999; ASTM, 2002).

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) é uma técnica que pode ser empregada para a determinação de enxofre, porém, com limitações. Esse arranjo instrumental é inviável pelo fato da linha de ressonância principal deste elemento em 180,671 nm, e as secundárias em 181,974 nm e 182,565 nm, situarem-se numa região do espectro eletromagnético (UV-vácuo) não acessível para a instrumentação convencional. Foi desenvolvido um arranjo instrumental especial, utilizando vácuo (L'VOV, 1970), porém o sistema era demasiadamente complexo para utilização em análises de rotina. Alguns métodos indiretos são propostos para a determinação de S por AAS (WELZ, SPERLING, 1999), mas a maioria ou é relativamente complexo ou consome muito tempo. Por isso esses métodos não estão sendo utilizados em análises de rotina atualmente.

Foi investigada a determinação de enxofre por HR-CS AAS usando as bandas de absorção molecular de estruturas finas da molécula de CS ( $\lambda = 257,594$  nm, 257,961 nm e 258,056 nm) em amostras de vinho (HUANG et al., 2005, HUANG et al., 2008), plantas (HEITMANN et al., 2006) e de ferro (HUANG et al., 2006). Foi verificado que o principal requisito para produzir bandas intensas de CS é empregar uma mistura de acetileno mais rica em combustível. Os resultados obtidos apresentaram boa precisão, exatidão, baixos limites de detecção ( $LOD = 2,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) e amplo intervalo linear (100-10000  $\text{mg L}^{-1}$ ). Foi estudada também a possibilidade da utilização do espectro de absorção da molécula de SH ( $\lambda = 323,66$  nm, 324,07 nm e 327,91nm) (WELZ et al., 2005; HUANG et al., 2006) embora apenas com informações espectrais, não sendo otimizadas condições experimentais, levantadas curvas analíticas ou aplicadas a amostras.

Tendo em vista a capacidade da HR-CS FAAS de realizar medidas multielementares sequenciais, incluindo-se metais e não metais, buscou-se a execução de um estudo mais detalhado visando avaliar a possibilidade de determinação de enxofre em amostras agroindustriais por essa técnica.

## **2. OBJETIVOS**

Os principais objetivos do trabalho são:

- Avaliar as potencialidades da HR-CS AAS através de medidas de absorção via molécula de CS e SH.
- Desenvolver métodos alternativos de preparo de amostra de fungicida utilizando-se digestão assistida por microondas
- Desenvolver e validar um método de determinação de enxofre em fungicidas e fertilizantes.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais e Métodos

##### 3.1.1 Instrumentação

Todas as medidas foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução ContrAA 300 (Analytik Jena, Alemanha) (**Figura 7**) equipado com lâmpada de arco curto de xenônio (XBO 301, 300W, GLE, Berlin, Alemanha) operando no modo “hot-spot” como fonte de radiação. Esse equipamento apresenta um monocromador de rede Echelle duplo e de alta resolução que corresponde a uma largura de banda espectral menor que 2 pm por pixel na região do UV próximo, além de um detector de arranjo de carga acoplado (CCD). Utilizou-se chama ar-acetileno e acetileno-N<sub>2</sub>O para a produção das moléculas de CS e SH (acetileno e óxido nítrico 99,7% Air Liquid, Brasil). As medidas dos brancos, soluções analíticas e amostras foram feitas em cinco repetições usando um módulo de injeção SFS 6 controlado automaticamente. A taxa de aspiração foi fixada em 5,0 mL min<sup>-1</sup>. As amostras foram digeridas em forno de microondas Multiwave (Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com recipientes de quartzo com capacidade de 70 mL e em bloco digestor (Tecnal, Piracicaba, Brasil).



**Figura 7.** Espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução ContrAA 300 (Analytik Jena).

### 3.1.2 Reagentes e soluções

Para o preparo das soluções foi utilizada água desionizada de alta pureza obtida utilizando os sistemas Millipore Rios 5<sup>®</sup> de osmose reversa e desionizador Millipore Milli-Q Academic<sup>®</sup> (resistividade 18,2 MΩ cm, Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções padrão estoque de 40000 mg L<sup>-1</sup> S foram preparadas dissolvendo-se 82,4338 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Spectrum (Gardena, CA, EUA) em água e completando o volume até 500 mL com água e também a partir de diluição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% Spectrum (Gardena, CA, EUA) padronizado. Soluções padrão de trabalho, contendo 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 5000, 7500, 10000, 12500, 15000, 20000 e 40000 mg L<sup>-1</sup> S foram preparadas semanalmente por diluições das soluções padrão estoque. A obtenção dos espectros das moléculas de CS e SH e a otimização dos principais parâmetros como as vazões dos gases e a altura de observação foram feitas com soluções 1000 e 9000 mg L<sup>-1</sup> S para CS e SH respectivamente.

Soluções multielementares contendo 500 mg L<sup>-1</sup> B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Zn foram preparadas por diluição das soluções padrão estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> (Normex<sup>®</sup>, Carlo Erba, Itália), e soluções 10% (v/v) a partir dos ácidos HNO<sub>3</sub> 70% e HCl 37% (Spectrum, Gardena, CA, USA). Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene<sup>®</sup>, Rochester, EUA). As vidrarias e materiais plásticos, foram descontaminados por imersão em uma solução 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> durante 24 h e posteriormente lavadas abundantemente com água desionizada.

### 3.1.3 Preparo das amostras

As amostras comerciais de fungicida foram mineralizadas em triplicata usando a digestão ácida assistida por microondas e em bloco digestor. No procedimento por microondas, uma massa de aproximadamente 0,2 g foi pesada com precisão ( $\pm 0,0001$  g) e transferida para o frasco de quartzo do microondas, seguida da adição de 4 mL de HNO<sub>3</sub> e 1 mL de HCl. O programa de aquecimento utilizado é apresentado na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Programa de aquecimento para digestão das amostras de fungicida por microondas.

<b>Passo</b>	<b>Potência inicial (W)</b>	<b>Tempo de rampa (min)</b>	<b>Potencial final (W)</b>	<b>Tempo de permanência (min)</b>
1	100	5	600	5
2	600	5	1000	10
3*	0	0	0	15

\* resfriamento

Para o bloco digestor, uma massa de aproximadamente 0,4 g foi pesada com precisão ( $\pm 0,0001$  g) e transferida para o frasco de digestão. Em seguida foram adicionados 10 mL de HNO<sub>3</sub> conc., 3 mL de HCl conc e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (Synth, Diadema, SP, Brasil). O sistema foi aquecido a 130 °C e mantido nesta temperatura por 2 h. Após o resfriamento, as soluções mineralizadas por microondas ou bloco digestor foram transferidas para balões volumétricos de 100,0 e 250,0 mL respectivamente.

Para as amostras de fertilizantes (sulfato de magnésio, sulfato de potássio e sulfato de amônio), massas de aproximadamente 0,25 g foram pesadas com precisão requerida ( $\pm 0,0001$  g) e dissolvidas em 30 mL de água desionizada, filtradas em papel quantitativo e transferidas para balão volumétrico de 50,0 mL. As amostras analisadas foram preparadas em triplicata.

### 3.1.4 Procedimento analítico

As linhas relativas as moléculas diatômicas CS e SH foram avaliadas medindo-se a absorvância em 257,595; 257,958 e 258,056 nm (CS) e em 323,658; 324,064 e 327,990 nm (SH).

Foi avaliada a influência da natureza dos reagentes utilizados no preparo das soluções de trabalho na eficiência da produção de CS e SH. Para isso, soluções analíticas foram preparadas a partir de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Avaliaram-se possíveis interferências espectrais aspirando-se soluções 500 mg L<sup>-1</sup> dos elementos B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Zn e outras com ácidos comumente empregados no preparo de amostras como HNO<sub>3</sub> e HCl 10% (v/v).

A influência da medida da absorvância integrada no comprimento de onda (WIA) na sensibilidade, precisão e intervalo de trabalho foi estudada, variando o número de pixels utilizados na detecção de 1 (pixel central ou CP) a 7 (CP $\pm$ 3). Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com recomendações da IUPAC (CURRIE, 1999). Testes de adição e de recuperação do analito foram feitos com amostras de S fungicida mineralizadas em microondas e bloco digestor. Nessas amostras foram adicionadas alíquotas de uma solução padrão de 13000 mg L<sup>-1</sup> S, de modo a obter soluções de 400 e 900 mg L<sup>-1</sup> S, para verificar a exatidão do método.

### 3.1.5 Método comparativo (Gravimetria)

Com base no conhecimento prévio do teor aproximado de sulfato na amostra, foi tomada uma alíquota de 40 mL da amostra digerida e transferiu-se para um béquer de 400 mL. Adicionou-se então 1 ml de HCl concentrado, 150 mL de água destilada e aqueceu-se até próximo à ebulição. Em outro béquer, preparou-se uma solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de BaCl<sub>2</sub>, aquecendo até próximo à ebulição. Tomou-se uma alíquota de 13 mL de cloreto de bário, calculada previamente como sendo a quantidade suficiente acrescida de 50% da de Ba<sup>+2</sup>, necessária para precipitação quantitativa.

Lentamente e sob constante agitação com uma baqueta, adicionou-se a solução aquecida de BaCl<sub>2</sub> à solução contendo SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. A solução final foi coberta com vidro de relógio e deixada em repouso por 1 h a 80 °C. Nesse tempo, calcinaram-se os cadinhos a 800°C por 30 min. Preparou-se então o sistema filtrante com coluna d'água utilizando um funil de haste longa e papel de filtro quantitativo. Com cuidado para não suspender o precipitado, o sobrenadante foi vertido sobre o papel de filtro. O precipitado no fundo foi transferido utilizando-se porções de água quente. Lavou-se o precipitado com água quente até que o teste de cloreto, com solução de prata, desse negativo.

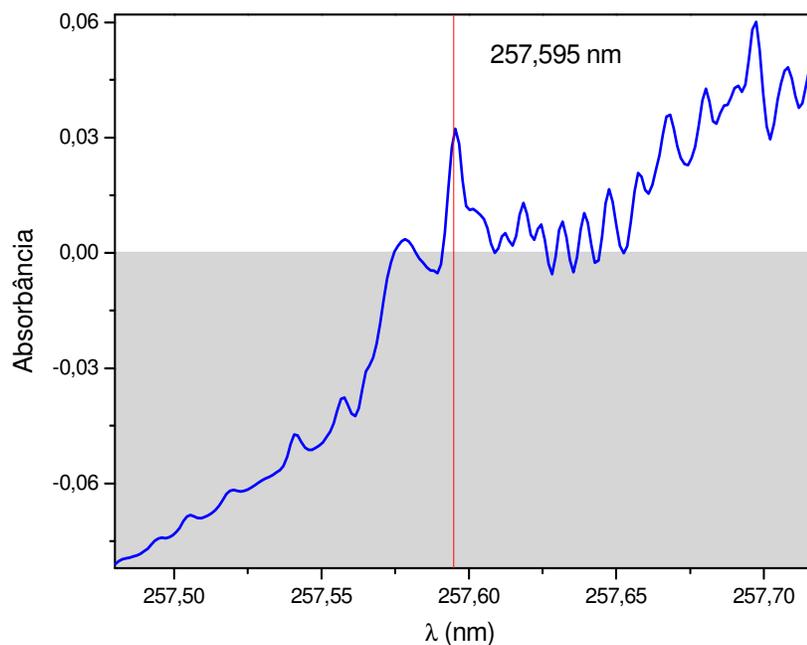
Durante o processo de filtração e lavagens, pesaram-se os cadinhos após resfriados. Após filtrado, o papel foi retirado, dobrado e colocado no cadinho. Carbonizou-se o papel sob um triângulo de porcelana, em bico de gás e com livre acesso de ar, fechando o cadinho com tampa quando ocasionalmente o papel se inflamasse. Após isso, incinerou-se sob forte aquecimento e livre acesso de ar.

O cadinho foi levado então à mufla e calcinado por 30 min a 800°C. Após calcinado, o cadinho já resfriado foi pesado. Subtraindo-se a massa do cadinho contendo a amostra com a massa do cadinho vazio pesado anteriormente, obtém-se a massa de amostra.

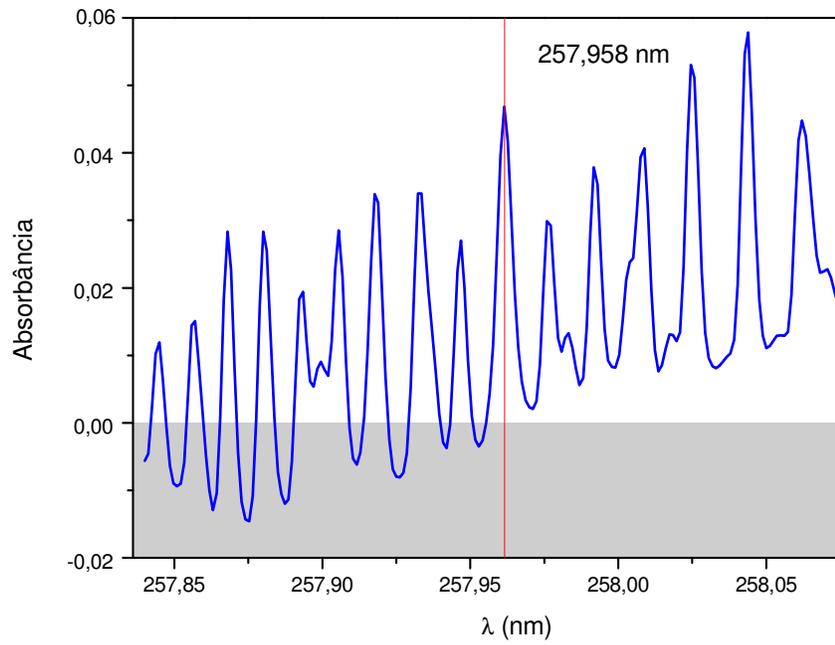
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Obtenção dos espectros das moléculas de CS e SH

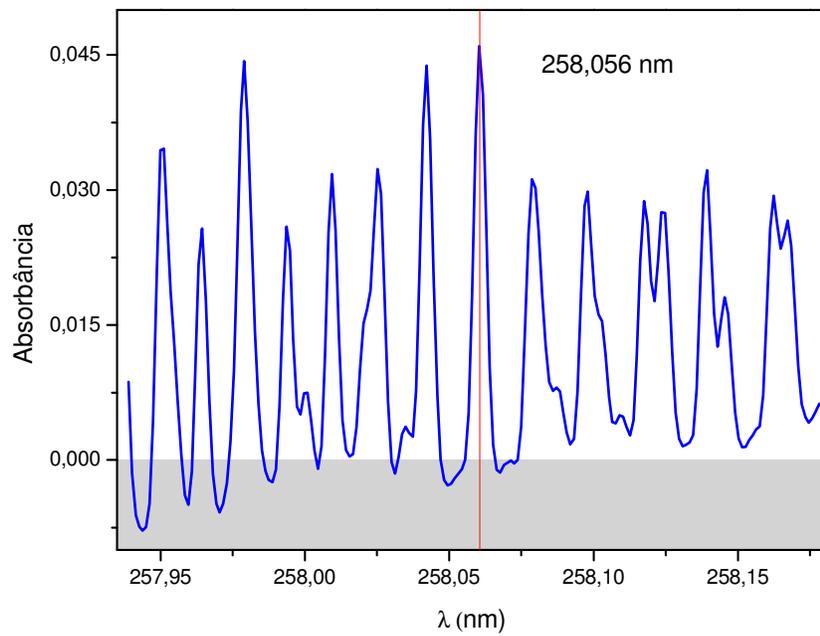
Os espectros de absorção das moléculas de CS em 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm, representados pelas **Figuras 8, 9 e 10** respectivamente. As **Figuras 11, 12 e 13**, apresentam os espectros de absorção das moléculas de SH em 323,658 nm, 324,064 nm e 327,990 nm, respectivamente. Os gráficos foram obtidos por aspiração direta de soluções 1000 e 9000 mg L<sup>-1</sup> S para CS e SH respectivamente, em chama redutora de acetileno-ar e medidas para 1 pixel (CP).



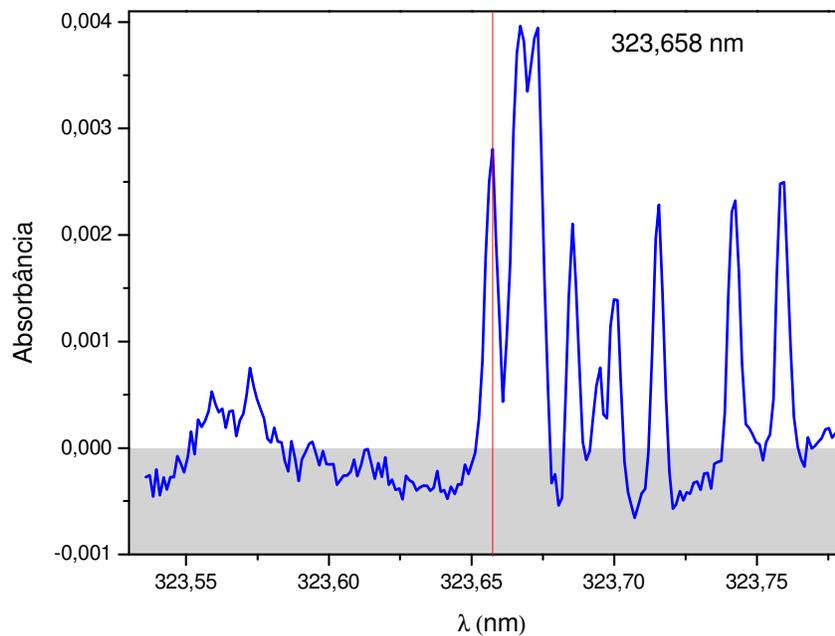
**Figura 8.** Espectro da molécula de CS na região de 257,595 nm em chama acetileno-ar.



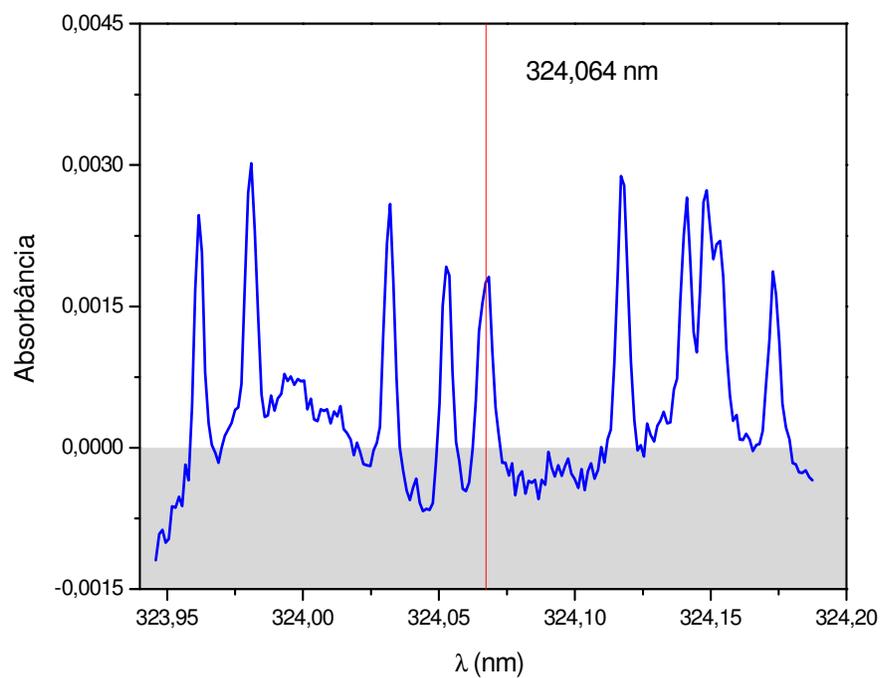
**Figura 9.** Espectro da molécula de CS na região de 257,958 nm em chama acetileno-ar.



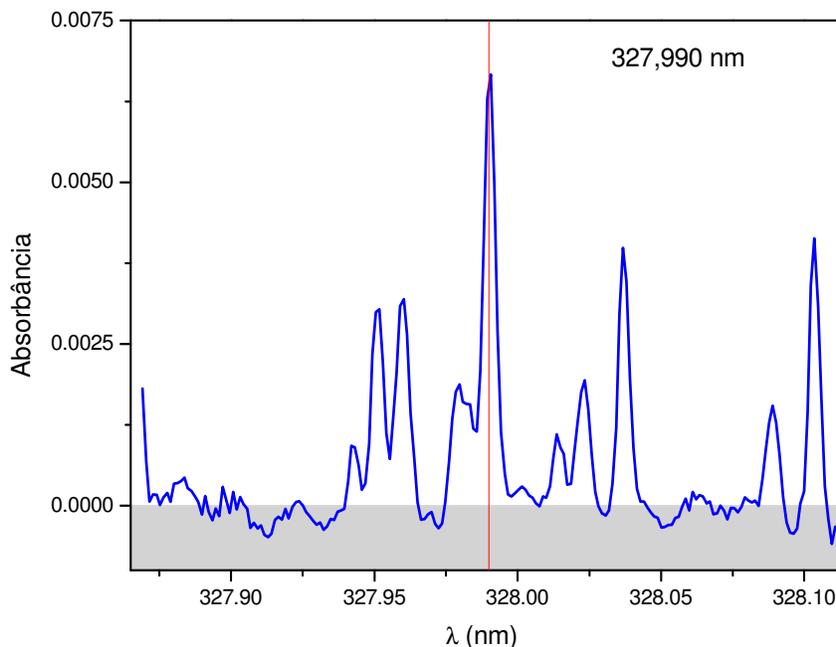
**Figura 10.** Espectro da molécula de CS na região de 258,056 nm em chama acetileno-ar.



**Figura 11.** Espectro da molécula de SH na região de 323,658 nm em chama acetileno-ar.



**Figura 12.** Espectro da molécula de SH na região de 324,064 nm em chama acetileno-ar.



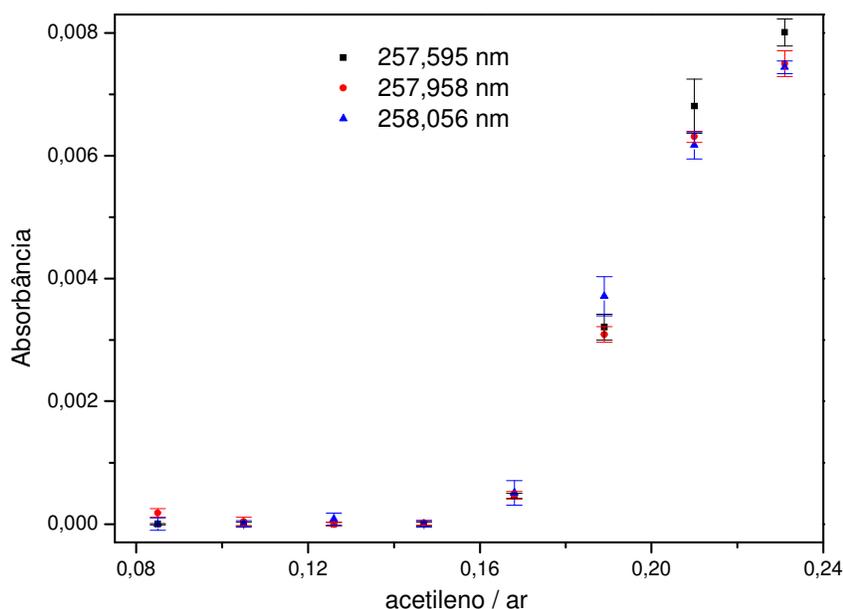
**Figura 13.** Espectro da molécula de SH na região de 327,990 nm em chama acetileno-ar.

Os espectros apresentados são líquidos já que possuem descontados os brancos instrumentais. O equipamento requisita automaticamente a medida de uma solução de referência anteriormente às medidas das soluções analíticas. As figuras mostram em detalhes os perfis dos picos de absorção, apresentando boa resolução e sem sobreposições no intervalo analisado. Apesar do baixo sinal de absorbância observado, tratam-se de medidas significativas, confiáveis e repetíveis. Devido às estruturas rotacionais finas das moléculas estudadas, os picos adjacentes ao escolhido podem ser utilizados para fins analíticos, desde que sejam bem resolvidos. Flutuações na intensidade de radiação emitida pela lâmpada ou desvios do prisma na pré dispersão podem comprometer as medidas.

## 4.2 Otimização das condições instrumentais

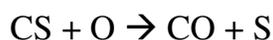
### 4.2.1 Medidas para CS em chama acetileno-ar

Para otimização das condições da chama, variou-se a razão de combustível/oxidante de 0,085 (40 L h<sup>-1</sup> de acetileno , chama oxidante) a 0,231 (110 L h<sup>-1</sup> de acetileno, chama redutora), mantendo-se a altura de observação em 7 mm. Os resultados são apresentados na **Figura 14**.



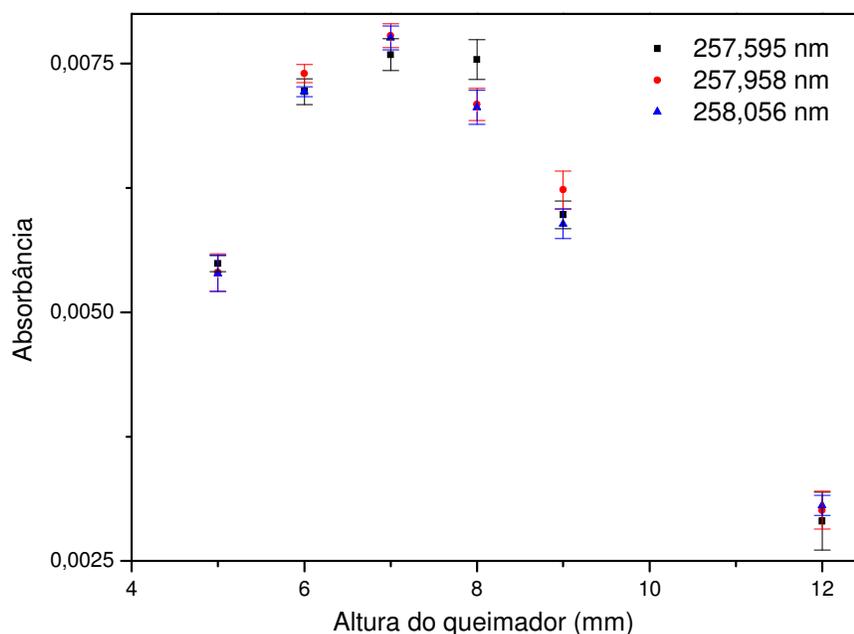
**Figura 14.** Influência da razão acetileno-ar na absorbância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm.

É possível observar que para razões menores (chamas ricas em oxidante), o sinal de absorbância é praticamente nulo, sendo que a mesma tende a aumentar à medida que a razão atinge patamares maiores (chamas ricas em combustível). Esse comportamento se dá pela formação da molécula de CS na chama devido à presença de quantidade apreciável de carbono livre e, portanto, não consumido na combustão. Um segundo fator é a decomposição do CS na presença de oxigênio livre que ocorre mais pronunciadamente na chama oxidante (HUANG et al., 2006) segundo a reação:



A fim de aumentar a eficiência na formação e diminuir a decomposição da molécula de CS, é desejada uma chama redutora, ou seja, rica em combustível, sendo 0,231 (110 L h<sup>-1</sup> de acetileno) a razão ótima que corresponde à maior absorbância.

Para otimização da altura do queimador, utilizou-se a condição de chama otimizada anteriormente, e variou-se a altura de observação de 5 a 12 mm. Os resultados estão apresentados na **Figura 15**.



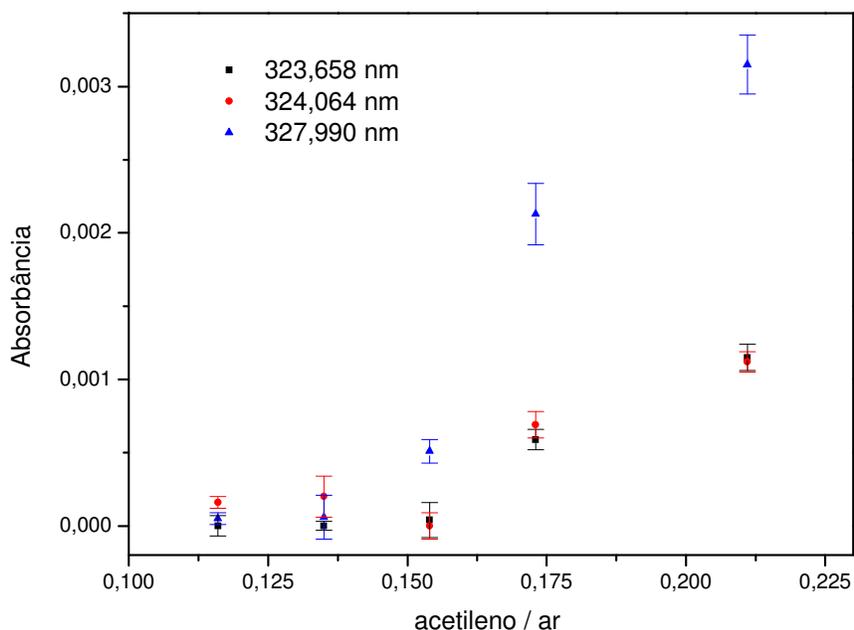
**Figura 15.** Influência da altura do queimador na absorvância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm para chama acetileno-ar.

Verifica-se que a curva apresenta-se parabólica, e seu ponto de máximo com altura de observação de 7 mm, correspondente a condição experimental ótima. O decréscimo da absorvância para alturas de observação inferiores ou superiores a ótima pode ser explicada pela mesma reação de decomposição da molécula de CS apresentada na otimização das condições de chama.

Para alturas inferiores a 7 mm a altura de observação se dá em uma zona de combustão incompleta e com uma concentração relativamente alta de oxigênio atômico. Já para alturas superiores a 7mm a redução da absorvância se dá possivelmente pela difusão do oxigênio atmosférico na chama (HUANG et al. 2006) ou ainda por decomposição da molécula devido ao tempo de residência na chama ser mais longo.

#### 4.2.2 Medidas para SH em chama acetileno-ar

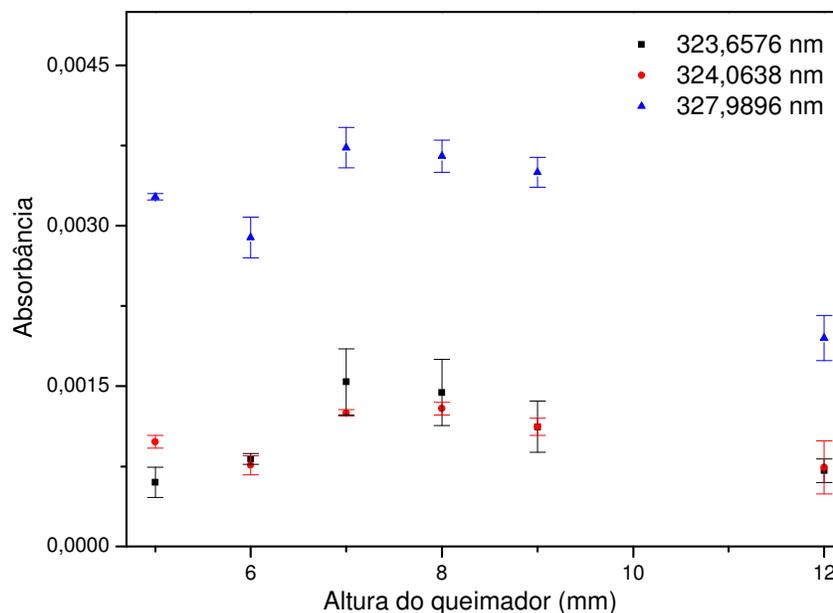
Para otimização das condições de chama, variou-se a razão de combustível/oxidante de 0,116 (60 L h<sup>-1</sup> acetileno, chama oxidante) a 0,211 (110 L h<sup>-1</sup> acetileno, chama redutora), mantendo-se a altura de observação em 7 mm. Os resultados estão apresentados na **Figura 16**.



**Figura 16.** Influência da razão de acetileno-ar na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm.

Assim como na otimização para a molécula de CS, a condição ótima de chama 0,211 (110 L h<sup>-1</sup>, chama redutora) se dá em uma razão maior de combustível/oxidante. Não foram encontradas na literatura informações mais detalhadas sobre a formação dessa molécula em chama. Assim como o CS requer carbono livre para sua formação, o SH deve necessitar de hidrogênio, proveniente do combustível e dos produtos da combustão incompleta do mesmo, ocorrente em chama redutora. Em chamas oxidantes a quantidade de hidrogênio é limitada e, portanto, a formação do SH desfavorecida. O aumento na absorbância com a variação da razão acetileno/ar é mais pronunciado para 327,990 nm como pode ser visto na **Figura 16**, sendo assim esse comprimento de onda é o mais sensível.

Para otimização da altura do queimador, utilizou-se a condição de chama já otimizada anteriormente (chama redutora), e então variou-se a altura de observação de 5 a 12 mm. Os resultados estão apresentados na **Figura 17**.

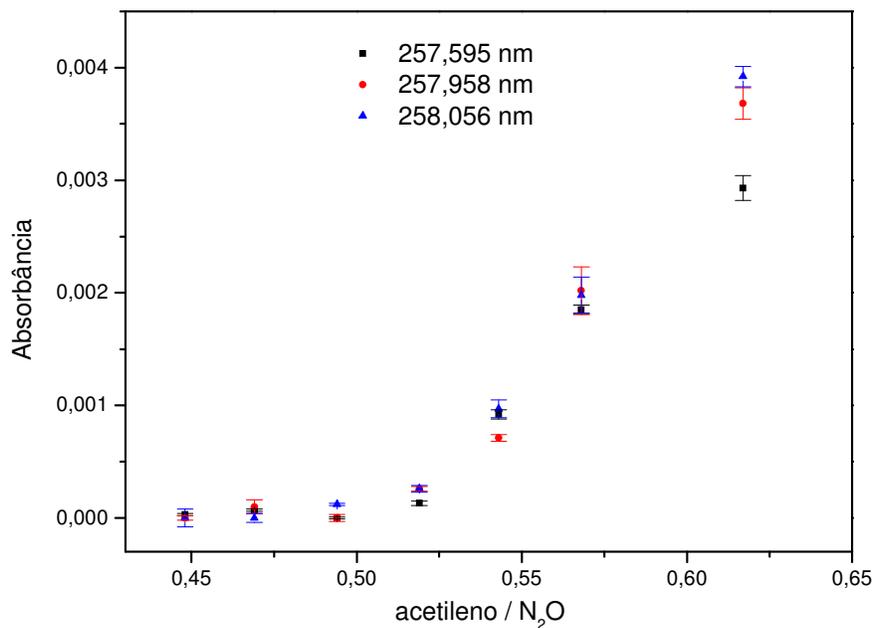


**Figura 17.** Influência da altura do queimador na absorvância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm para chama acetileno-ar.

Verifica-se que a curva apresenta um aspecto semelhante ao da molécula de CS (**Figura 15**), porém o perfil parabólico é menos pronunciado. No ponto de máximo em 7 mm, encontra-se a condição ótima de chama. O decréscimo de absorvância para alturas de observação inferiores ou superiores à ótima pode ser explicada pelo diferente perfil de composição química do meio e do tempo de residência da molécula de SH na chama, que em 7 mm, favorece sua formação e/ou diminui sua degradação.

### 4.2.3 Medidas para CS em chama acetileno-N<sub>2</sub>O

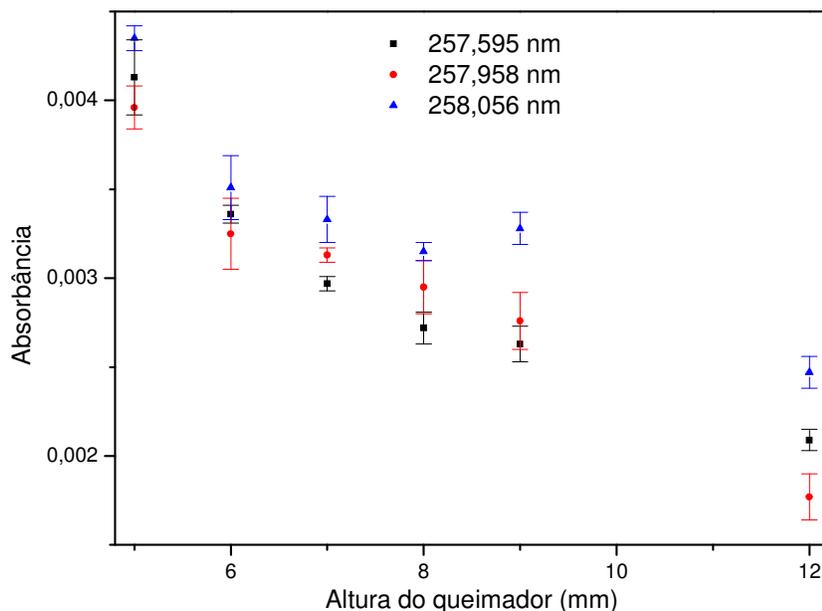
Para otimização das condições de chama, variou-se a razão de combustível/oxidante de 0,448 (180 L h<sup>-1</sup> de acetileno, chama oxidante) a 0,617 (250 L h<sup>-1</sup> de acetileno, chama redutora), mantendo-se a altura de observação em 7 mm. Os resultados são apresentados na **Figura 18**.



**Figura 18.** Influência da razão acetileno-N<sub>2</sub>O na absorvância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm.

Da mesma forma que para a chama acetileno-ar, as razões maiores de acetileno-N<sub>2</sub>O apresentaram as maiores absorvâncias pelos mesmos motivos apontados anteriormente. A razão ótima na vazão dos gases foi, portanto, 0,617 (250 L h<sup>-1</sup> de acetileno, chama redutora). Comparando-se a **Figura 18** com a **Figura 14**, ambas utilizando a molécula de CS, é possível observar que a absorvância medida em acetileno-ar é aproximadamente o dobro do medido em acetileno-N<sub>2</sub>O, o que pode ser explicado pela diferença de tamanho dos queimadores empregados para acetileno-ar (100 mm) e para acetileno-N<sub>2</sub>O (50 mm).

Para otimização da altura do queimador, utilizou-se a condição de chama já otimizada anteriormente e variou-se a altura de observação de 5 a 12 mm, da mesma forma como feito para a chama acetileno-ar. Os resultados são apresentados na **Figura 19**.

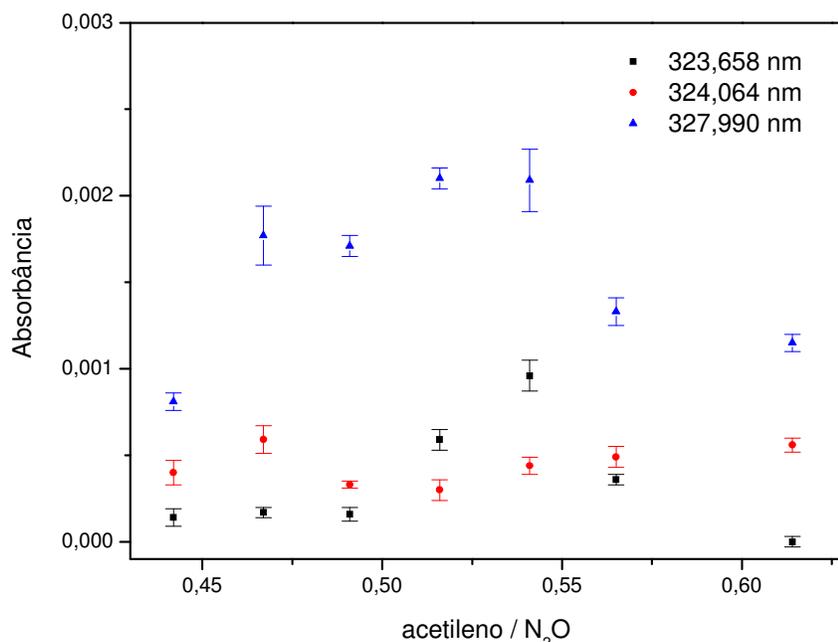


**Figura 19.** Influência da altura do queimador na absorvância de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm para chama acetileno- $N_2O$ .

Diferentemente do ocorrido na chama acetileno-ar, observou-se pela **Figura 19** que a absorvância apresenta uma relação linear inversamente proporcional à altura de observação. A altura ótima foi de 5 mm. Alturas de observação maiores diminuem a absorvância possivelmente pelas temperaturas serem mais altas, que inibem a formação ou favorecem a degradação, dissociação ou excitação da molécula de CS. Ainda, o tempo de residência da molécula de CS na chama é menor em 5 mm.

#### 4.2.4 Medidas para SH em chama acetileno- $N_2O$

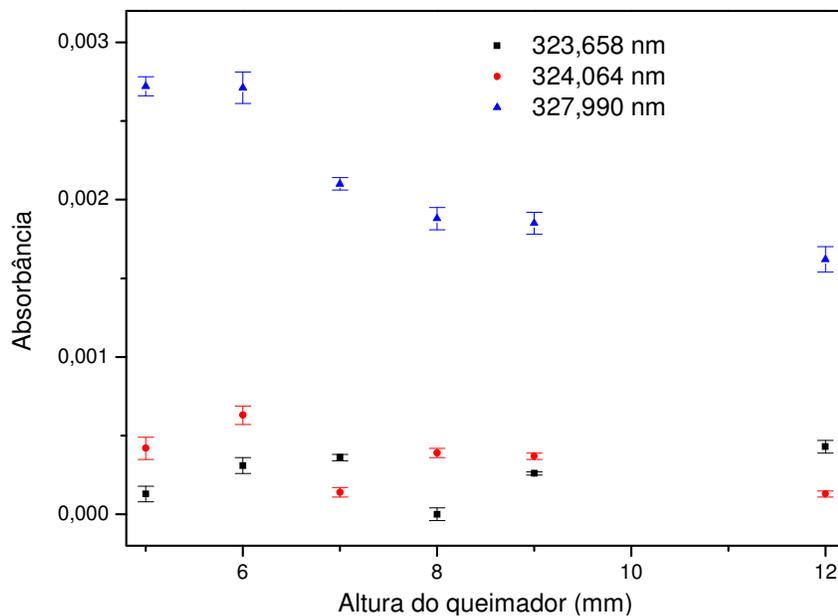
Para otimização das condições de chama, variou-se a razão de combustível/oxidante de 0,442 (180 L  $h^{-1}$  de acetileno, chama oxidante) a 0,614 (250 L  $h^{-1}$  de acetileno, chama redutora), mantendo-se a altura de observação em 7 mm. Os resultados são apresentados na **Figura 20**



**Figura 20.** Influência da razão acetileno-N<sub>2</sub>O na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm.

A partir da **Figura 20**, pode-se concluir que a molécula SH em chama contendo óxido nítrico como oxidante possui baixa estabilidade, pois o esperado seria uma formação isotrópica dessa molécula, ou seja, nos três comprimentos de onda avaliados deveriam possuir a mesma razão ótima na vazão dos gases e não esse fator ser uma variável entre eles. As composições ótimas foram de chama oxidante de razão 0,467 (190 L h<sup>-1</sup> de acetileno) para 324,064 nm e de chama redutora com razão de 0,516 (210 L h<sup>-1</sup> de acetileno) e 0,541 (220 L h<sup>-1</sup> de acetileno) para 327,990 nm e 323,658 nm, respectivamente.

Para otimização da altura do queimador, utilizou-se a condição de chama já otimizada para cada comprimento de onda. Variou-se então a altura de observação de 5 a 12 mm. Os resultados são apresentados na **Figura 21**.



**Figura 21.** Influência da altura do queimador na absorbância de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm para chama acetileno- $N_2O$ .

A exemplo do ocorrido na otimização de chama para a molécula de SH em chama acetileno- $N_2O$ , a instabilidade dessa molécula é observada também no experimento variando a altura do queimador. Em 323, 658 nm temos a altura ótima de observação em 12 mm e a altura de observação de 6 mm foi considerada ótima para os comprimentos de onda restantes. É provável que a causa da instabilidade nessa chama seja a temperatura mais alta (2850 °C) alcançada pela injeção do óxido nitroso em substituição ao ar (2250 °C) como oxidante. A **Tabela 3** apresenta o resumo das otimizações das condições de chama e altura de observação para CS e SH nas chamas acetileno-ar e acetileno- $N_2O$ .

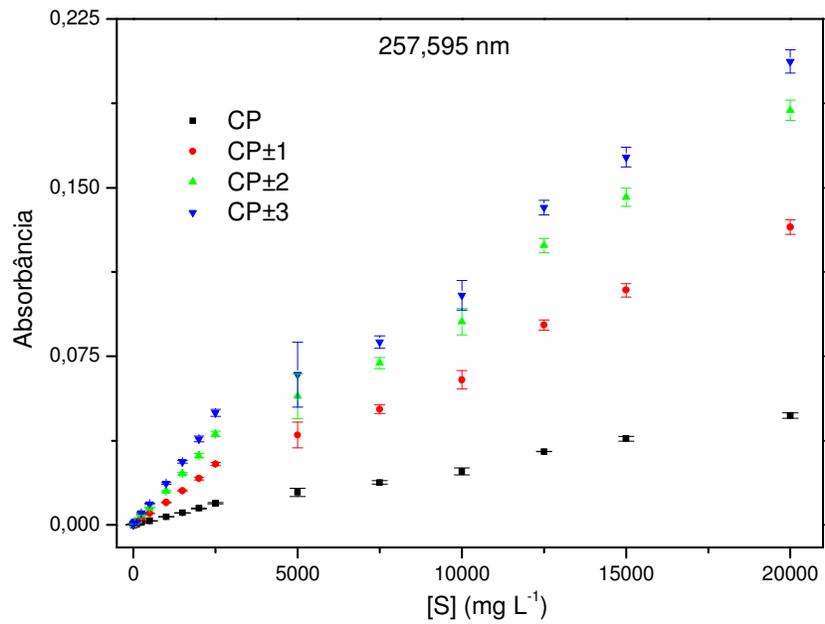
**Tabela 3.** Resumo das otimizações de condição de chama e altura de observação para CS e SH em chama acetileno-ar e acetileno-N<sub>2</sub>O.

$\lambda$ (nm)	Chama	Vazão de acetileno (L h <sup>-1</sup> )	Combustível / Oxidante	Altura de Observação (mm)
257,595 (CS)	acetileno-ar	110	0,231	7
	acetileno-N <sub>2</sub> O	250	0,617	5
257,958 (CS)	acetileno-ar	110	0,231	7
	acetileno-N <sub>2</sub> O	250	0,617	5
258,056 (CS)	acetileno-ar	110	0,231	7
	acetileno-N <sub>2</sub> O	250	0,617	5
323,658 (SH)	acetileno-ar	110	0,211	7
	acetileno-N <sub>2</sub> O	220	0,541	12
324,064 (SH)	acetileno-ar	110	0,211	7
	acetileno-N <sub>2</sub> O	190	0,467	6
327,990 (SH)	acetileno-ar	110	0,211	7
	acetileno-N <sub>2</sub> O	210	0,516	6

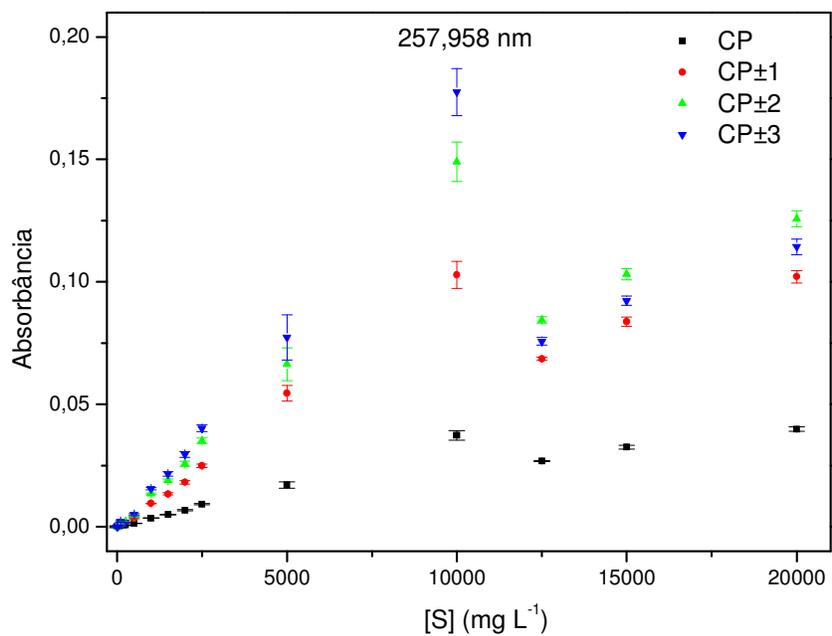
### 4.3 Curvas padrão e analíticas para CS em chama acetileno-ar

#### 4.3.1 Avaliação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração

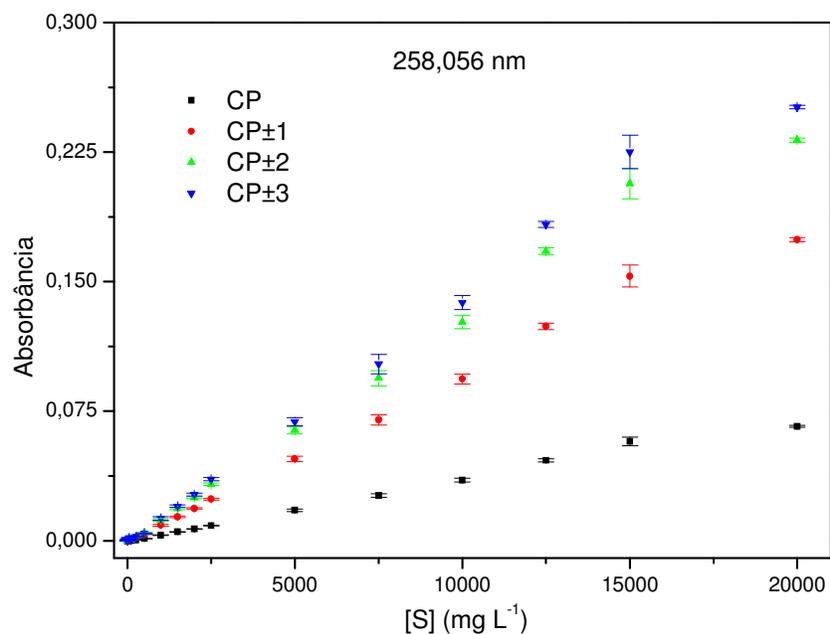
As **Figuras 22, 23 e 24** mostram as curvas padrão (LEITE, 2002) de 0 a 20000 mg L<sup>-1</sup> S para os comprimentos de onda de CS em 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm, contendo também a influência do número de pixels na absorbância (CP - CP±3). As curvas mostram uma correlação linear nos intervalos 100-2500 mg L<sup>-1</sup>, 250-2000 mg L<sup>-1</sup> e 250-10000 mg L<sup>-1</sup> para 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm respectivamente.



**Figura 22.** Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

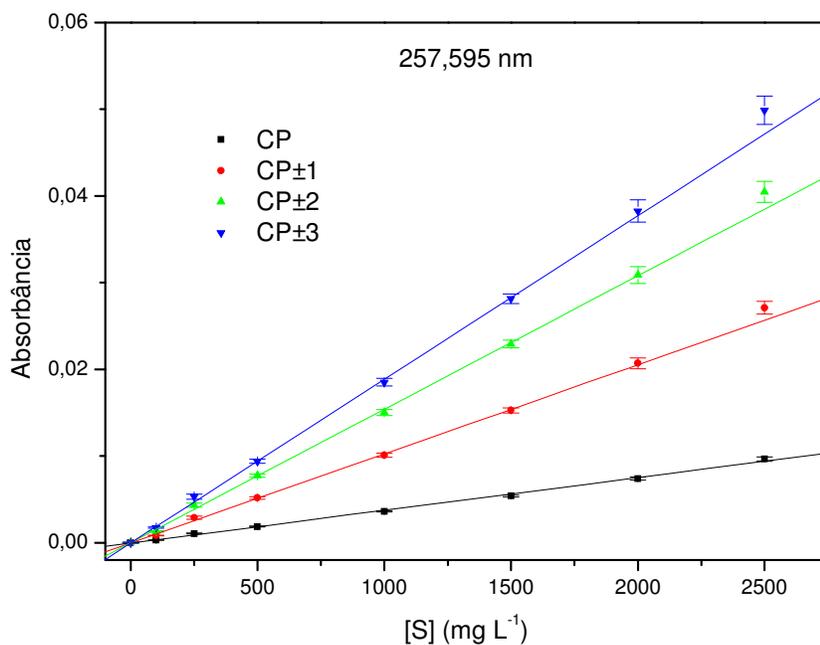


**Figura 23.** Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

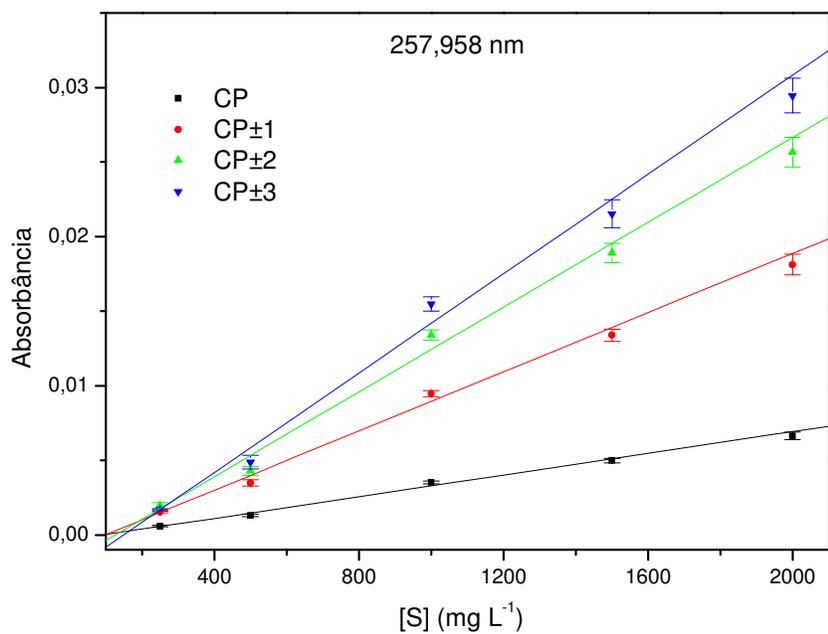


**Figura 24.** Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

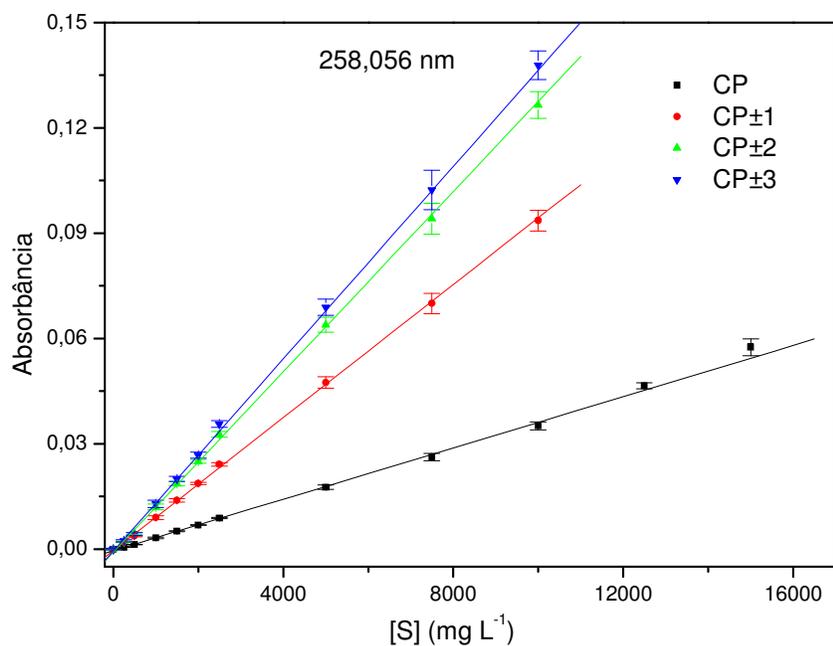
A partir dessa avaliação, foi possível a definição do intervalo linear de trabalho para a construção das curvas analíticas para obtenção de alguns parâmetros analíticos. Essas curvas são mostradas nas **Figuras 25, 26 e 27**.



**Figura 25.** Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 26.** Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 27.** Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

A **Tabela 4** resume os principais parâmetros analíticos dessas curvas, a partir de seus respectivos intervalos e ajustes lineares.

**Tabela 4.** Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação,  $C_0$  à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.

CP								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-6,61 \cdot 10^{-5}$	$3,78 \cdot 10^{-6}$	0,9990	1163,8	15,9	52,9	3,2
257,958	250 - 2000	$-3,45 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	0,9965	1212,0	33,1	110,2	3,6
258,056	250 - 15000	$-4,26 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	0,9989	1203,9	69,8	232,6	3,6
CP $\pm 1$								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-4,64 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,9987	428,0	8,8	29,2	3,4
257,958	250 - 2000	$-9,74 \cdot 10^{-4}$	$9,92 \cdot 10^{-6}$	0,9971	443,4	30,2	100,8	3,7
258,056	250 - 10000	$-4,70 \cdot 10^{-4}$	$9,48 \cdot 10^{-6}$	0,9980	464,0	47,5	158,2	3,6
CP $\pm 2$								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-2,38 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,9991	285,7	7,8	26,0	3,7
257,958	250 - 2000	$-1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	0,9934	309,5	29,5	98,5	4,1
258,056	250 - 10000	$-9,15 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,9973	342,5	58,4	194,6	4,5
CP $\pm 3$								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-4,69 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	0,9992	233,1	7,9	26,5	3,4
257,958	250 - 2000	$-2,49 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,9962	264,1	37,8	126,0	4,5
258,056	250 - 10000	$-6,32 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	0,9959	321,1	46,0	153,2	5,8

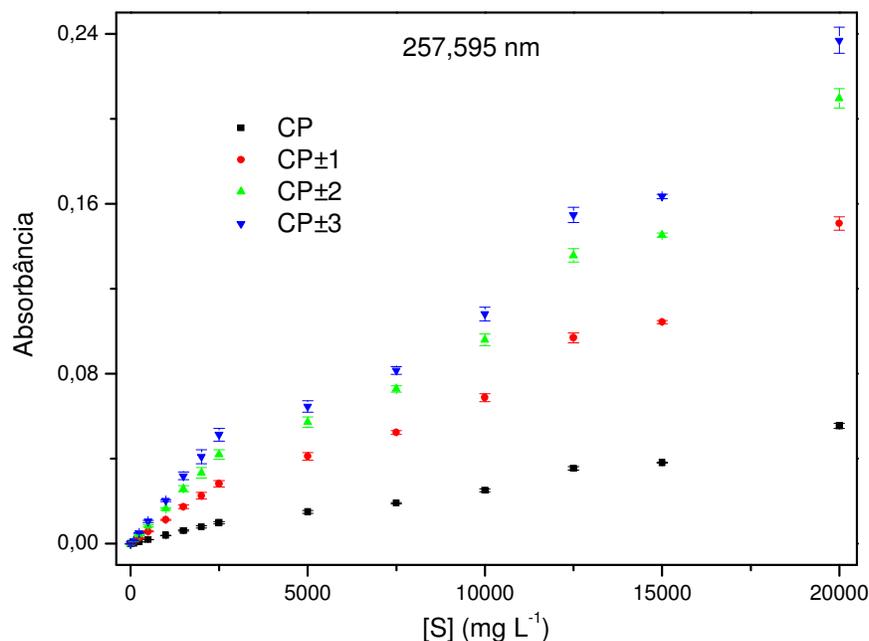
Análise comparativa dos comprimentos de onda estudados apresentados na **Tabela 4**, revela que para 257,595 nm há uma maior sensibilidade, melhor linearidade e poder de detecção e menores desvios padrão relativos. No comprimento de onda 258,056 nm o intervalo linear é mais amplo. Pode-se concluir que para amostras com baixa concentração de enxofre, o mais indicado é medir a 257,595 nm e para

concentrações mais elevadas, é vantajoso utilizar o comprimento de onda 258,056 nm, pois em uma amostra contendo altos teores de S não são necessárias diluições, sendo estas fontes de erros experimentais.

O aumento no número de pixels aumentou a inclinação das curvas (sensibilidade) e o obtiveram-se limites de detecção mais baixos. Concomitantemente a isso houve, na maioria dos casos, uma perda em linearidade e um aumento do desvio padrão relativo. Verificou-se através do perfil dos picos de absorção que a integração do sinal para número de pixels > 7 (CP±3) leva a uma maior contribuição do ruído e desvio padrão das medidas, com apenas uma pequena contribuição no aumento da absorbância.

### 4.3.2 Avaliação do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como reagente de calibração

As **figuras 28, 29 e 30** mostram as curvas padrão de 0 a 20000  $\text{mg L}^{-1}$  S para os comprimentos de onda de CS em 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm respectivamente, avaliando-se a influência do número de pixels na absorbância (CP - CP±3). As curvas mostram uma correlação linear nos intervalos 100-2500  $\text{mg L}^{-1}$  para 257,595 nm, 250-2000  $\text{mg L}^{-1}$  para 257,958 nm e 250-5000  $\text{mg L}^{-1}$  para 258,056 nm.



**Figura 28.** Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

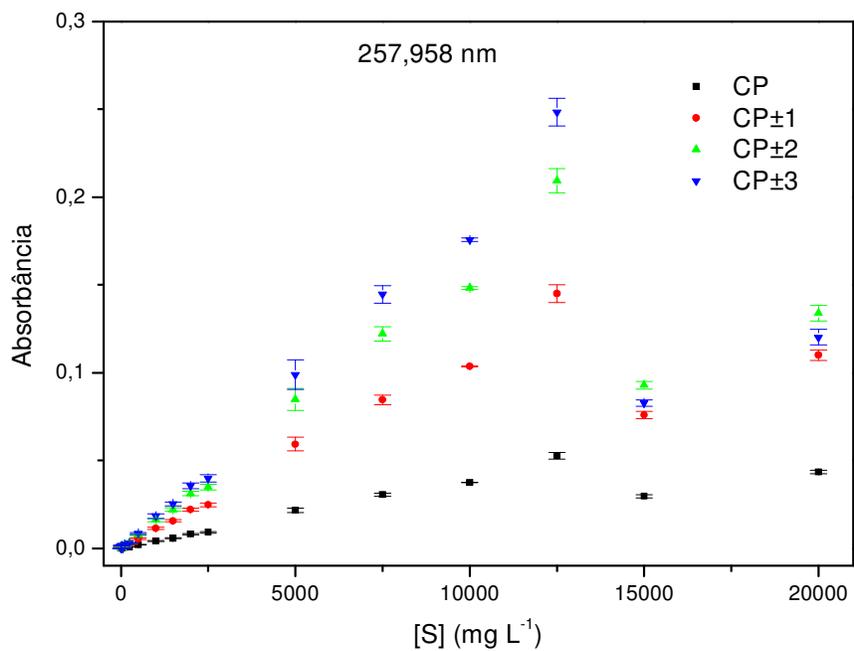


Figura 29. Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

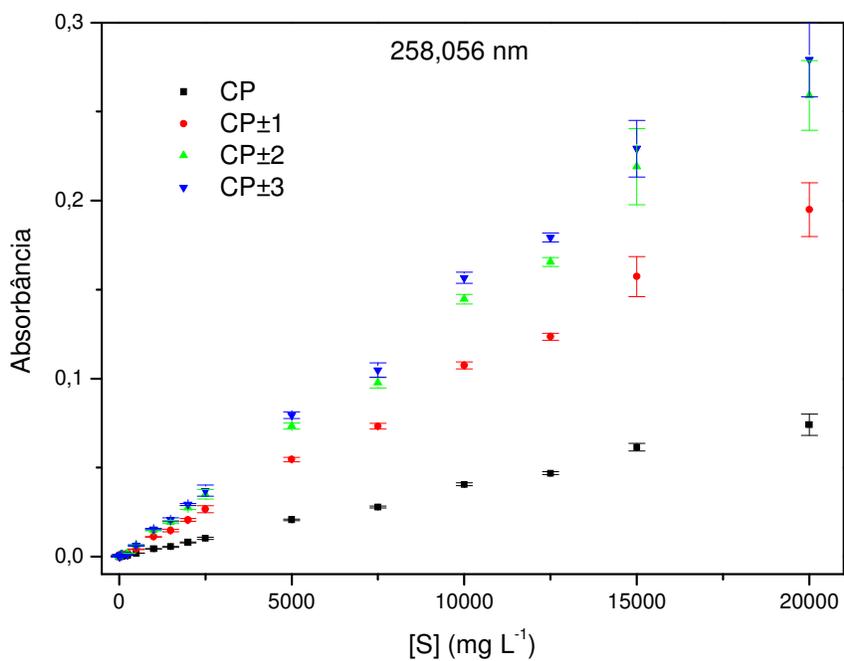
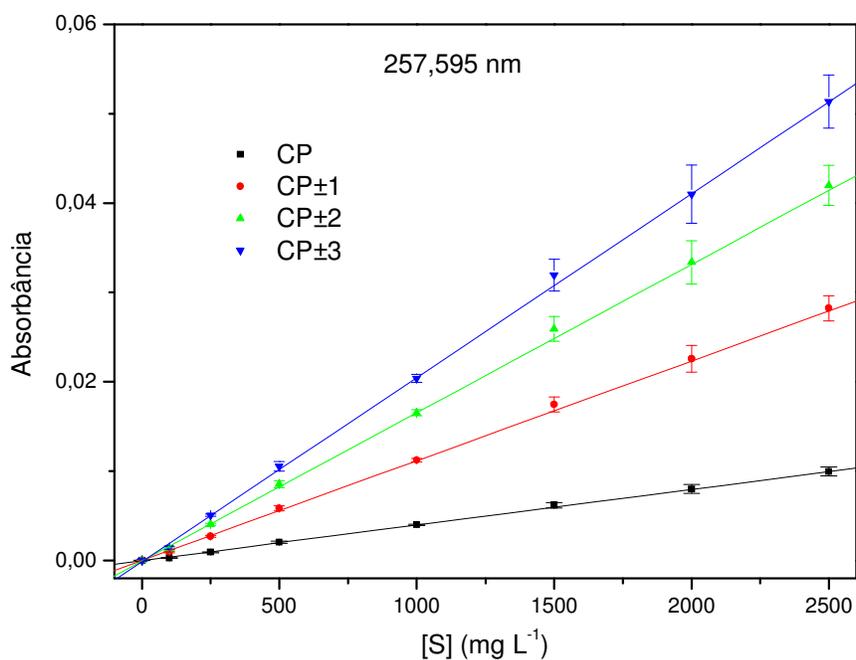
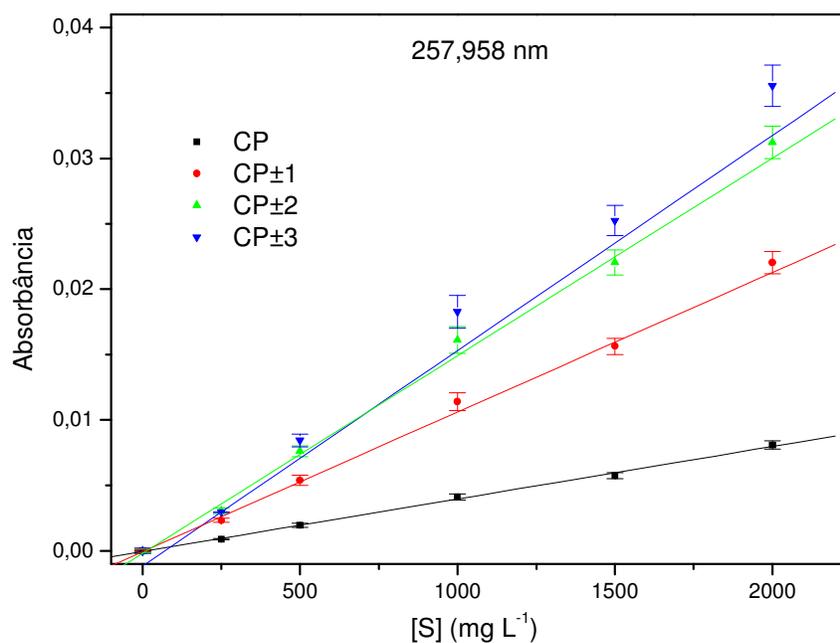


Figura 30. Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

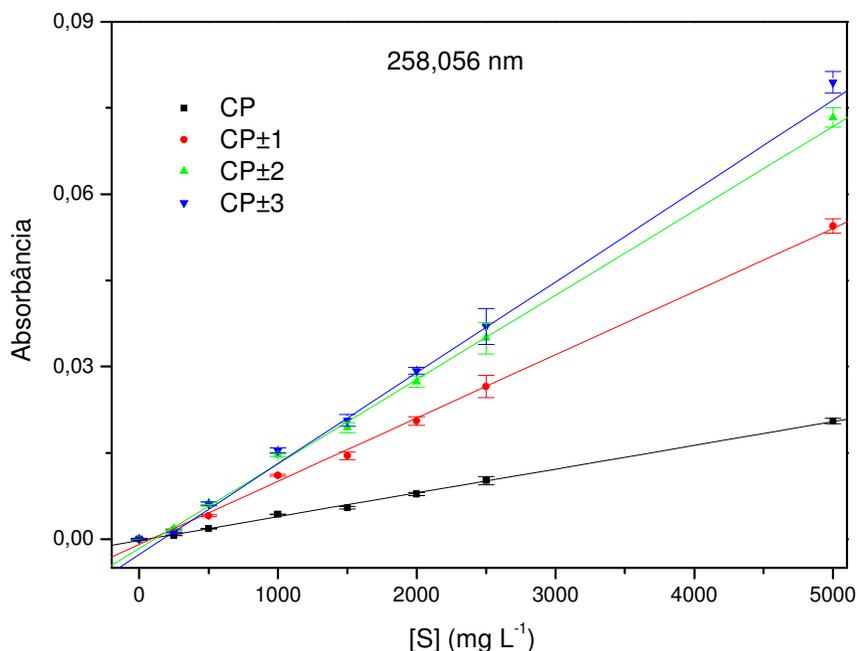
A partir dessa avaliação foi possível estabelecer o intervalo linear de trabalho para a construção das curvas analíticas para obtenção de alguns parâmetros analíticos. Essas curvas são mostradas nas Figuras 31, 32 e 33.



**Figura 31.** Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 32.** Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 33.** Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

As curvas em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  apresentam comportamento um pouco diferente das realizadas em padrões de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Principalmente para medidas no pixel central, temos uma menor sensibilidade, linearidade, poder de detecção e menores desvios padrão relativos em 257,595 nm comparando com padrões de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . À medida que mais pixels são avaliados, este comprimento de onda retorna às suas características esperadas. No comprimento de onda de 258,056 nm foi mantido o comportamento observado, tendo um intervalo linear mais amplo. O acréscimo de pixels na avaliação da absorbância aumentou a sensibilidade e o desvio padrão relativo como ocorrido nas curvas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A **Tabela 5** resume os principais parâmetros analíticos dessas curvas, a partir de seus respectivos intervalos e ajustes lineares.

Comparando-se as **Tabelas 4 e 5**, verificamos que o intervalo linear em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (até 15000  $\text{mg L}^{-1}$ ) é maior que em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (até 5000  $\text{mg L}^{-1}$ ) para 258,056 nm. Isso ocorre porque para soluções muito concentradas do sal, há a dessolvatação do mesmo na chama e conseqüente entupimento do queimador, sendo essa uma das grandes desvantagens da utilização de soluções concentradas desse sal. Os padrões utilizando o ácido, porém, também possuem um inconveniente. Para soluções muito concentradas, há uma diminuição da taxa de aspiração, fazendo com que a quantidade de solução (e conseqüentemente do analito) seja menor, alterando-se o valor real da absorbância que seria medida.

**Tabela 5.** Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação,  $C_0$  à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.

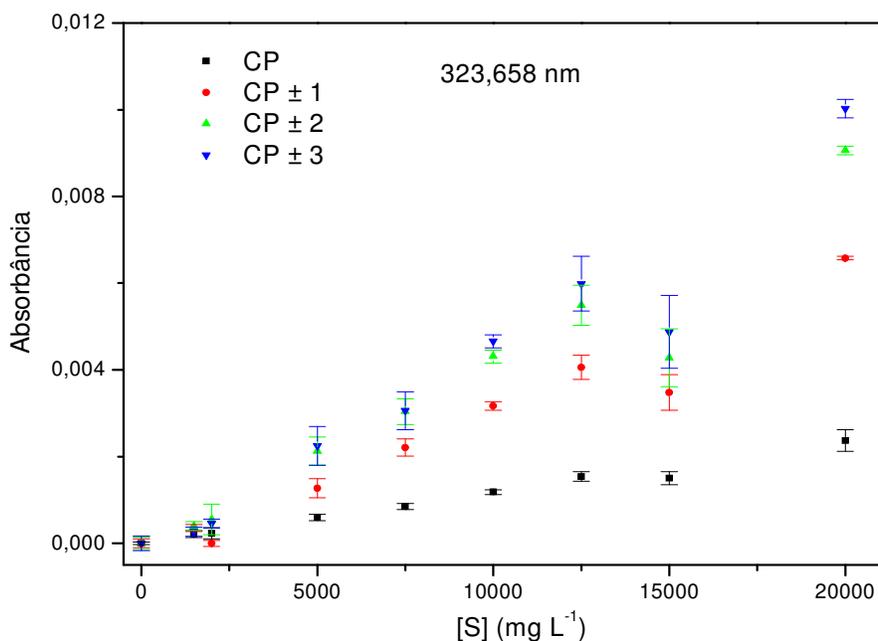
CP								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-2,37 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-6}$	0,9988	1104,3	15,1	50,2	4,8
257,958	250 - 2000	$-4,90 \cdot 10^{-5}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	0,9990	1096,7	22,4	74,8	5,7
258,056	250 - 5000	$-2,35 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-6}$	0,9991	1064,1	21,8	72,6	4,2
CP $\pm 1$								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,9990	393,9	13,4	44,8	4,9
257,958	250 - 2000	$-6,08 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,9982	412,5	22,5	75,0	5,5
258,056	250 - 5000	$-9,15 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,9992	400,3	30,0	100,1	3,4
CP $\pm 2$								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-7,18 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,9991	265,0	12,6	42,2	5,6
257,958	250 - 2000	$-2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	0,9967	288,9	39,4	131,3	5,4
258,056	250 - 5000	$-1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,9836	299,7	30,6	102,2	3,7
CP $\pm 3$								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	$-1,37 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,9985	213,7	16,0	53,4	5,9
257,958	250 - 2000	$-1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,9784	267,5	36,5	121,6	4,9
258,056	250 - 5000	$-2,67 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,9780	278,3	36,1	120,2	3,8

Avaliando-se para todos os comprimentos de onda, os padrões preparados a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  resultaram em uma maior sensibilidade, melhor linearidade e menores concentrações características, se comparados com os obtidos utilizando soluções padrão preparadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em contrapartida, limites de detecção e desvios padrões relativos menores foram obtidos com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vale ressaltar que as diferenças não foram significativas.

## 4.4 Curvas padrão e analíticas para SH em chama acetileno-ar

### 4.4.1 Avaliação do $\text{H}_2\text{SO}_4$ como reagente de calibração

As **Figuras 34, 35 e 36** mostram respectivamente as curvas padrão de 0 a 20000  $\text{mg L}^{-1}$  S para os comprimentos de onda de SH em 323,658 nm, 324,064 nm e 327,990 nm, utilizando-se também a influência do número de pixels na a absorbância (CP até  $\text{CP}\pm 3$ ). As curvas mostram uma correlação linear nos intervalos de 2000-12500  $\text{mg L}^{-1}$ , 2000-10000  $\text{mg L}^{-1}$  e 2000-15000  $\text{mg L}^{-1}$  de S para 323,658 nm, 324,064 nm e 327,990 nm respectivamente. A partir dessa avaliação, foi possível a definir o intervalo linear de trabalho para a construção das curvas analíticas e obtenção dos parâmetros analíticos. Essas curvas são mostradas nas **Figuras 37, 38 e 39**.



**Figura 34.** Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP -  $\text{CP}\pm 3$ ).

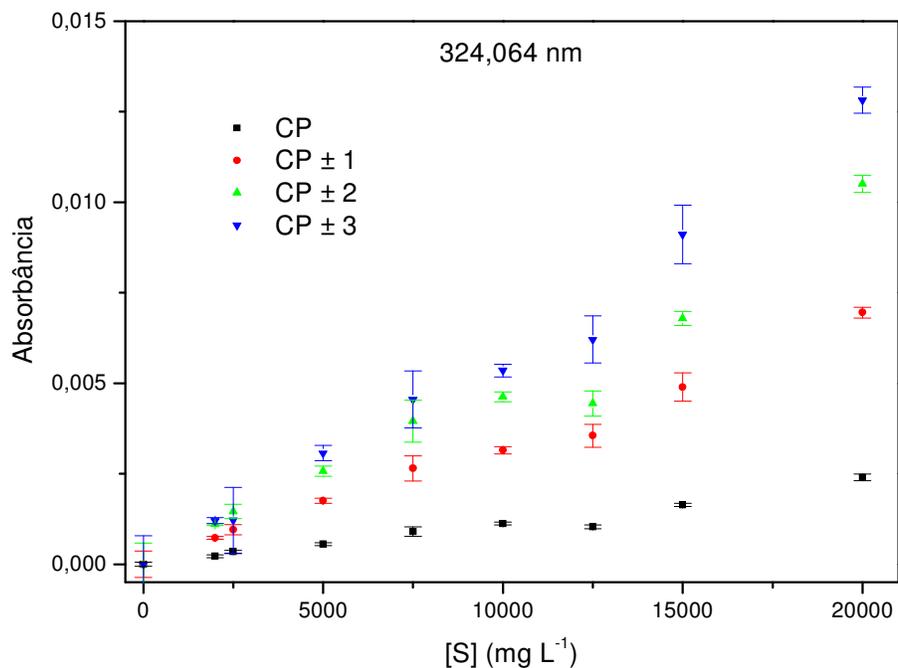


Figura 35. Curvas padrão para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

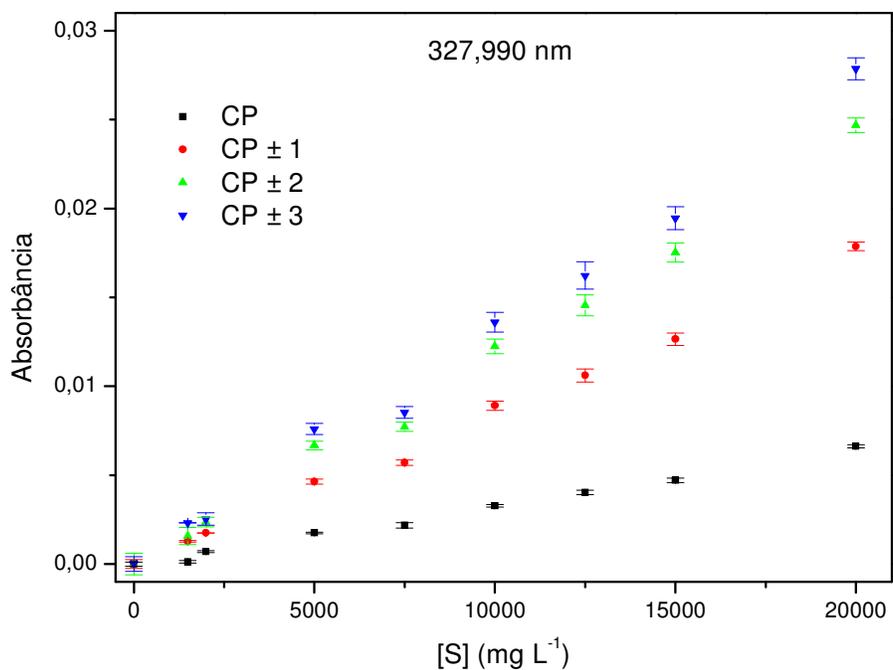


Figura 36. Curvas padrão para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

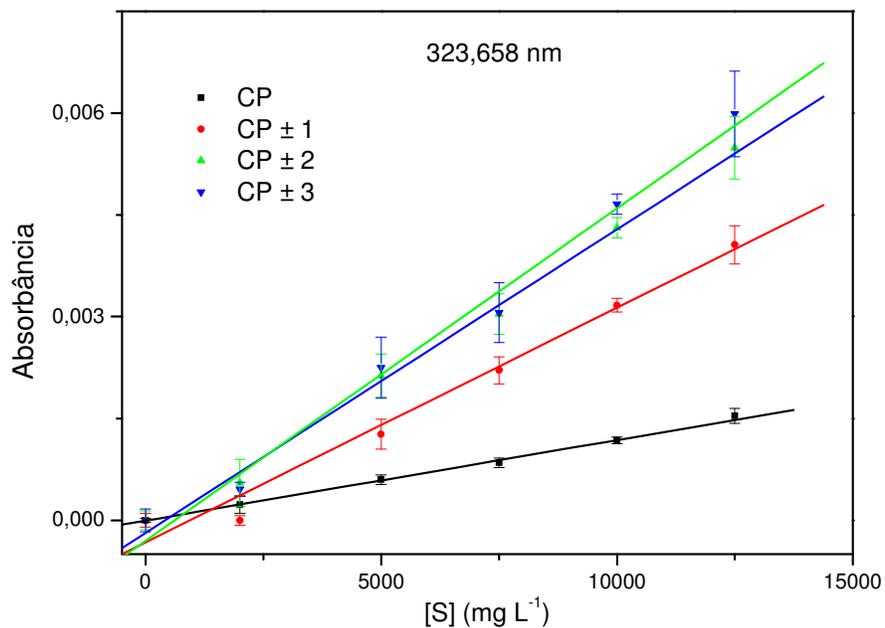


Figura 37. Curvas analíticas para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

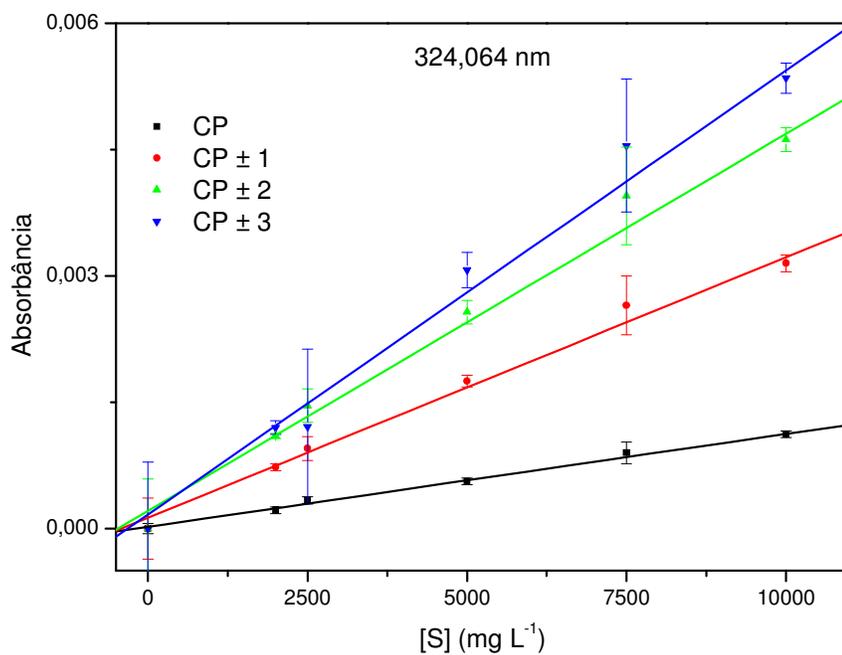
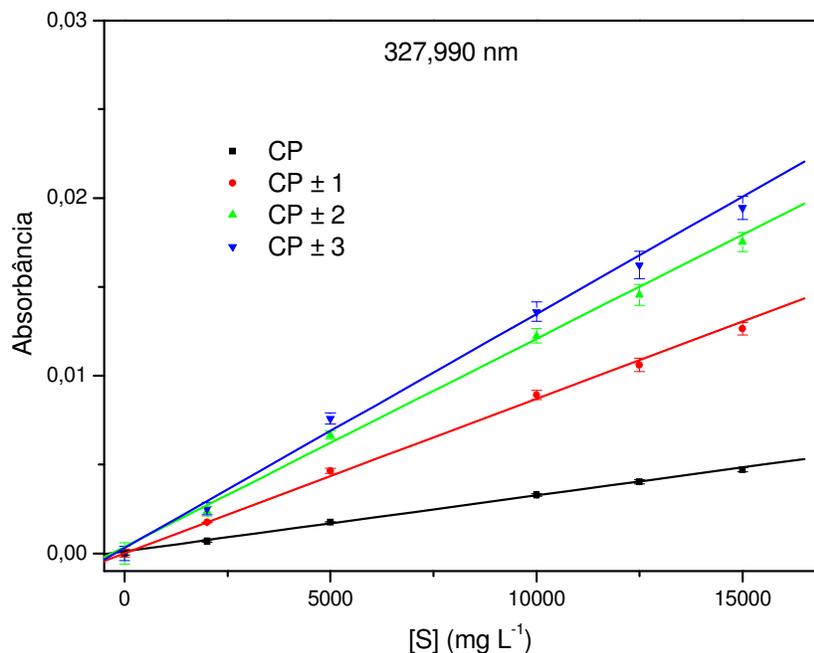


Figura 38. Curvas analíticas para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 39.** Curvas analíticas para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

A **Tabela 6** resume os principais parâmetros analíticos dessas curvas, a partir de seus respectivos intervalos e ajustes lineares.

Analisando comparativamente as linhas apresentadas na tabela e nas figuras, pode-se afirmar que em 327,990 nm há uma maior sensibilidade, um intervalo linear mais amplo e menores desvios padrão relativos. A linha 323,658 nm gerou um melhor limite de detecção.

O aumento no número de pixels aumentou a inclinação das curvas (sensibilidade) e o obteve-se limites de detecção mais baixos. Conseqüentemente, na maioria dos casos, houve uma diminuição da linearidade e um aumento do desvio padrão relativo assim como verificado para as medidas utilizando-se a molécula de CS.

**Tabela 6.** Principais figuras de mérito para SH nos comprimentos de onda 323,658; 324,064 e 327,990 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação,  $C_0$  à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.

CP								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
323,658	2000 - 12500	$-2,96 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$	0,9995	37128,9	759,5	2531,5	6,8
324,064	2000 - 10000	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	0,9976	39919,8	1633,1	5443,6	10,2
327,990	2000 - 15000	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	0,9988	13971,2	1143,1	3810,3	4,5
CP±1								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
323,658	2000 - 12500	$-3,24 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$	0,9908	12729,7	867,9	2893,1	5,8
324,064	2000 - 10000	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$	0,9980	14224,8	3491,5	11638,4	8,2
327,990	2000 - 15000	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-7}$	0,9989	5058,7	827,8	2759,3	3,0
CP±2								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
323,658	2000 - 12500	$-1,83 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-7}$	0,9981	9843,6	939,6	3132,0	7,7
324,064	2000 - 10000	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-7}$	0,9986	9827,6	3953,4	13177,9	7,9
327,990	2000 - 15000	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	0,9971	3756,1	1024,4	3414,6	5,0
CP±3								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
323,658	2000 - 12500	$-2,98 \cdot 10^{-4}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	0,9950	8992,1	1042,3	3474,2	8,7
324,064	2000 - 10000	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$5,27 \cdot 10^{-7}$	0,9976	8343,7	4494,2	14980,7	8,6
327,990	2000 - 15000	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	0,9962	3338,5	1365,7	4552,5	6,2

#### 4.4.2 Avaliação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração

As Figuras 40, 41 e 42 mostram respectivamente as curvas analíticas de 0 a 40000 mg L<sup>-1</sup> S para os comprimentos de onda de SH em 323,658 nm, 324,064 nm e 327,990 nm, contendo também a avaliação da influência do número de pixels na absorbância (CP - CP±3). As curvas mostram uma correlação linear nos intervalos de 2000-40000 mg L<sup>-1</sup>, 2000-40000 mg L<sup>-1</sup> e 10000-40000 mg L<sup>-1</sup> de S para 323,658 nm, 324,064 nm e 327,990 nm, respectivamente.

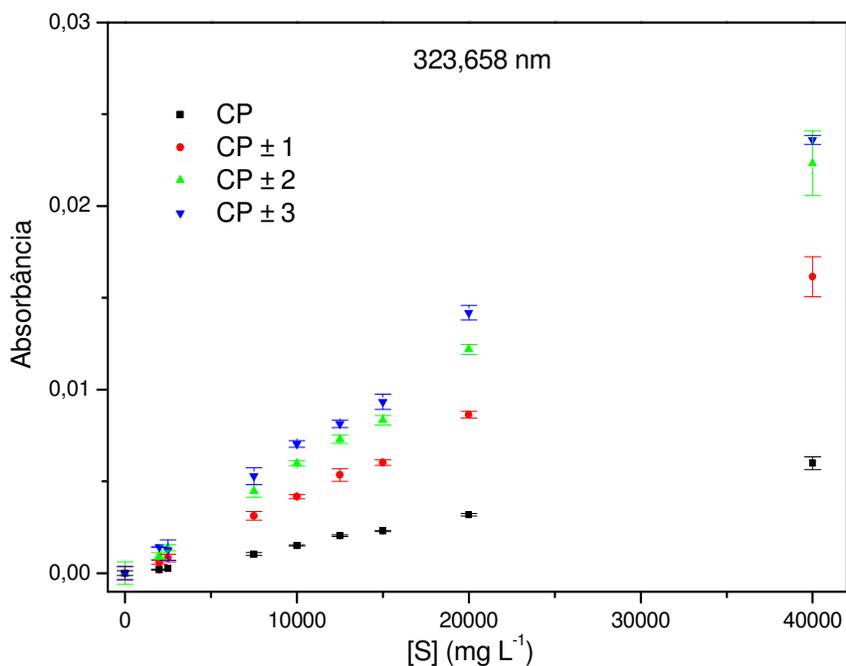


Figura 40. Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

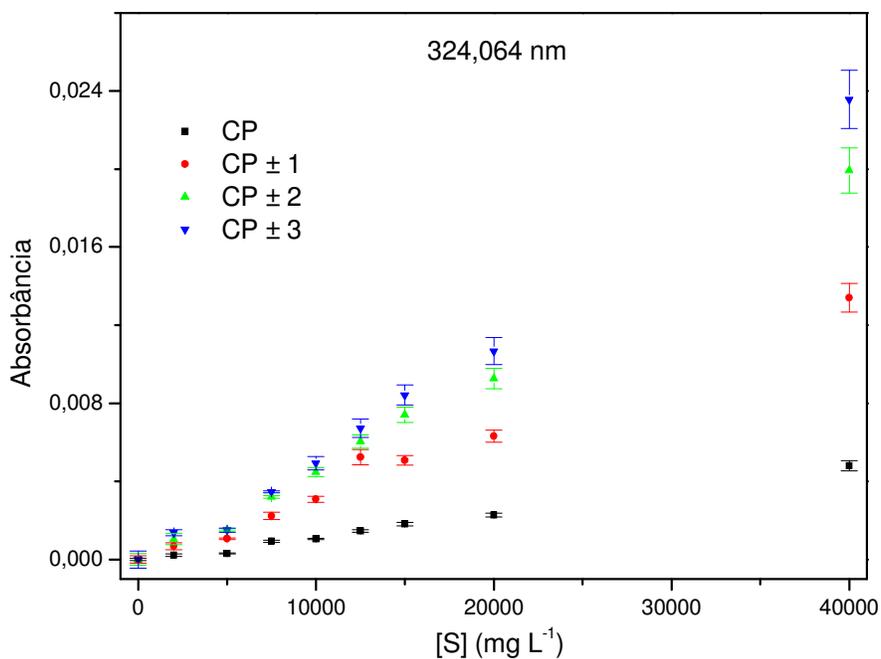
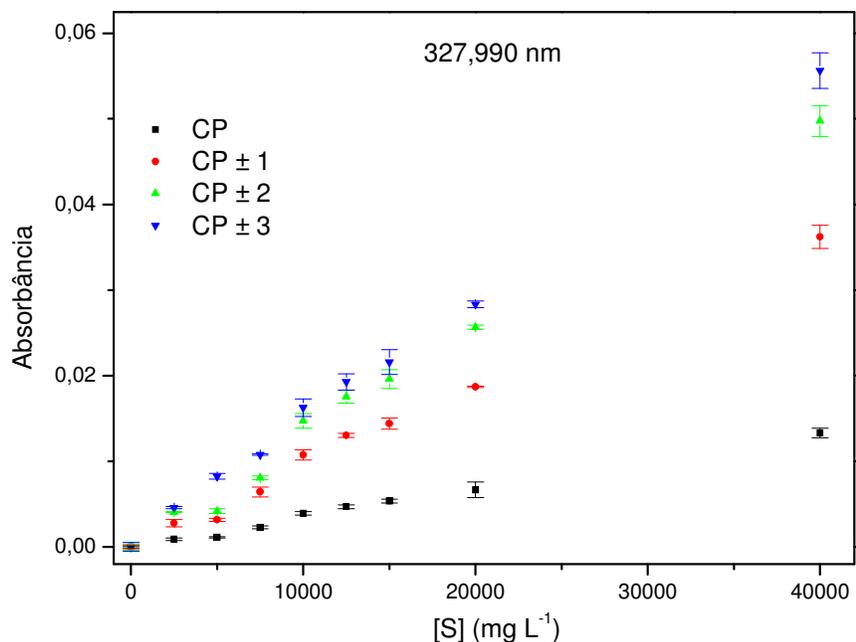
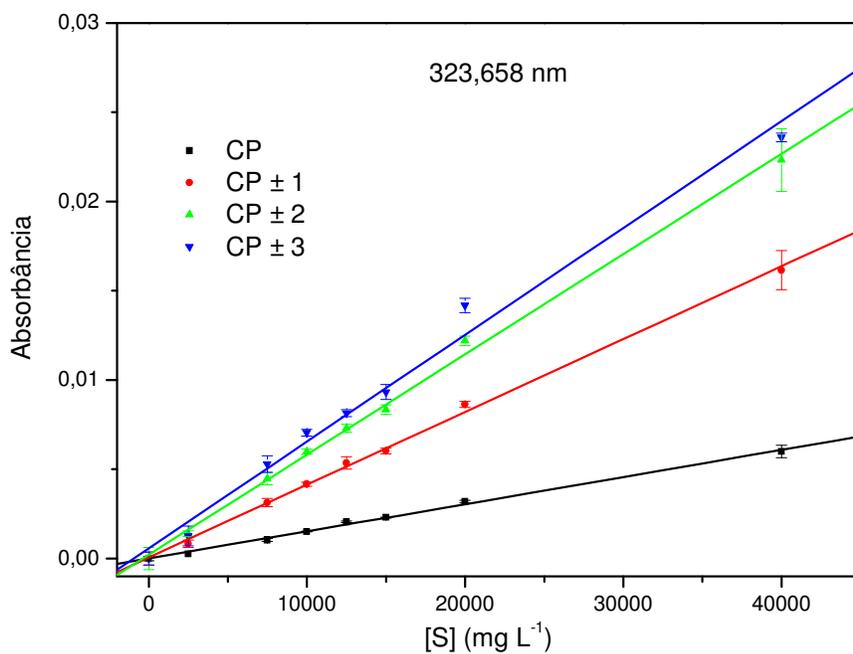


Figura 41. Curvas padrão para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 42.** Curvas padrão para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

A partir dessa avaliação foi possível estabelecer o intervalo linear para a construção das curvas analíticas, mostradas nas **Figuras 43, 44 e 45**, e obtenção de alguns parâmetros analíticos.



**Figura 43.** Curvas analíticas para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

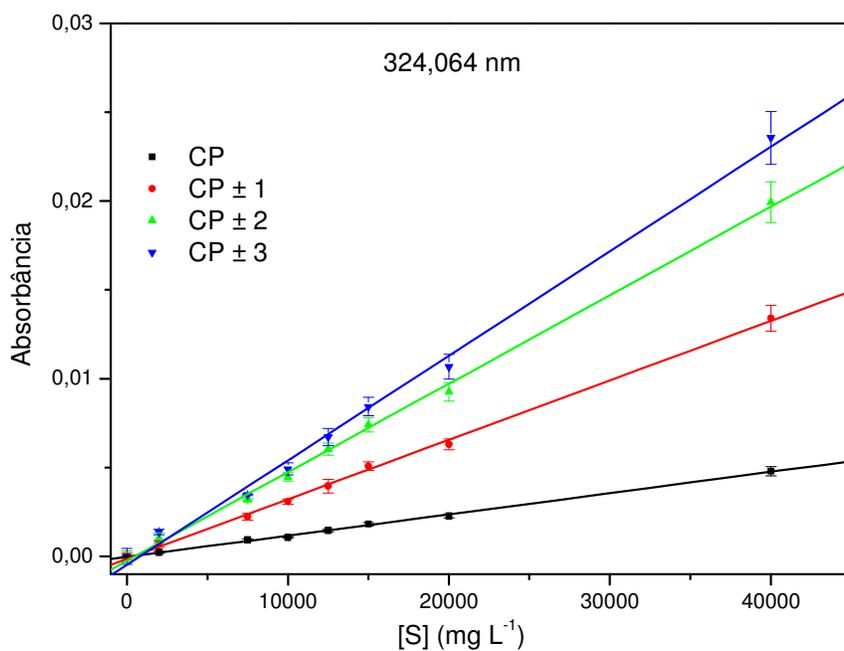


Figura 44. Curvas analíticas para SH em 324,064 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

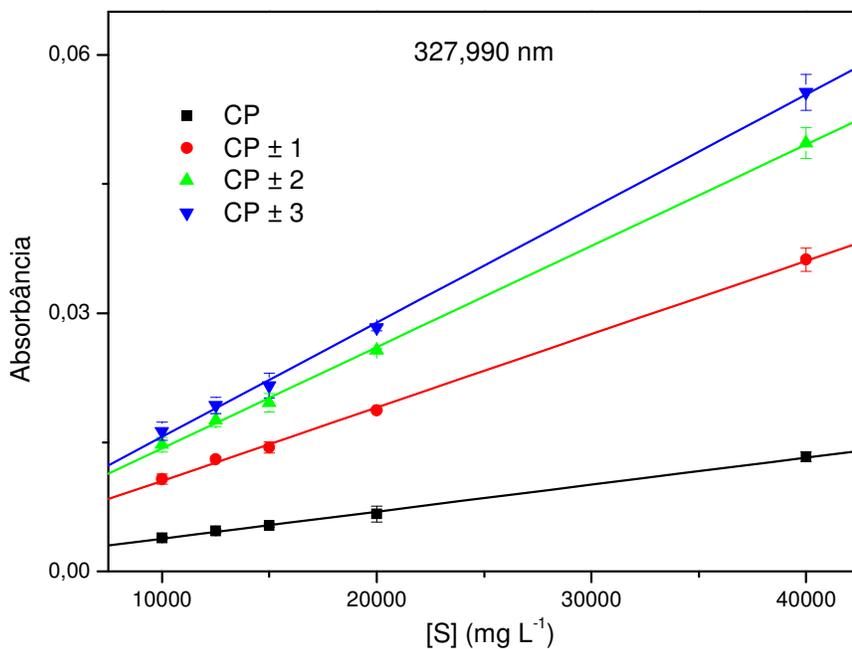


Figura 45. Curvas analíticas para SH em 327,990 nm empregando chama acetileno-ar obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

A **Tabela 7** apresenta um resumo dos parâmetros analíticos referentes às curvas apresentadas nas **Figuras 43, 44 e 45**.

**Tabela 7.** Principais figuras de mérito para SH nos comprimentos de onda 323,658; 324,064 e 327,990 nm em chama acetileno-ar. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação,  $C_0$  à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.

CP								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
323,658	2000 - 40000	$-4,75 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	0,9984	28862,7	2558,3	8527,6	5,4
324,064	2000 - 40000	$-3,45 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	0,9990	36736,2	1502,8	5009,5	8,5
327,990	10000 - 40000	$6,66 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-7}$	0,9990	14018,9	955,8	3186,1	4,3
CP±1								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
323,658	2000 - 40000	$5,81 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$	0,9990	10792,8	2796,3	9321,1	6,8
324,064	2000 - 40000	$-1,43 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-7}$	0,9992	13131,2	1701,1	5670,3	8,3
327,990	10000 - 40000	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$8,52 \cdot 10^{-7}$	0,9995	5167,3	775,1	2583,6	3,2
CP±2								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
323,658	2000 - 40000	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$5,61 \cdot 10^{-7}$	0,9987	7837,7	3313,2	11044,0	6,3
324,064	2000 - 40000	$-2,44 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-7}$	0,9989	8833,2	1806,8	6022,7	7,7
327,990	10000 - 40000	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	0,9995	3740,7	918,2	3060,5	3,2
CP±3								
$\lambda$ SH (nm)	Intervalo Linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	a	b	R	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)
323,658	2000 - 40000	$5,71 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$	0,9939	7356,6	4213,3	14044,5	8,5
324,064	2000 - 40000	$-4,78 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-7}$	0,9977	7478,7	2243,6	7478,7	7,9
327,990	10000 - 40000	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	0,9993	3321,9	1177,7	3925,8	4,6

Comparando-se as **Tabelas 6 e 7**, verifica-se que as curvas em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  apresentam uma maior sensibilidade e linearidade, intervalo linear mais amplo e menores valores de RSD quando comparados às curvas em padrões de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que possui menores limites de detecção e quantificação. O acréscimo de pixels na avaliação da absorbância aumentou a sensibilidade e o desvio padrão relativo como ocorrido nas curvas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ao contrário do que ocorreu para CS, para a molécula de SH o intervalo linear em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (até  $15000 \text{ mg L}^{-1}$  para  $327,990 \text{ nm}$ ) é menor que em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (até  $40000 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  $258,056 \text{ nm}$ . Mesmo ocorrendo a dessolvatação do sal na chama, os problemas de interferências físicas na taxa de aspiração da solução ácida parecem ser mais pronunciados nas medidas envolvendo SH. Vale ressaltar novamente que, assim como para a molécula CS, nos estudos envolvendo SH essas diferenças não foram significativas exceto pelo intervalo linear. Portanto, foi escolhido o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para calibração do sistema.

## 4.5 Curvas padrão e analíticas para CS em chama acetileno- $\text{N}_2\text{O}$

### 4.5.1 Avaliação do $\text{H}_2\text{SO}_4$ como reagente de calibração

As **Figuras 46, 47 e 48** mostram as curvas analíticas de 0 a  $20000 \text{ mg L}^{-1}$  S para os comprimentos de onda de CS em  $257,595 \text{ nm}$ ,  $257,958 \text{ nm}$  e  $258,056 \text{ nm}$  respectivamente, avaliando-se a influência do número de pixels na absorbância ( $\text{CP} - \text{CP} \pm 3$ ) em chama acetileno- $\text{N}_2\text{O}$ . As curvas mostram um intervalo linear entre  $100$ - $5000 \text{ mg L}^{-1}$  para  $257,595 \text{ nm}$ , de  $100$ - $2500 \text{ mg L}^{-1}$  para  $257,958 \text{ nm}$  e de  $100$ - $20000 \text{ mg L}^{-1}$  de S para  $258,056 \text{ nm}$ , como pode ser visto detalhadamente nas curvas analíticas apresentadas nas **Figuras 49, 50 e 51**.

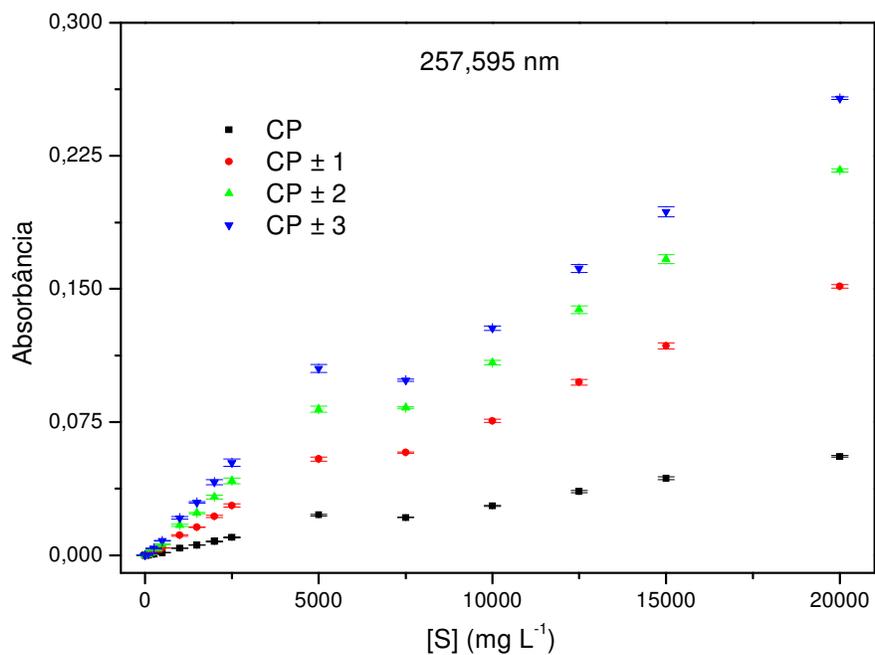


Figura 46. Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

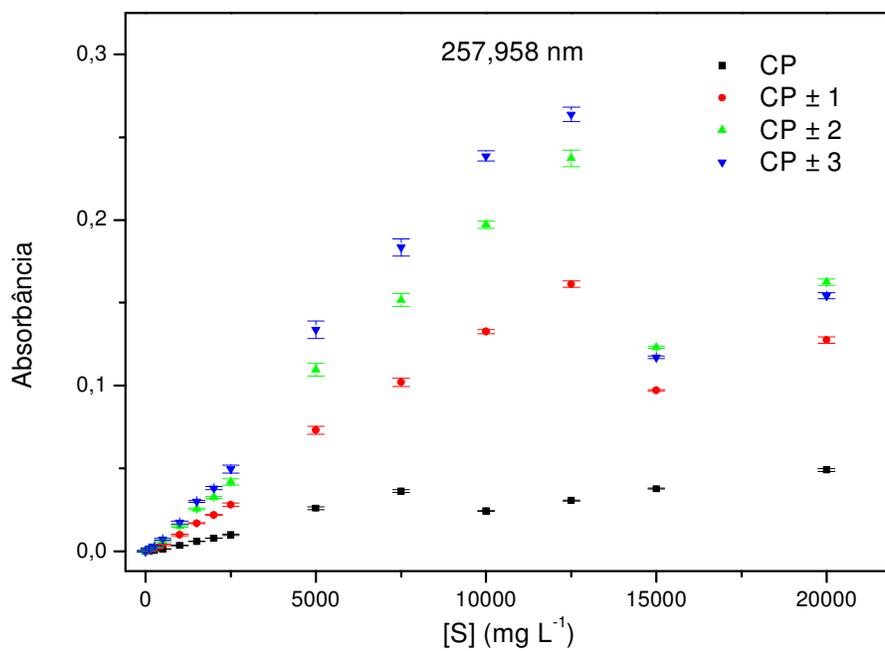


Figura 47. Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

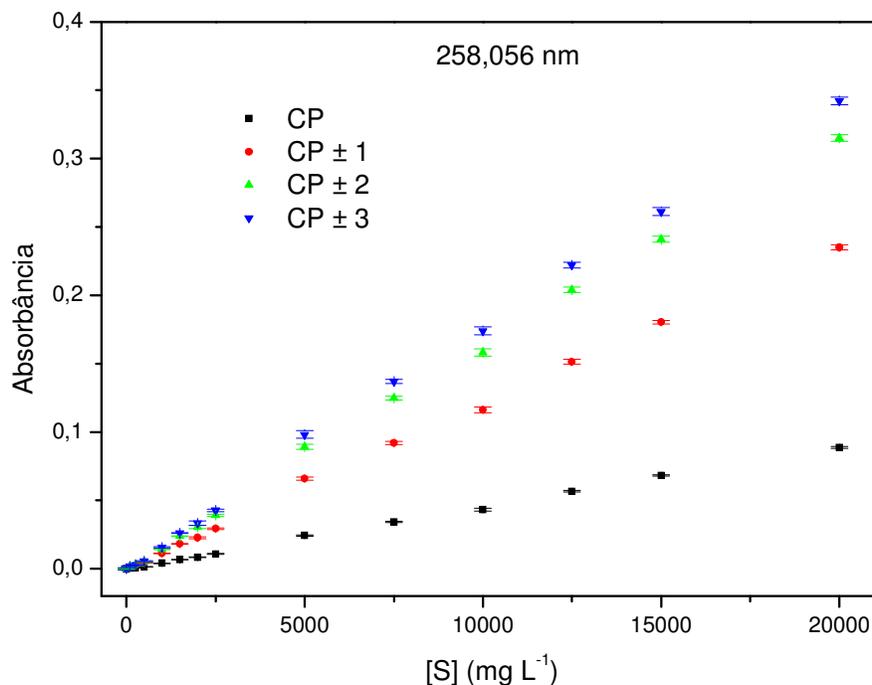


Figura 48. Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

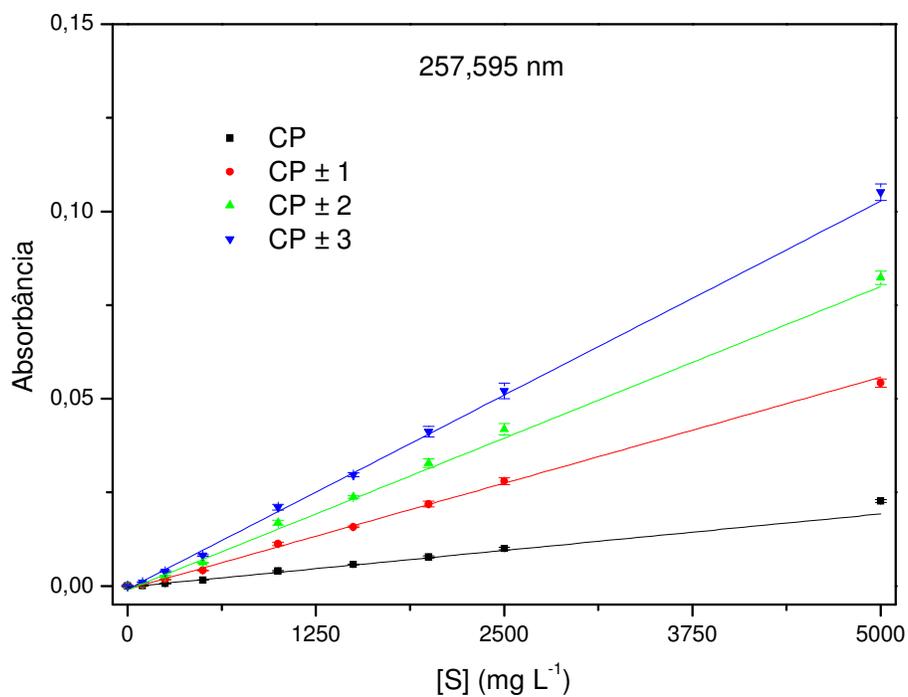
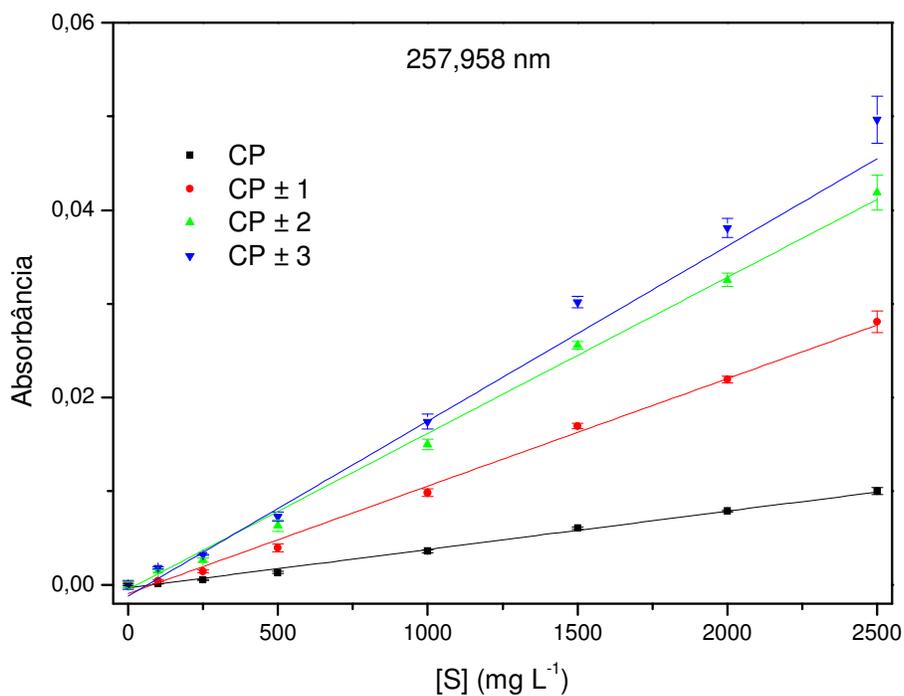
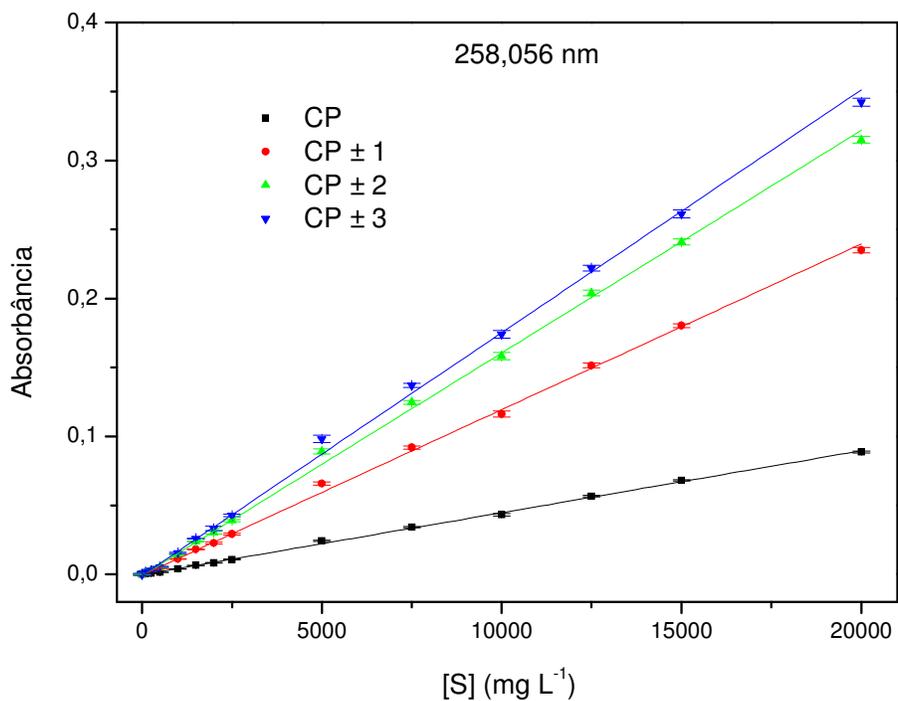


Figura 49. Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 50.** Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).



**Figura 51.** Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

A **Tabela 8** apresenta as principais figuras de mérito para as curvas analíticas apresentadas anteriormente.

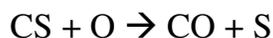
**Tabela 8.** Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-N<sub>2</sub>O. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C<sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.

CP								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-8,28.10 <sup>-4</sup>	4,57.10 <sup>-6</sup>	0,9979	962,1	13,1	43,7	3,2
257,958	100 - 2500	-5,19.10 <sup>-4</sup>	4,22.10 <sup>-6</sup>	0,9989	1042,4	64,0	213,2	4,5
258,056	100 - 20000	-1,95.10 <sup>-4</sup>	4,50.10 <sup>-6</sup>	0,9995	978,8	66,7	222,4	2,3
CP ±1								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-2,44.10 <sup>-3</sup>	1,30.10 <sup>-5</sup>	0,9976	339,6	13,9	46,3	3,4
257,958	100 - 2500	-1,38.10 <sup>-3</sup>	1,18.10 <sup>-5</sup>	0,9989	374,1	76,5	255,1	5,8
258,056	100 - 20000	2,32.10 <sup>-4</sup>	1,19.10 <sup>-5</sup>	0,9995	369,7	85,7	285,7	2,6
CP ±2								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-3,94.10 <sup>-3</sup>	1,98.10 <sup>-5</sup>	0,9968	222,4	10,6	35,4	3,2
257,958	100 - 2500	-1,40.10 <sup>-3</sup>	1,72.10 <sup>-5</sup>	0,9985	255,5	54,0	180,0	5,8
258,056	100 - 20000	2,66.10 <sup>-4</sup>	1,60.10 <sup>-5</sup>	0,9994	275,0	65,6	218,8	2,9
CP ±3								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-5,20.10 <sup>-3</sup>	2,53.10 <sup>-5</sup>	0,9954	174,1	11,9	39,6	3,7
257,958	100 - 2500	-1,70.10 <sup>-3</sup>	2,03.10 <sup>-5</sup>	0,9981	216,4	67,9	226,3	4,1
258,056	100 - 20000	6,99.10 <sup>-4</sup>	1,74.10 <sup>-5</sup>	0,9992	253,1	139,8	465,9	3,3

Verificou-se que em 257,595 nm temos uma maior sensibilidade e poder de detecção. Em 258,056 nm temos um intervalo linear mais amplo, uma melhor linearidade e menores desvios.

Comparando se a **Tabela 4**, com os resultados para CS em chama acetileno-ar e a **Tabela 8** para CS em chama acetileno-N<sub>2</sub>O, foi verificado um comportamento muito semelhante. Para as medidas nos comprimentos de onda da molécula de CS, a chama acetileno-N<sub>2</sub>O apresentou um intervalo linear mais amplo, maior sensibilidade, melhor linearidade e menores RSD.

Na chama acetileno-ar temos um menor limite de detecção. Teoricamente, na chama acetileno-N<sub>2</sub>O era de se esperar uma menor sensibilidade visto que o caminho óptico (tamanho da cabeça do queimador) é menor (50 mm contra 100 mm do de ar-acetileno). Porém, na chama acetileno-N<sub>2</sub>O temos uma menor concentração de oxigênio do que quando é usado o ar como oxidante, resultando assim em maiores sinais de absorbância e sensibilidade devido à menor degradação da molécula de CS, segundo a reação:



#### 4.5.2 Avaliação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração

As **Figuras 52, 53 e 54** mostram as curvas analíticas de 0 a 20000 mg L<sup>-1</sup> S para os comprimentos de onda de CS em 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm respectivamente, avaliando-se a influência do número de pixels na absorbância (CP - CP±3) em chama acetileno-N<sub>2</sub>O. As curvas mostram um intervalo linear entre 100-5000 mg L<sup>-1</sup> para 257,595 nm, de 100-2500 mg L<sup>-1</sup> para 257,958 nm e de 100-20000 mg L<sup>-1</sup> de S para 258,056 nm, apresentadas com detalhes nas **Figuras 55, 56 e 57**.

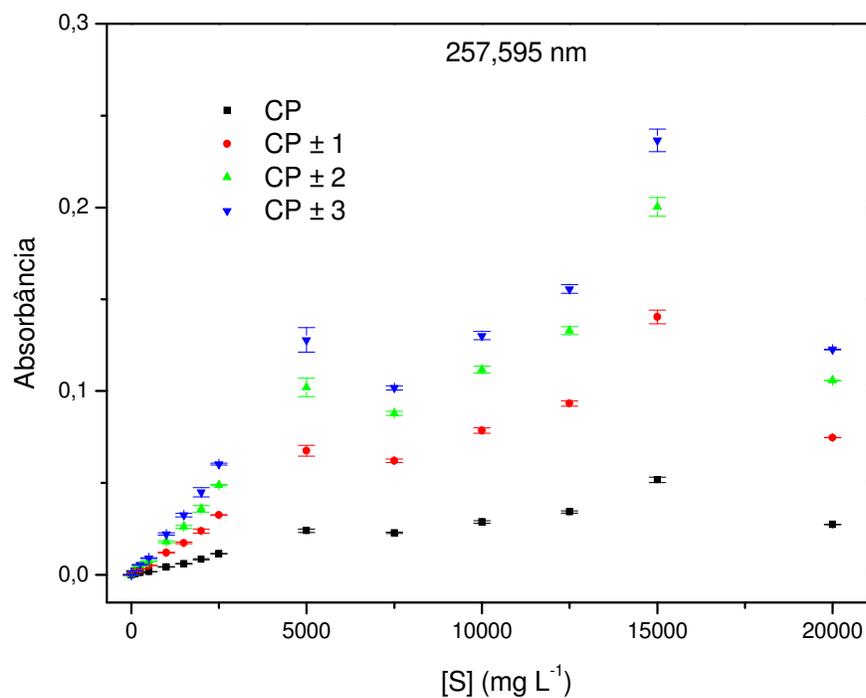


Figura 52. Curvas padrão para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

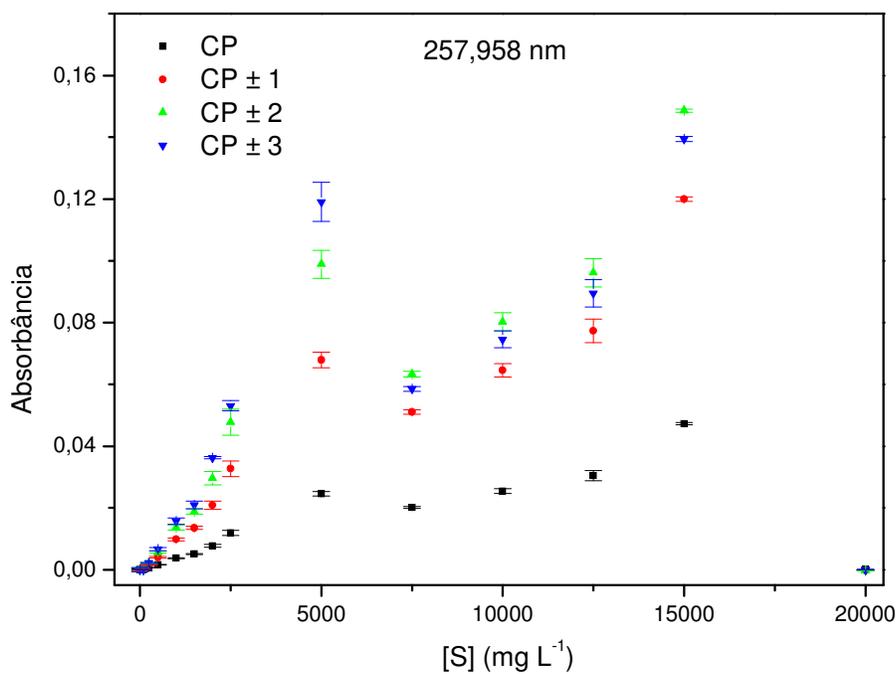


Figura 53. Curvas padrão para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

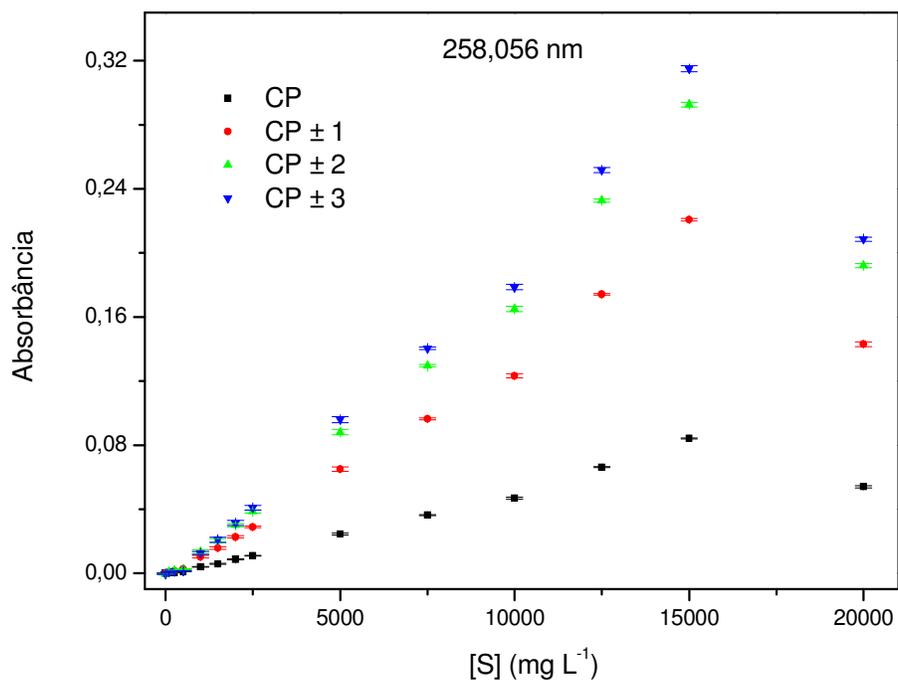


Figura 54. Curvas padrão para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

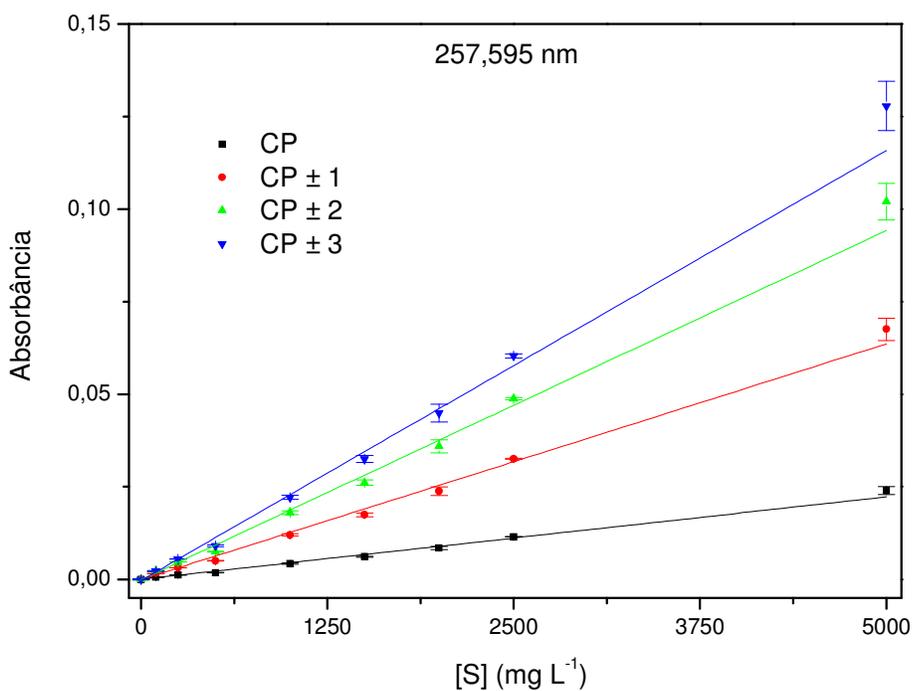


Figura 55. Curvas analíticas para CS em 257,595 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

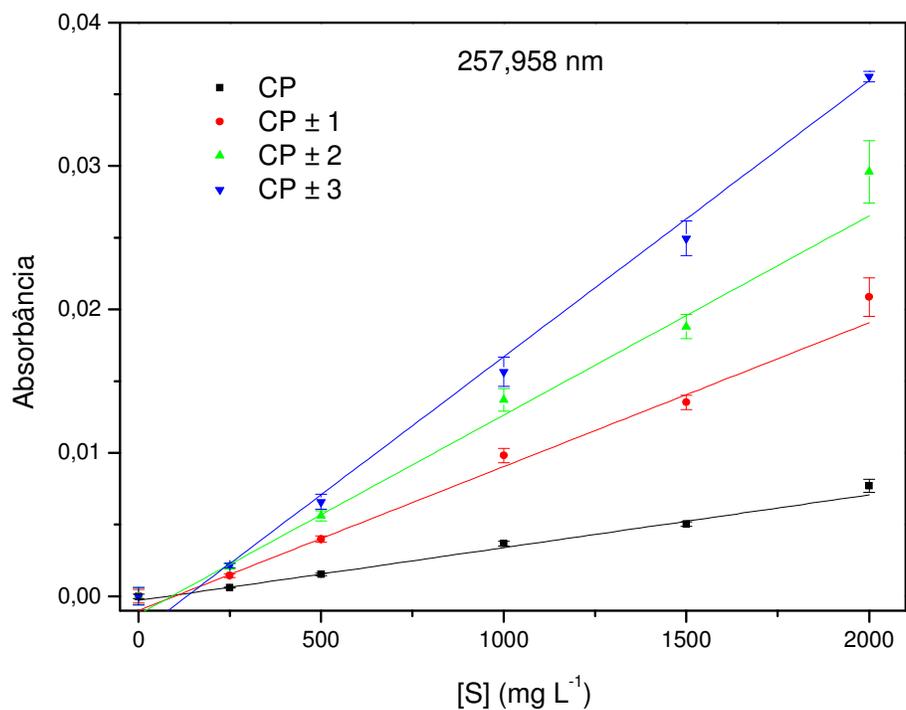


Figura 56. Curvas analíticas para CS em 257,958 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

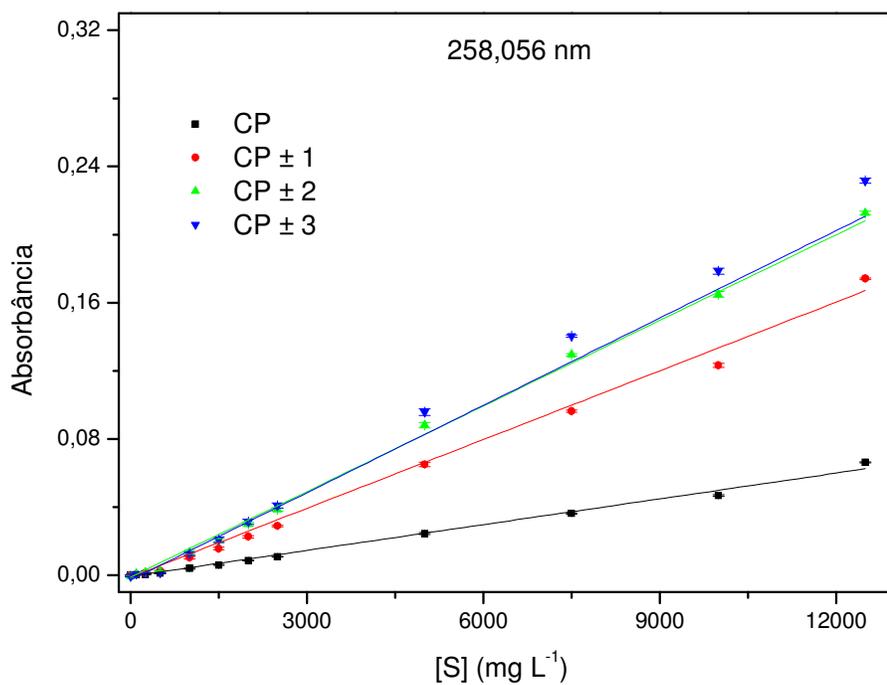


Figura 57. Curvas analíticas para CS em 258,056 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

A **Tabela 9** apresenta as principais figuras de mérito para as curvas analíticas apresentadas anteriormente.

**Tabela 9.** Principais figuras de mérito para CS nos comprimentos de onda 257,595 ; 257,958 e 258,056 nm em chama acetileno-N<sub>2</sub>O. Os parâmetros a e b correspondem aos coeficientes linear e angular das retas respectivamente; R corresponde ao coeficiente de correlação, C<sub>0</sub> à concentração característica, LOD ao limite de detecção, LOQ ao limite de quantificação e RSD ao desvio padrão relativo.

CP								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-4,73E-04	4,80E-06	0,9982	916,7	47,0	156,7	2,6
257,958	250 - 2000	-4,30E-04	3,94E-06	0,9956	1116,6	123,4	411,4	5,2
258,056	100 - 12500	-2,19E-03	5,44E-06	0,9964	808,9	44,7	149,0	3,7
CP ±1								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 2500	-1,38E-03	1,36E-05	0,9983	324,6	29,3	97,7	2,7
257,958	250 - 2000	-1,39E-03	1,08E-05	0,9953	408,6	130,4	434,7	5,8
258,056	100 - 12500	-5,48E-03	1,43E-05	0,9966	307,9	39,5	131,7	2,9
CP ±2								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-2,24E-03	2,05E-05	0,9983	214,8	27,3	91,0	3,0
257,958	250 - 2000	-2,00E-03	1,52E-05	0,9940	289,6	118,2	393,9	6,5
258,056	100 - 12500	-7,32E-03	1,91E-05	0,9971	230,9	73,1	243,6	3,3
CP ±3								
$\lambda$ CS (nm)	Intervalo Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a	b	R	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
257,595	100 - 5000	-3,24E-03	2,57E-05	0,9984	171,1	18,4	61,3	3,2
257,958	250 - 2000	-3,01E-03	1,84E-05	0,9861	239,0	101,0	336,5	5,6
258,056	100 - 12500	-8,70E-03	2,06E-05	0,9973	213,1	62,8	209,2	3,4

Comparando-se com a **Tabela 8**, verifica-se que as curvas utilizando calibração a partir do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> possuem um intervalo linear mais amplo, melhores linearidades, e menores limites de detecção e quantificação. Em contrapartida, as curvas em (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentaram maior sensibilidade e menores RSD. Assim como ocorrido na chama acetileno-ar, as diferenças entre as duas não foram significativas.

Comparando-se as medidas para CS nas duas chamas, as diferenças entre as principais figuras de mérito para acetileno-ar e para acetileno-N<sub>2</sub>O são inexpressivas. Optou-se pela utilização da chama acetileno-ar para a continuidade do trabalho tendo em vista o seu menor custo. Mesmo assim, a otimização e desenvolvimento do método em chama com óxido nitroso se faz necessária pois no caso de uma futura análise multielementar, o enxofre pode ser determinado juntamente com alguns elementos onde a utilização dessa chama é imprescindível como Al, Ba, Mo, Si, Ti, V e W.

## 4.6 Curvas padrão e analíticas para SH em chama acetileno-N<sub>2</sub>O

### 4.6.1 Avaliação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente de calibração

As Figuras 58, 59 e 60 mostram as curvas analíticas de 0 a 20000 mg L<sup>-1</sup> S para os comprimentos de onda de SH em 323,658 nm; 324,064 nm e 327,990 nm respectivamente, avaliando-se a influência do número de pixels na absorbância (CP até CP±3).

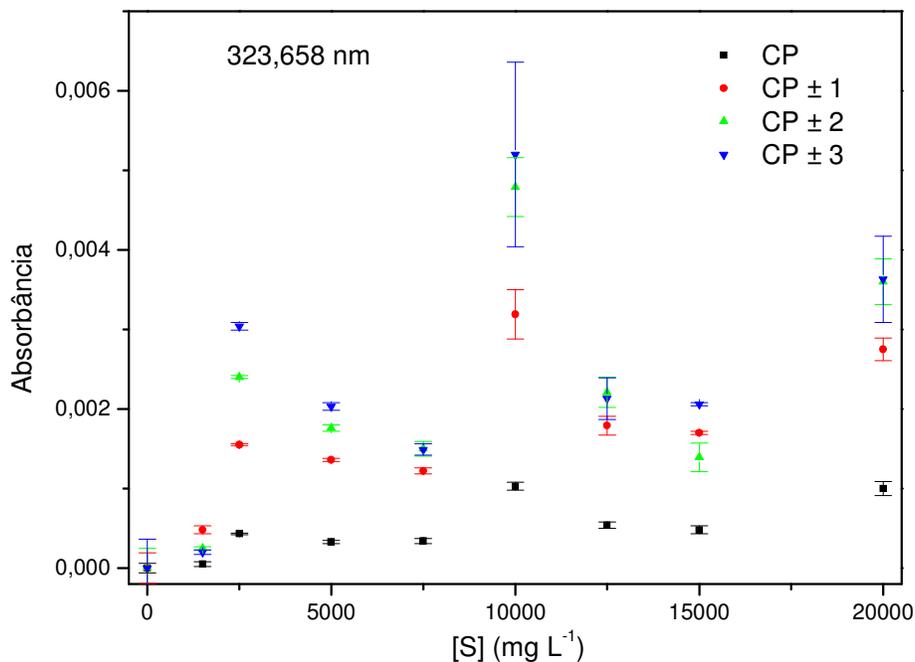


Figura 58. Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

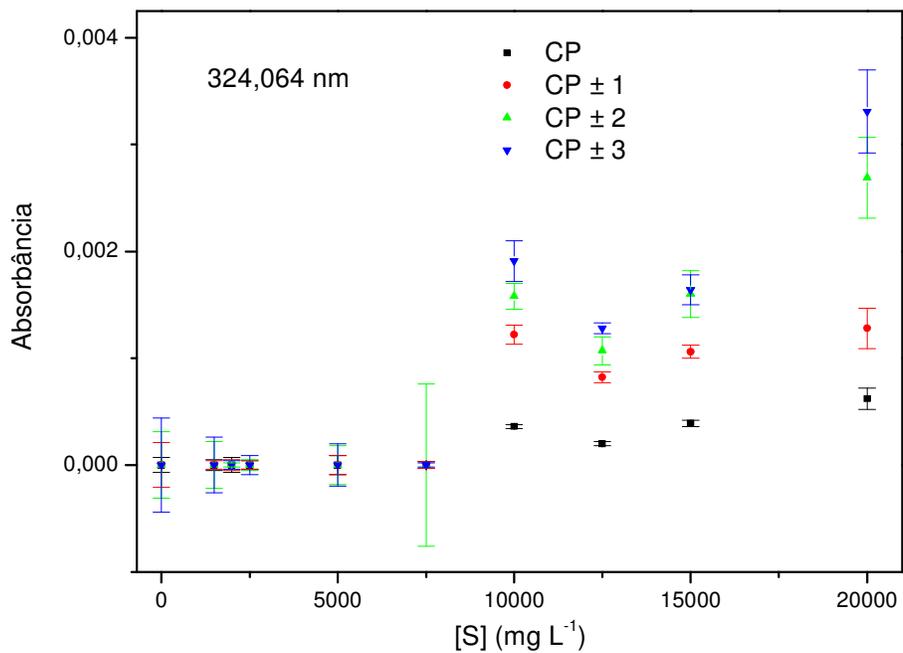


Figura 59. Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

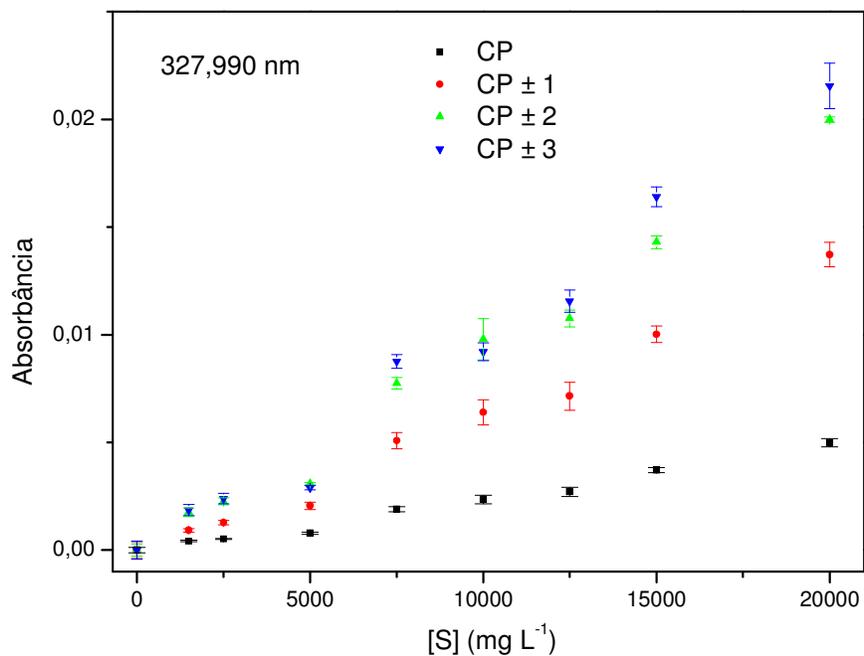


Figura 60. Curvas padrão para SH em 323,658 nm empregando chama acetileno-N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes pixels (CP - CP±3).

As figuras mostram que para os três comprimentos de onda avaliados, não é obtida uma relação linear entre a concentração e a absorvância. Como mencionado, a molécula SH parece ser pouco estável nessa chama, devido a sua temperatura mais elevada ou a reações em fase gasosa quando se utiliza o óxido nitroso como oxidante. Em vista disso, não foram realizados estudos com padrões de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nessa chama.

#### 4.7 Estudos de possíveis interferentes

A influência da presença de alguns elementos potencialmente interferentes foi avaliada, medindo-se apenas em um único pixel (CP) a absorvância das linhas de CS e SH referentes a soluções contendo  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Zn, além de soluções 10% (v/v) de  $\text{HNO}_3$  e HCl em chama acetileno-ar. Vale ressaltar que esses elementos podem estar presentes nas amostras de interesse, como no caso dos fertilizantes. Os resultados, em termos de concentração aparente de S (em  $\text{mg L}^{-1}$ ), são apresentados na **Tabela 10**.

Para CS em 257,595 nm foi observada uma concentração aparente de S ao redor  $20 \text{ mg L}^{-1}$  foi observada para B, Co, Cu, Fe, K, P e Zn e para Ca, Mg e HCl em torno de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Para Na e Si, essa concentração ficou entre 40 e  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Apesar das concentrações aparentes apresentadas em 257,595 nm, verificou-se após análise dos espectros gerados que os sinais analíticos eram devidos a flutuações da linha de base. Em 258,056 nm apenas Si apresentou uma concentração aparente de enxofre ( $36,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), menor que o limite de quantificação para essa linha.

Para as linhas de SH, apenas em 323,658 foram observadas contribuições significativas devido a presença dos alguns elementos avaliados, como o Ca, Cu, Fe, Mn, P, Si, Zn e do  $\text{HNO}_3$ , chegando a uma concentração aparente de S de até  $2285,7 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os comprimentos de onda de CS (257,958 nm e 258,056 nm), e para SH (324,064 nm e 327,990 nm) não sofrem interferência de outras espécies químicas. Sendo assim a interferência calculada como aparente, é menor que o limite de quantificação podendo então utilizar-se também dessa linha na análise.



Os comprimentos de onda de SH livres de interferência possuem alguns inconvenientes. A linha 324,064 nm possui um RSD relativamente alto, acarretando em baixa precisão. Em 327,990 nm o intervalo linear se dá em concentrações muito elevadas, intervalo no qual os padrões de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentam problemas na formação do aerossol e os padrões de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> possuem altas concentrações salinas. Ainda assim, essa linha é inaplicável a amostras com baixos e médios teores de enxofre. Utilizou-se então para análise das amostras de fertilizantes e fungicida os três comprimentos de onda da molécula de CS.

## 4.8 Análise das amostras agroindustriais

### 4.8.1 Fungicida

Após avaliação e otimização das condições operacionais nas linhas selecionadas, o método foi aplicado na determinação de enxofre em amostras comerciais de fungicida usando as linhas de CS. Utilizou-se para análise os comprimentos de onda de CS em 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm nos intervalos lineares 100 - 2500 mg L<sup>-1</sup>, 250 - 2000 mg L<sup>-1</sup> e 250 - 5000 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As soluções analíticas foram preparadas com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> padronizado e as medidas foram feitas no pixel central (CP).

Para efeitos de comparação, as amostras foram preparadas em sistemas aberto (bloco digestor) e fechado (microondas) e analisadas pelo método proposto (HR-CS MAS) e por gravimetria como método comparativo (**Tabela 11**).

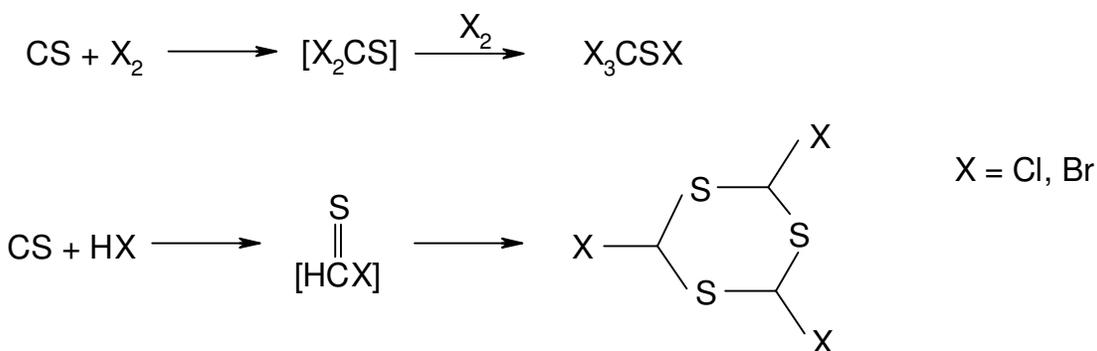
**Tabela 11.** Comparação de resultados (média ± desvio padrão) para S (em % m/m) entre os métodos de preparo de uma amostra de fungicida comercial conduzido em microondas (MW) e bloco digestor (Bloco) e determinadas pelas técnicas de HR-CS MAS e gravimetria.

$\lambda$ (nm)	HR-CS MAS		Gravimetria	
	MW	Bloco	MW	Bloco
257,595	72,8 ± 3,9	71,1 ± 3,6		
257,958	74,0 ± 3,6	71,8 ± 1,9	82,4 ± 0,4	79,6 ± 0,4
258,056	74,0 ± 0,2	74,4 ± 4,4		

\* Valor rotulado pelo fabricante: 80% (m/m).

Os resultados mostram que o método de preparo de amostra desenvolvido utilizando a digestão ácida assistida por microondas é equivalente (a um nível de confiança de 95%) ao preparo por bloco digestor pelas duas técnicas de análise avaliadas (HARRIS, 2005). O preparo por microondas se mostrou mais vantajoso por ser mais rápido, levando apenas 40 min, contra 2,5 horas quando utilizada a digestão por bloco e por consumir uma menor quantidade de reagente durante o preparo.

Comparando-se as duas técnicas, os resultados obtidos por HR-CS MAS foram discordantes para um nível de confiança de 95% apenas em 258,056 nm quando comparados com a gravimetria. A discordância de resultados pode ser atribuída a uma diminuição da taxa de aspiração devido à alta acidez final das amostras mineralizadas e a reações em estado gasoso na chama como mostradas abaixo, envolvendo cloreto (MOLTZEN; KLABUNDE; SENNING, 1988) adicionado no preparo das amostras como HCl.



Foi estudada então a interferência dos reagentes utilizados no preparo das amostras no sinal analítico. A interferência de cloreto foi testada preparando-se soluções padrão utilizando  $(NH_4)_2SO_4$  em meio aquoso e em meio 3%  $Cl^-$  (v/v) que é o teor aproximado desse halogênio nas amostras digeridas de fungicida. Foram levantadas curvas analíticas no intervalo de 100-2000  $mg L^{-1} S$  para todas as linhas de CS. Os resultados mostraram que a concentração de enxofre encontrada para as soluções em meio 3%  $Cl^-$  foi aproximadamente 33% menor do que nas amostras em meio aquoso. Da mesma forma, foram testadas soluções padrões em meio aquoso e em meio 4% (v/v) de  $HNO_3$ . Os resultados apresentados foram semelhantes para as soluções nos dois meios, verificando-se que a interferência pode ser atribuída apenas ao  $Cl^-$  presente na amostra.

Para contornar o problema, buscou-se o preparo das amostras sem adição de HCl ou a eliminação do Cl durante o preparo. Ambas as alternativas se mostraram ineficientes, com mineralização incompleta ou com resultados discordantes quando comparados com os valores obtidos pelo método gravimétrico. Buscou-se então a utilização do método de adição de analito (HARRIS, 2005), onde há compatibilização entre os padrões e a amostra. Primeiramente foram tomadas alíquotas dos digeridos ácidos e a estas são adicionadas quantidades conhecidas da solução padrão de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , realizando-se assim a própria amostra digerida como base para o preparo das soluções padrão analíticas. Os resultados são apresentados na **Tabela 12** e mostraram-se satisfatórios e concordantes a um nível de 95% para amostras preparadas em sistemas aberto e fechado e em todos os comprimentos de onda utilizados.

**Tabela 12.** Comparação de resultados (média  $\pm$  desvio padrão) utilizando a técnica de adição de analito para S (em % m/m) entre os métodos de preparo de uma amostra de fungicida comercial conduzido em microondas (MW) e bloco digestor (Bloco) e determinadas pelas técnicas de HR-CS MAS e gravimetria.

$\lambda$ (nm)	HR-CS MAS		Gravimetria	
	MW	Bloco	MW	Bloco
257,595	80,5 $\pm$ 3,2	79,9 $\pm$ 3,3		
257,958	80,3 $\pm$ 3,4	79,4 $\pm$ 2,7	82,4 $\pm$ 0,4	79,6 $\pm$ 0,4
258,056	80,7 $\pm$ 2,9	79,5 $\pm$ 3,3		

\* Valor rotulado pelo fabricante: 80% (m/m).

A exatidão do método também foi verificada através de testes de adição e recuperação em amostras preparadas por microondas e bloco digestor, como mostrado na **Tabela 13**.

**Tabela 13.** Resultados (média  $\pm$  desvio padrão) para S em mg L<sup>-1</sup> e recuperações em amostra de fungicida preparada em microondas (MW) e bloco digestor (Bloco) e determinadas por HR-CS MAS.

Método de preparo	Adicionado (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de S (mg L <sup>-1</sup> )			% Recuperação		
		257,595 nm	257,958 nm	258,056 nm	257,595 nm	257,958 nm	258,056 nm
MW	0	412 $\pm$ 27,7	358 $\pm$ 28,7	333 $\pm$ 34,1	96,7	103,1	108,8
	500	896 $\pm$ 35,4	873 $\pm$ 57,3	877 $\pm$ 45,8			
Bloco	0	400 $\pm$ 13,1	328 $\pm$ 9,3	326 $\pm$ 10,2	83,8	109,3	105,5
	500	819 $\pm$ 16,3	875 $\pm$ 16,1	853 $\pm$ 17,0			

As concentrações encontradas pelo método proposto usando as linhas 257,595; 257,958 e 258,056 nm apresentaram recuperações de 83,8-96,7%, 103,1-109,3% e 105,5-108,8%, respectivamente.

#### 4.8.2 Fertilizantes

O método otimizado foi aplicado a amostras comerciais de fertilizantes a base de sulfato de magnésio, sulfato de potássio e sulfato de amônio. Utilizaram-se padrões de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medindo-se no pixel central (CP) e nos comprimentos de onda de 257,595 nm, 257,958 nm e 258,056 nm nos intervalos lineares 100 - 2500 mg L<sup>-1</sup>, 250 - 2000 mg L<sup>-1</sup> e 250 - 5000 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

As amostras foram analisadas em triplicata, pelo método proposto (HR-CS FAAS) e por gravimetria como método comparativo. Os resultados são mostrados na **Tabela 14**. Os resultados se apresentaram concordantes para os três comprimentos de onda de CS (257,595; 257,958 e 258,056 nm) a um nível de confiança de 95%, quando comparadas as técnicas de gravimetria de HR-CS MAS.

**Tabela 14.** Comparação de resultados (média  $\pm$  desvio padrão) para S (em % m/m) entre as técnicas de HR-CS MAS e gravimetria para amostras de fertilizantes.

Amostra	HR-CS MAS			Gravimetria
	257,595 nm	257,958 nm	258,056 nm	
A*	13,6 $\pm$ 1,2	13,9 $\pm$ 1,3	13,5 $\pm$ 1,2	13,0 $\pm$ 0,4
B**	18,3 $\pm$ 1,6	18,3 $\pm$ 1,4	18,4 $\pm$ 1,2	17,5 $\pm$ 0,3
C***	21,0 $\pm$ 1,9	21,0 $\pm$ 1,4	20,6 $\pm$ 1,7	20,7 $\pm$ 0,2

Valores rotulados pelo fabricante: \* Sulfato de magnésio 12% (m/m)

\*\* Sulfato de potássio 18% (m/m)

\*\*\* Sulfato de amônio 22% (m/m)

## 5. CONCLUSÕES

O novo método proposto e otimizado permitiu a determinação de enxofre via absorção molecular de CS em 257,595; 257,958 e 258,056 nm ou de SH em 323,658; 324,064 e 327,990 nm

Em chama acetileno-ar, obtiveram-se como condições instrumentais ótimas a razão na vazão dos gases para de 0,211 para CS e 0,231 para SH, correspondente a chama redutora, com 110 L h<sup>-1</sup> de acetileno e a altura de observação de 7 mm para as duas espécies.

Em chama acetileno-N<sub>2</sub>O, a altura ótima de observação foi de 5 mm para as três linhas do CS avaliadas e para SH 12 mm em 323,658 nm e 6 mm para 324,064 nm e 327,990 nm . Os melhores resultados para otimização de chama foram 250 L h<sup>-1</sup> de acetileno (razão acetileno/ar 0,617) para CS e 220 L h<sup>-1</sup> (razão 0,541), 190 L h<sup>-1</sup> (razão 0,467) e 210 L h<sup>-1</sup> (razão 0,516) para 323,658 nm, 324,064 nm e 327,990 nm respectivamente.

Curvas analíticas podem ser construídas com os reagentes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com similar eficiência. Curvas em (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a molécula de CS mostraram uma maior sensibilidade em 257,595 nm e um maior intervalo linear em 258,056 nm. Para SH, em 327,990 nm houve uma maior sensibilidade e o intervalo linear mais amplo foi verificado em 323,658 nm e em 323,064 nm para chama acetileno-ar. Na chama acetileno-N<sub>2</sub>O, a molécula de SH possui baixa estabilidade, não sendo possível obtenção de uma relação linear entre absorbância e concentração.

Análise de possíveis interferências espectrais devido a presença de elementos como B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Zn e dos ácidos nítrico e clorídrico, mostraram-se ausentes para os três comprimentos de onda de CS avaliados. Porém, posteriormente evidenciou-se que o cloreto atua como interferente através de reações em estado gasoso com a molécula de CS. Para a SH, em 323,658 nm, verificou-se grande influência de alguns elementos como Ca, Cu, Fe, Mn, P, Si e Zn no sinal analítico, descartando-se esse comprimento de onda para análise. As outras duas linhas de SH, em 324,064 nm e 327,990 nm, foram descartadas para aplicação na análise das amostras por possuírem grande incerteza nas medidas e intervalo linear em concentrações de enxofre muito elevadas, respectivamente.

---

O desempenho do preparo das amostras de fungicida em sistemas fechados assistidos por microondas foi semelhante ao obtido via bloco digestor. O método de preparo por microondas é mais vantajoso por ser mais simples e demandar menor tempo de preparo e consumo de reagentes.

Em geral, os resultados das análises das amostras comerciais de fungicida usando calibração convencional não foram satisfatórios. Empregando a técnica de calibração por adição de padrão, os resultados foram concordantes com a gravimetria ao nível de 95% de confiança para todos os comprimentos de onda da molécula de CS. A aplicação do procedimento para amostras de fertilizantes foi concordante a um nível de 95% de confiança utilizando-se calibração convencional, visto que não há necessidade de digestão dessas amostras. Recuperações entre 83,4 % e 109,3 % foram obtidas, mostrando que o método possui aceitável exatidão.

A determinação de enxofre por HR-CS MAS é viável: o método proposto apresentou-se rápido, preciso e de baixo custo relativo, sendo uma boa alternativa aos métodos atuais baseados em gravimetria, pois há uma diminuição significativa do tempo de análise e é compatível com os princípios da Química Verde reduzindo a quantidade de reagentes utilizados e resíduos gerados.

---

## REFERÊNCIAS

- ABSOLUTE ASTRONOMY. **Absorption spectrum**. Disponível em: <[http://www.absoluteastronomy.com/topics/Absorption\\_spectrum](http://www.absoluteastronomy.com/topics/Absorption_spectrum)>. Acesso em: 1 jun. 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D5453: determination of total sulfur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 5, n. 3, p. 446, 2002.
- BOLETIM INFORMATIVO SERRANA FERTILIZANTES. **A importância do enxofre para as culturas**. Disponível em: <<http://www.serrana.com.br/boletim-informativo/junhojulho-2007---a-importancia-do-enxofre-para-as-culturas.aspx>>. Acesso em: 1 jun. 2010.
- BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v.18, p. 58-67, 2005.
- BOUTEN, P.; HOSTE, J. The determination of sulfur and phosphorus in steel by neutron activation analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 315-319, 1962.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agronegócio brasileiro: uma oportunidade de investimentos**. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/portal/page?\\_pageid=33,968707&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,968707&_dad=portal&_schema=PORTAL)>. Acesso em: 1 jun. 2010a.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais orgânicos, organominerais e corretivos**. Disponível em: <[http://site.ocergs.com.br/arquivos/arqs/20091217103\\_616.pdf](http://site.ocergs.com.br/arquivos/arqs/20091217103_616.pdf)>. Acesso em: 1 jun. 2010b.
- BRIENZA, S. M. B.; SARTINI, R. P.; GOMES NETO, J. A.; ZAGATTO, E. A. G. Crystal seeding in flow-injection turbidimetry: determination of total sulfur in plants. **Analytica Chimica Acta**, v. 308, p. 269-274, 1995.
- BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 272 p.
- CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

- FACTO ABIFINA. **Agronegócio**: setor agroquímico em alerta para 2009. Disponível em: <<http://www.abifina.org.br/factoNoticia.asp?cod=290>>. Acesso em: 1 jun. 2010.
- FERNANDO, R.; CALLOWAY, C. P. Jr.; JONES, B. T. Continuum source atomic absorption spectrometry in an air-acetylene flame with improved detection limits. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 1556-1560, 1992.
- FRESCHI, G. P. G.; DAKUZAKU, C. S.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Espectrometria de absorção multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite: uma revisão da técnica e aplicações. **Eclética Química**, v. 25, p. 213-226, 2000.
- HARNLY, J. M. Multielement atomic absorption with a continuum source. **Analytical Chemistry**, v. 58, p. 933A-943A, 1986.
- HARNLY, J. M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p. 137-146, 1999.
- HARNLY, J. M.; O'HAVER, T. C.; GOLDEN, B.; WOLF, W. R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 2007-2014, 1979.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 876 p.
- HIEFTJE, G. M. Atomic absorption spectrometry – has is gone or where is it going? **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.4, p. 117-122, 1989.
- HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air-acetylene flame. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 382, p. 1877-1881, 2005.
- HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, p. 181-188, 2006.
- HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M.; PATZ, C. Determination of sulfur forms in wine including free and total sulfur dioxide based on molecular absorption of carbon monosulfide in the air-acetylene flame. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 390, p. 361-367, 2008.

- KONDO, H.; AIMOTO, M.; ONO, M.; CARUSO, A. CHIBA, K. Rapid determination of sulfur in steel by electrolytic dissolution inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 394, p. 293-297, 1999.
- KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; REIS, B. F.; BAHIA FILHO, O.; JACINTHO, A. O.; JORGENSEN, S. S. Turbidimetric determination of sulphate in plant digests and natural waters by flow injection analysis with alternating streams. **Analytica Chimica Acta**, v. 145, p. 179-187, 1983.
- L'VOV, B. V. **Atomic absorption spectrochemical analysis**. London: Adam Hilger, 1970. 255 p.
- LEITE, F. **Validação em análise química**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2002. 278 p.
- LOCKYER, N. **Studies in spectrum analysis**. Whitefish: Kessinger Publishing, 2003. 288 p.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. de. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319 p.
- MOLTEZEN, E. K.; KLABUNDE, K. J.; SENNING, A. Carbon monosulfide: a review. **Chemical Reviews**, v. 88, p. 391-406, 1988.
- MOORE, G. L. **Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. New York: Elsevier, 1989. 340 p.
- NECEMER, M.; KUMP, P.; RAJCEVIC, R.; BUDIC, M.; PONIKVAR, M. Determination of sulfur and chlorine in fodder by X-ray fluorescence spectral analysis and comparison with other analytical methods. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, p. 1367-1373, 2003.
- O'HAVER, T. C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects. **Analyst**, v. 109, p. 211-217, 1984.
- RANKINE, B. C.; POCOCK, K. F. Alkalimetric determination of sulphur dioxide in wine. **Australian Wine Brew Spirit Review**, v. 88, p. 40-44, 1970.
- RAPOSO JUNIOR, J. L.; OLIVEIRA, S. R.; NÓBREGA, J. A.; GOMES NETO, J. A. Internal standardization and least-squares background correction in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry to eliminate interferences on determination of Pb in phosphoric acid. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, p. 992-995, 2008.

- RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY, C. P. Jr.; JONES, B. T. Advances with tungsten coil atomizers: continuum source atomic absorption and emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, p. 589-598, 2005.
- SCHUETZ, M.; MURPHY, J.; FIELDS, R. E.; HARNLY, J. M. Continuum source atomic absorption spectrometry using a two dimensional charge-coupled device. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 1895-1912, 2000.
- SNEDDON, J.; FARAH, B. D.; FARAH, K. S. Multielement atomic absorption spectrometry: a historical perspective. **Microchemical Journal**, v. 48, p. 318-325, 1993.
- THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. New York: CRC Press, 2008. 376 p.
- VAHL, J. M.; CONVERSER, J. E. Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine: collaborative study. **Journal of Official Analytical Chemists**, v. 63, p. 194-198, 1980.
- VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; CLASSEN, A.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 131-140, 2004.
- VAN DALEN, G. Determination of the phosphorus and sulfur content in edible oils and fats by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 27, p. 26-30, 1998.
- VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712 p.
- YANG, C. H.; JIANG, S. J. Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, p. 1389-1394, 2004.
- YU, L. L.; KELLY, W. R.; FASSETT, J. D.; VOCKE, R. D. Determination of sulphur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 140-145, 2001.
- WELZ, B. High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 69-71, 2005.

---

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3 rd ed. Weinheim: VCH, 1999. 941 p.

WELZ, B.; VALE, M. G. R. Spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in environmental materials using electrothermal atomization and vaporization techniques – a case study. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry**, v. 57, p. 1821-1834, 2002.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – what can we expect? **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 220-229, 2003.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High resolution continuum-source AAS – the better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: VCH, 2005. 294 p.

WELZ, B.; LEPRI, F. G.; ARAUJO, R. G.; FERREIRA, S. L.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M.; BECKER-ROSS, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, p. 137-148, 2009.

WILTSCHE, H.; PRATTES, K.; ZISCHKA, M.; KNAPP, G. Estimation of boron isotopes ratios using high resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry**, v. 64, p. 341-346, 2009.