

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POTENCIAIS APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE NÃO METAIS EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS,  
BIOCOMBUSTÍVEIS E ÓLEOS LUBRIFICANTES**

Tese de Doutorado

**Leandro Kolling**

Porto Alegre, 21 de setembro de 2022

---

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Leandro Kolling**

**POTENCIAIS APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE NÃO METAIS EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS,  
BIOCOMBUSTÍVEIS E ÓLEOS LUBRIFICANTES**

Tese apresentada como requisito parcial  
para obtenção do grau de Doutor em Química

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Márcia Messias da Silva  
Orientadora

Porto Alegre, 21 de setembro de 2022

---

---

CIP - Catalogação na Publicação

Kolling, Leandro  
POTENCIAIS APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE NÃO METAIS EM COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS,  
BIOCOMBUSTÍVEIS E ÓLEOS LUBRIFICANTES / Leandro  
Kolling. -- 2022.  
58 f.  
Orientadora: Márcia Messias da Silva.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Não metais. 2. Enxofre. 3. Fósforo. 4. Cloro. 5.  
Moléculas Diatômicas. I. Silva, Márcia Messias da,  
orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

---

---

*“... the belief that there is only one truth and that oneself is in possession of it seems to me the deepest root of all the evil that is in the world”.*

*Max Born*

---

---

*À minha mãe Elisiane, ao meu pai Valdir  
e às minhas irmãs Fernanda e Isabela,  
por todo o apoio e incentivo,  
Dedico.*

---

---

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Elisiane e Valdir, e às minhas irmãs, Fernanda e Isabela por todo apoio, incentivo e carinho durante todos esses anos.

À Professora Dra. Márcia Messias da Silva pelo apoio, orientação e por disponibilizar os meios necessários para que este trabalho fosse concluído.

À Professora Dra. Morgana Bazzan Dessuy pela atenção e por ter contribuído para o desenvolvimento deste estudo.

À Professora Dra. Maria Goreti, por estar sempre atenta as necessidades do grupo e por disponibilizar os meios necessários para realização deste trabalho.

Ao Dr. Flávio (“Xicó”) Nakadi pela sua imprescindível ajuda e inestimáveis conselhos, os quais foram de suma importância na condução deste trabalho.

Aos técnicos do Instituto de Química da UFRGS, por toda a ajuda e atenção quanto a obtenção de reagentes, manuseio de equipamento, treinamento e afins.

Aos Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS e à CAPES, pela bolsa concedida.

E, finalmente, aos meus amigos que fizeram parte do Grupo de Análise de Traços da UFRGS: Adenilde, Alexandre, Aline, Álvaro, Ariane, Carla, Clarice, Cristian, Leandro (Léo), Mariana Potes, Mariana Pozzati, Natália, Wiliam e todos os demais por me receberem e me ajudarem.

**Muito Obrigado!**

---

---

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
	<b>2.1. COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO E BIOCMBUSTÍVEIS .....</b>	<b>7</b>
	<b>2.2. ÓLEO LUBRIFICANTE: DEFINIÇÕES E LEGISLAÇÃO .....</b>	<b>9</b>
	<b>2.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA .....</b>	<b>10</b>
	2.3.1. <i>Configurações Instrumentais.....</i>	<i>10</i>
	2.3.2. <i>Comparação entre espectrometria de absorção atômica e molecular .....</i>	<i>13</i>
	<b>2.4. O ESTADO DA ARTE DA DETERMINAÇÃO DE NÃO METAIS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO E BIOCMBUSTÍVEIS .....</b>	<b>15</b>
<b>3.</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>18</b>
	<b>3.1. INSTRUMENTAL.....</b>	<b>18</b>
	<b>3.2. REAGENTES, AMOSTRAS E MATERIAIS CERTIFICADOS .....</b>	<b>20</b>
	<b>3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>23</b>
	3.3.1. <i>Procedimentos experimentais i: Determinação de enxofre total em gasolina automotiva .....</i>	<i>23</i>
	3.3.2. <i>Procedimento experimental II: Determinação de cloreto em etanol combustível. .....</i>	<i>25</i>
	3.3.3. <i>Procedimento experimental III: Determinação de fósforo total em óleo lubrificante.....</i>	<i>25</i>
	<b>3.4. MÉTODOS DE REFERÊNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS .....</b>	<b>26</b>
	<b>3.5. PROCEDIMENTO PARA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....</b>	<b>27</b>
	<b>3.6. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL PARA O CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE MÉRITOS. 27</b>	
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
	<b>PARTE 4.1: DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM GASOLINA AUTOMOTIVA .....</b>	<b>29</b>
	4.1.1. <i>Escolha da molécula-alvo e seleção do comprimento de onda .....</i>	<i>29</i>
	4.1.2. <i>Modificador químico: otimização uni- e multivariada.....</i>	<i>30</i>
	4.1.3. <i>Otimização do programa de temperatura.....</i>	<i>36</i>
	4.1.4. <i>Avaliação de interferência espectral .....</i>	<i>38</i>
	4.1.5. <i>Estudos de possíveis interferências químicas .....</i>	<i>41</i>
	4.1.6. <i>Estudos de efeito cromatográfico e otimização do volume de amostra líquida</i>	<i>43</i>

---

---

4.1.7. Estudo de massa de papel-filtro impregnado com amostra.....	45
4.1.8. Avaliação do método de calibração com diferentes fontes de enxofre e parâmetro de mérito .....	46
4.1.9. Avaliação da exatidão do método.....	47
4.1.10. Determinação de enxofre total em amostras reais de gasolina.....	49
4.1.11. Estudos de pré-concentração do analito no papel-filtro .....	50
<b>PARTE 4.2: DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM ETANOL COMBUSTÍVEL.....</b>	<b>52</b>
4.2.1. Escolha da molécula-alvo e seleção do comprimento de onda .....	52
4.2.2. Estudo de reagente formador .....	53
4.2.3. Estudo de modificadores permanentes .....	55
4.2.4. Otimização do programa de temperatura.....	56
4.2.5. Estudo de potenciais interferentes químicos.....	59
4.2.6. Parâmetros de mérito .....	61
4.2.7. Avaliação da exatidão .....	62
4.2.8. Determinação de cloreto em amostras reais de etanol combustível .....	64
<b>PARTE 4.3: DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO .....</b>	<b>66</b>
4.3.1. Seleção do comprimento de onda .....	66
4.3.2. Otimização do modificador químico.....	67
4.3.3. Otimização do programa de temperatura.....	69
4.3.4. Estudo de massa de amostra.....	73
4.3.5. Parâmetros de mérito .....	74
4.3.6. Avaliação da exatidão e análise de amostras reais de óleo lubrificante.....	75
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>LXXXVI</b>
<b>7.1. ANEXO I: PRODUÇÃO CIENTÍFICA (DOUTORADO).....</b>	<b>LXXXVI</b>
7.1.1. Apresentações orais em congressos.....	lxxxvi
7.1.2. Resumos publicados em anais de congresso .....	lxxxvi
7.1.3. Artigos completos publicados em periódico .....	lxxxvii
<b>7.2. ANEXO II: RESULTADOS COMPLEMENTARES .....</b>	<b>LXXXIX</b>
7.2.1. Determinação de enxofre total em gasolina via molécula CS.....	lxxxix
7.2.2. Determinação de cloreto em etanol combustível via moléculas CaCl e MgCl.....	xcv

---

---

## ÍNDICE DE ABREVIACÕES

---

<b>AA</b>	Ácido Ascórbico
<b>AAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica ( <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>Aint</b>	Absorvância Integrada
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>CMM</b>	Modificador químico depositado junto com a amostra sobre o papel-filtro na fôrma de PTFE ( <i>Chemical Modifier on the Mold</i> )
<b>CMP</b>	Modificador químico depositado sobre o papel-filtro impregnado com a amostra na plataforma de grafite ( <i>Chemical Modifier on the Platform</i> )
<b>CRM</b>	Material de Referência Certificado ( <i>Certified Reference Material</i> )
<b>DEMON</b>	Monocromador Duplo Prisma-Echelle (Double Echelle Monochromator)
<b>DMS</b>	Amostragem por deposição em papel-filtro ( <i>Dried Matrix Spot sampling</i> )
<b>ED-XRF</b>	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia ( <i>Energy Dispersive-X Ray Fluorescence</i> )
<b>F AAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama ( <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>GF AAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite ( <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>HR-CS MAS</b>	Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução com Fonte Contínua ( <i>High Resolution - Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry</i> )
<b>IBC-m</b>	Algoritmo de correção iterativa da linha de base para moléculas (Interactive Baseline Correction for Molecules).
<b>ICP-OES</b>	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado ( <i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry</i> )
<b>ICP-MS</b>	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado ( <i>Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i> )
<b>LOD</b>	Limite de Detecção
<b>LOQ</b>	Limite de Quantificação
<b>LSBC</b>	Algoritmo de Correção de Fundo por Mínimos Quadrados ( <i>Least-Squares Background Correction</i> )
<b>m<sub>o</sub></b>	Massa Característica
<b>MAS</b>	Espectrometria de Absorção Molecular ( <i>Molecular Absorption Spectrometry</i> )
<b>MP</b>	Modificador Químico Permanente
<b>MQ</b>	Modificador Químico
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de determinação
<b>UVF</b>	Espectrometria de Fluorescência por Radiação Ultravioleta ( <i>Ultraviolet Fluorescence</i> )
<b>WD-XRF</b>	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda ( <i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i> )

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Configuração instrumental típica de um HR-CS AAS equipado com o monocromador duplo (DEMON). 1. Lâmpada de arco curto de xenônio; 2. Espelhos elípticos; 3. Atomizador de forno de grafite; 4. Atomizador de chama; 5. Fendas de entrada; 6. Espelhos parabólicos; 7. Prismas; 8. Espelhos dobráveis e fenda intermediária; 9. Grades de difração (rede *echelle*); e 10. Detector CCD. (Fonte: adaptado de Welz e Sperling<sup>69</sup>) \_\_\_\_\_ 11
- Figura 2.** Sinais de absorção atômica obtidos via (a) AAS convencional e (b) HR-CS AAS. O gráfico em (a) é um espectro de absorção atômica resolvido no tempo e em (b) é um espectro de absorção atômica resolvido no tempo no comprimento de onda (Fonte: adaptado de Kolling *et al.*<sup>39,70</sup>) \_\_\_\_\_ 12
- Figura 3.** Demonstração da correção de fundo estruturado pelo algoritmo de mínimos quadrados (LSBC) na determinação de As em urina humana. Espectros resolvidos no tempo e no comprimento de onda da amostra (a) sem correção e (b) após subtração do espectro de referência obtido pela mistura de NaCl e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. (Fonte: adaptado de Welz *et al.*<sup>12</sup>) \_\_\_\_\_ 12
- Figura 4.** Preenchimento dos estados energéticos vibracionais (representados por  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ ) e rotacionais (representados por  $J_1, J_2, J_3, \dots, J_n$ ) do primeiro nível eletrônico excitado (estado A, com energia  $E_1$ ) por elétrons do estado eletrônico fundamental (estado X, com energia  $E_0$ ) devido a transição rovibrônica da molécula diatômica genérica M-X provocada por uma fonte de radiação externa emitindo energia luminosa ( $E_1 - E_0 = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Plank e  $\nu$  é a frequência de oscilação do fóton). A molécula diatômica, quando no estado excitado, é representada com asteriscos como M\*-X\*. (Fonte: O Autor). \_\_\_\_\_ 13
- Figura 5.** Espectros de absorção (a) atômica e (b) molecular para o átomo de P e a molécula PO, respectivamente. (Fonte: O Autor). \_\_\_\_\_ 14
- Figura 6.** Etapa para o preparo de amostra pelo método *Dried Matrix Spot* (DMS). (a) Amostra e solução de Pd/Mg pipetadas sobre o disco de papel-filtro de 20 mm; (b) Remoção da fase líquida mediante aquecimento brando a 40 °C sobre chapa de aquecimento; (c) disco de 1,5 mm impregnado com amostra (procedimento A); (d) disco de 20 mm impregnado com amostra posteriormente pulverizado (procedimento B); (e, f) introdução do papel-filtro impregnado com amostra. \_\_\_\_\_ 24
- Figura 7.** Espectro de absorção da molécula diatômica CS em função do tempo e do comprimento de onda, utilizando as condições otimizadas reportadas na seção experimental. (200 ng de S – Pd/Mg: 20/12 µg). \_\_\_\_\_ 29
- Figura 8.** Avaliação da massa de modificador químico adicionado sobre a amostra na plataforma de grafite (CMP): (a) soluções-padrão líquidas e (b) papel-filtro impregnado com amostra (análise de sólidos). [▲] solução aquosa de cisteína (200 ng S), [△] solução de enxofre elementar em xileno (200 ng S), [□] papel-filtro impregnado com solução de cisteína (20 mg kg<sup>-1</sup> S – procedimento B), [○] papel-filtro impregnado com amostra G1 (procedimento B), [★] papel-filtro impregnado com CRM 2724b diluído com amostra G1 (procedimento B). As condições empregadas estão destacadas nos gráficos. Para as amostras sólidas (papel-filtro impregnado), o sinal analítico foi normalizado para uma massa de amostra de 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 1100 °C, Temperatura de vaporização: 2400 °C. \_31
-

---

**Figura 9.** Avaliação da massa de modificador químico adicionado junto à amostra na fôrma de PTFE (CMM). [○] papel-filtro impregnado com amostra G1 (procedimento B), [□] papel-filtro impregnado com solução de cisteína (20 mg kg<sup>-1</sup> S – procedimento B), [★] papel-filtro impregnado com CRM 2724b (procedimento B). Foi adicionada mais uma massa de 20/12 µg de Pd/Mg sobre as amostras sólidas na plataforma de grafite. As condições empregadas estão destacadas nos gráficos. Para as amostras sólidas (papel-filtro impregnado), o sinal analítico foi normalizado para uma massa de amostra de 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 1000 °C, Temperatura de vaporização: 2400 °C. \_\_\_33

**Figura 10.** Gráfico de contorno da otimização do modificador químico para a estabilização do analito no papel-filtro (CMM: modificador químico na fôrma de PTFE junto à amostra) e na plataforma (CMP: modificador químico na plataforma sobre o papel-filtro impregnado com a amostra e pulverizado) usando a matriz de Doehlert (papel-filtro impregnado com a amostra G1 – procedimento B). Os valores otimizados estão marcados no gráfico como: (a) otimização univariada – CMP: 20/12 µg Pd/Mg; CMM: 800/480 µg Pd/Mg; e (b) otimização multivariada – CMP: 21/13 µg Pd/Mg; CMM: 654/392 µg Pd/Mg. Resultados desconsiderando a interação cruzada (CMPxCMM). Valores codificados nos eixos esquerdo e inferior; valores decodificados nos eixos direito e superior. \_\_\_35

**Figura 11.** Diagramas de caixa para as respostas usando os valores otimizados de CMM e CMP por estudos multivariado (matriz Doehlert) e univariado. Diagramas gerados à partir das médias das  $A_{int}$  com dispersão representadas pelos limites das caixas (intervalo de confiança ao nível de 95 %) e pelas barras de erro (intervalo de predição ao nível de 95 %). Otimização univariada (CMM: 800/480 µg Pd/Mg e CMP: 20/12 µg Pd/Mg); Otimização multivariada (CMM: CMM: 654/392 µg Pd/Mg e CMP: CMP: 21/13 µg Pd/Mg). \_\_\_\_\_36

**Figura 12.** Otimização do programa de temperatura do forno de grafite. (a,b) temperatura de pirólise e (c,d) temperatura de vaporização. [▲] solução aquosa de cisteína (200 ng S); [△] solução de enxofre elementar em xileno (200 ng S); [□] Solução de cisteína (20 mg kg<sup>-1</sup> S) impregnada no papel-filtro (procedimento B); [■] Amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A); [○] Amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento B); e [★] Amostra de CRM NIST 2724b impregnada no papel-filtro (procedimento B). As temperaturas otimizadas estão destacadas nos gráficos. Modificador químico: 20/12 µg Pd/Mg (na plataforma de grafite), 800/480 µg Pd/Mg (na fôrma de PTFE). Para as amostras sólidas, os sinais analíticos foram normalizados para uma massa de 1,0 mg. \_\_\_\_\_37

**Figura 13.** Perfis de pico dos sinais analíticos para a molécula CS usando o programa de temperatura otimizado. Linha sólida: solução aquosa de cisteína (200 ng S); Linha pontilhada: Papel-filtro impregnado com a amostra G1 (procedimento B); Linha tracejada: Papel-filtro impregnado com a amostra de CRM 2724b. Temperatura de pirólise: 1100 °C; Temperatura de vaporização: 2400 °C Modificador químico: 20/12 µg Pd/Mg (na plataforma de grafite), 800/480 µg Pd/Mg (na fôrma de PTFE). \_\_\_\_\_38

**Figura 14.** Interferências espectrais provocadas pelas moléculas diatômicas MgF (a, b) e MgCl (c, d) sobre o sinal da molécula CS, utilizando as condições otimizadas reportadas na seção experimental. \_\_\_39

---

---

**Figura 15.** Interferência espectral sobre o sinal analítico da molécula CS causado pela molécula diatômica MgF. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda da: (a) amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A), (b) molécula diatômica MgF gerada pela solução de  $1 \text{ g L}^{-1}$  NaF ( $10 \text{ } \mu\text{L}$ ) na presença de solução de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , (c) amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A) após a supressão do espectro da molécula MgF (correção pelo algoritmo LSBC), (d) solução aquosa de cisteína ( $200 \text{ ng}$ ). Os comprimentos de onda monitorados estão destacados no gráfico. Modificador químico: Pd/Mg em propan-1-ol (o sinal da molécula MgCl foi previamente suprimido por LSBC). \_\_\_\_\_ 41

**Figura 16.** Avaliação de potenciais fontes de supressão para a formação da molécula CS provocadas por elementos (do grupo 14 da tabela periódica) formadores de moléculas diatômicas com o analito. Si [■], Ge [○], Sn [▼] e Pb [◇]. Temperatura de pirólise:  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Temperatura de vaporização:  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Modificador químico:  $20/12 \text{ } \mu\text{g}$  Pd/Mg. \_\_\_\_\_ 42

**Figura 17.** Perfil de distribuição do analito sobre o papel-filtro para diferentes volumes de amostra: (a)  $100 \text{ } \mu\text{L}$ , (b)  $200 \text{ } \mu\text{L}$ , (c)  $300 \text{ } \mu\text{L}$  e (d)  $400 \text{ } \mu\text{L}$  de amostra G1. Modificador químico:  $20/12 \text{ } \mu\text{g}$  Pd/Mg na plataforma e  $800/480 \text{ } \mu\text{g}$  Pd/Mg na forma de PTFE. (Diâmetro do papel-filtro impregnado com amostra:  $20 \text{ mm}$ ). \_\_\_\_\_ 44

**Figura 18.** Avaliação do volume de amostra de gasolina automotiva depositado e seco sobre o papel-filtro. Amostra G1 foi impregnada no papel-filtro e dois procedimentos de amostragem foram estudados: [■] disco de  $1,5 \text{ mm}$  de papel-filtro impregnado com a amostra (procedimento A); e [○] disco de  $20 \text{ mm}$  impregnado com a amostra e pulverizado (procedimento B). O sinal analítico foi normalizado para uma massa de  $1,0 \text{ mg}$  de amostra sólida. \_\_\_\_\_ 44

**Figura 19.** Estudo de massa de papel-filtro impregnado com amostra (Procedimento B) a ser introduzida na instrumentação. [□] Papel-filtro impregnado com solução aquosa de cisteína  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  S ( $R^2$ :  $0,9996$ ); [○] Papel-filtro impregnado com amostra G1 ( $R^2$ :  $0,9948$ ); [\*] Papel-filtro impregnado com amostra G5 ( $R^2$ :  $0,9960$ ); e [★] Papel-filtro impregnado com amostra CRM NIST 2724b ( $R^2$ :  $0,9956$ ). Neste estudo foi empregado o procedimento B para todas as amostras. \_\_\_\_\_ 46

**Figura 20.** Determinação do fator de pré-concentração do analito (calculado usando as 6 amostras impregnadas no papel-filtro – do G1 ao G6). O primeiro ponto da curva correspondeu ao branco do papel-filtro pulverizado e impregnado apenas com a solução de Pd/Mg (procedimento B). \_\_\_\_\_ 50

**Figura 21.** Espectros resolvidos no tempo das moléculas diatômicas CaCl e MgCl utilizando as condições otimizadas reportadas na seção experimental. Massa de reagente formador:  $90 \text{ } \mu\text{g}$  Ca e  $60 \text{ } \mu\text{g}$  Mg 53

**Figura 22.** Estudo de massa de reagente formador para a determinação de cloreto em amostras de etanol combustível avaliando as moléculas-alvo: (a) CaCl e (b) MgCl. [●] Solução-padrão etanólica de LiCl ( $40 \text{ ng Cl}^-$ ), [□] amostra E1, [▲] solução aquosa de NaCl ( $20 \text{ ng Cl}^-$ ). As massas escolhidas de reagente formador estão destacadas no gráfico. Programa de aquecimento reportado na Tabela 1 (seção experimental). Fonte de Ca: solução aquosa de  $\text{CaCO}_3$ ; Fonte de Mg: solução etanólica de  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . \_\_\_\_\_ 54

**Figura 23.** Estudo de modificadores químicos permanentes para a avaliação das moléculas CaCl (a, b) e MgCl (c, d) como moléculas-alvos. Esse estudo foi realizado usando uma solução-padrão de LiCl (a, \_\_\_\_\_

---

- 
- c) correspondendo a 0,10  $\mu\text{g}$  de  $\text{Cl}^-$  e a amostra E1 (b, d). Massa de Ca: 90  $\mu\text{g}$ . Massa de Mg: 60  $\mu\text{g}$ . \_\_\_\_\_ 55
- Figura 24.** Otimização do programa de temperatura para a determinação de cloreto via  $\text{CaCl}_2$ . [●] Solução-padrão etanólica de  $\text{LiCl}$  (40 ng  $\text{Cl}^-$ ), [□] amostra E1, [▲] solução aquosa de  $\text{NaCl}$  (20 ng  $\text{Cl}^-$ ). Massa de Ca: 90  $\mu\text{g}$ . Massa de Mg: 60  $\mu\text{g}$ . As condições escolhidas estão destacadas no gráfico. \_\_\_\_\_ 57
- Figura 25.** Otimização do programa de temperatura para a determinação de cloreto via  $\text{MgCl}_2$ . [●] Solução-padrão etanólica de  $\text{LiCl}$  (40 ng  $\text{Cl}^-$ ), [□] amostra E1, [▲] solução aquosa de  $\text{NaCl}$  (20 ng  $\text{Cl}^-$ ). Massa de Ca: 90  $\mu\text{g}$ . Massa de Mg: 60  $\mu\text{g}$ . As condições escolhidas estão destacadas no gráfico. \_\_\_\_\_ 58
- Figura 26.** Estudo multivariado de potenciais interferentes na determinação de cloreto via molécula  $\text{CaCl}_2$ . O comportamento da resposta analítica em função da razão molar elemento:analito foi feita com base no modelo de regressão estabelecido pelo planejamento Box-Behnken. Os seguintes elementos químicos foram avaliados: Al [□], Ga [●], In [○] e Sr [■]. Massa de Ca: 90  $\mu\text{g}$ . \_\_\_\_\_ 60
- Figura 27.** Estudo multivariado de potenciais interferentes na determinação de cloreto via molécula  $\text{MgCl}_2$ . O comportamento da resposta analítica em função da razão molar elemento:analito foi feita com base no modelo de regressão estabelecido pelo planejamento Box-Behnken para soluções-padrão de  $\text{LiCl}$  (0,05  $\mu\text{g}$  de cloreto). Os seguintes elementos químicos foram avaliados: Al [□], Ga [●], In [○] e Sr [■]. Massa de Mg: 60  $\mu\text{g}$ . \_\_\_\_\_ 61
- Figura 28.** Recuperações obtidas via  $\text{CaCl}_2$  para as amostras fortificadas de etanol combustível em quatro níveis de concentração. No gráfico são destacadas as faixas de recuperação (entre 80 % e 110 %) sugeridas pelo INMENTRO no intervalo avaliado de concentração do analito.<sup>126</sup> Para essa avaliação, foi usada a calibração com solução de  $\text{LiCl}$ . \_\_\_\_\_ 63
- Figura 29.** Recuperações obtidas via  $\text{MgCl}_2$  para as amostras fortificadas de etanol combustível em quatro níveis de concentração. No gráfico são destacadas as faixas de recuperação (entre 80 % e 110 %) sugeridas pelo INMENTRO no intervalo avaliado de concentração do analito.<sup>126</sup> Para essa avaliação, foi usada a calibração com solução de  $\text{LiCl}$ . \_\_\_\_\_ 63
- Figura 30.** Perfil espectral da molécula PO resolvido no tempo empregando as condições otimizadas. Massa de P: 1,6  $\mu\text{g}$ . Massa de Mg: 100  $\mu\text{g}$ ; T-piro.: 1100 °C; T-vap.: 2200 °C. \_\_\_\_\_ 66
- Figura 31.** Estudo de otimização da massa de modificador químico para a determinação de P pela via atômica. (a) Otimização da massa de Pd e (b) otimização da massa de ácido ascórbico (AA). As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,0  $\mu\text{g}$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições iniciais: 200  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico (na otimização da massa de Pd); 20  $\mu\text{g}$  de Pd (na otimização da massa de ácido ascórbico); T-piro.: 1100 °C; T-atom.: 2650 °C. \_\_\_\_\_ 68
- Figura 32.** Estudo de otimização da massa de modificador químico para a determinação de P pela via molecular. As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2,0  $\mu\text{g}$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições iniciais: T-piro.: 1100 °C; T-vap.: 2200 °C. \_\_\_\_\_ 69
-

- 
- Figura 33.** Estudo do programa de aquecimento para a determinação de P via molécula PO. As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2,0  $\mu\text{g}$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições experimentais iniciais: T-vap: 2300 °C (estudo da T-piro) e T-piro.: 1100 °C (para o estudo da T-vap.), massa de Mg: 100  $\mu\text{g}$ . \_\_\_\_\_ 70
- Figura 34.** Estudo do programa de aquecimento para a determinação de P via AAS. As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,0  $\mu\text{g}$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições experimentais iniciais: T-atom.: 2650 °C (estudo da T-piro) e T-piro.: 1100 °C (para o estudo da T-atom.); massa de Pd: 20  $\mu\text{g}$ ; massa de ácido ascórbico: 200  $\mu\text{g}$ . 71
- Figura 35.** Perfil do sinal analítico da molécula PO para a solução-padrão (2,0  $\mu\text{g}$  de P –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – representada pela linha sólida) e para a amostra OL1 (representada pela linha tracejada). Foram usadas as condições. T-piro.: 1100 °C; T-vap.: 2200 °C. Massa de Mg: 100  $\mu\text{g}$ . Massa de amostra 2,5 mg. \_\_\_\_\_ 72
- Figura 36.** Perfil do sinal de absorvância em função do tempo para a determinação de P pela via atômica, avaliando a solução-padrão (1,0  $\mu\text{g}$  de P –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – representada pela linha tracejada) e a amostra OL1 (representada pela linha sólida). Foram usadas as condições. T-piro.: 1100 °C; T-atom.: 2650 °C. Massa de Pd: 20  $\mu\text{g}$ ; Massa de ácido ascórbico: 200  $\mu\text{g}$ . \_\_\_\_\_ 72
- Figura 37.** Estudo de massa de amostras de óleo lubrificante para a determinação de P (○) via AAS com  $R^2$  igual a 0,998 e (■) via MAS com  $R^2$  igual a 0,994. Foram usadas as condições experimentais otimizadas. \_\_\_\_\_ 73
-

---

## ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1.** Programas de temperatura empregados para a determinação de enxofre, cloreto e fósforo por HR-CS GF AAS/MAS via atômica ou via moléculas diatômicas CS, CaCl ou MgCl e PO. \_\_\_\_ 19
- Tabela 2.** Alguns parâmetros termodinâmicos dos monossulfetos do grupo 14 da tabela periódica.<sup>113</sup> \_\_ 43
- Tabela 3.** Parâmetros de mérito do método comparando sete diferentes fontes de enxofre para a determinação deste analito em gasolina automotiva por HR-CS GF MAS via molécula diatômica CS pelo método DMS. \_\_\_\_\_ 47
- Tabela 4.** Concentração total de S (em mg kg<sup>-1</sup>) nos materiais de referência certificados de óleo diesel usados para a avaliação da exatidão do método proposto (Procedimento B: amostra sólida pulverizada). Todos os valores são expressos como média ± intervalo de confiança ao nível de 95 % para 15 medidas (n=3, cinco replicatas para cada amostra). Valor de t crítico: 2,14 \_\_\_\_\_ 48
- Tabela 5.** Resultados do teste de recuperação em dois níveis de concentração para a determinação de S em gasolina automotiva por HR-CS GF MAS usando o método DMS (Procedimento B: amostra sólida pulverizada). Todos os valores são expressos como média ± desvio padrão para 15 medidas (n=3, cinco replicatas cada – calibração externa usando solução aquosa de cisteína) \_\_\_\_\_ 49
- Tabela 6.** Concentração de S total (em mg kg<sup>-1</sup>) em seis amostras reais de gasolina automotiva por HR-CS GF MAS usando o método DMS comparando os procedimentos A e B. Valores expressos como média ± desvio-padrão para 15 medidas (n=3, 5 replicatas cada). Calibração externa usando solução de cisteína. Valores t apresentados em parênteses – valor de t crítico: 2,02. \_\_\_\_\_ 49
- Tabela 7.** Parâmetros de mérito para diferentes fontes de cloreto usadas na determinação deste analito em amostras de etanol combustível por HR-CS GF MAS via moléculas diatômicas CaCl e MgCl. \_\_ 61
- Tabela 8.** Determinação de cloreto (em mg/kg) em amostras reais de etanol combustível. Resultados expressos como média ± desvio-padrão. Valores de t calculado entre parênteses (t-crit.: 4,30) \_\_\_\_ 64
- Tabela 9.** Parâmetros de mérito para a determinação de P por HR-CS GF AAS/MAS comparando duas fontes do analito \_\_\_\_\_ 74
- Tabela 10.** Concentração de P (mostrada como % em massa) nas cinco amostras de óleo lubrificante analisadas (de OL1 até OL5) avaliando as vias atômica (AAS) e molecular (MAS) pela molécula PO. \_\_\_\_\_ 76
-

---

## RESUMO

Neste trabalho foram investigadas potenciais aplicações da espectrometria de absorção atômica ou molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF AAS/MAS) para a determinação de não metais (S, Cl e P) em amostras de combustíveis, biocombustíveis e óleos lubrificantes. O primeiro método desenvolvido foi baseado no procedimento *Dried Matrix Spot* (DMS) e direcionado para a determinação de enxofre em gasolina automotiva via molécula diatômica CS. Todas as curvas de calibração construídas tiveram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,995 e uma faixa linear entre 2 e 150 mg kg<sup>-1</sup> de S. O procedimento B (moagem do substrato) foi escolhido em virtude das melhores precisões. Concentrações de S entre 20 e 46 mg kg<sup>-1</sup> foram encontradas nas seis amostras de gasolina analisadas, estando concordante com os resultados obtidos usando o método de referência ASTM D5453. Interferências espectrais causadas pelas moléculas MgF e MgCl foram observadas durante as análises e, posteriormente, corrigidas. O segundo método foi desenvolvido para a determinação de cloreto em etanol combustível. Para isso, foram estudadas as moléculas CaCl e MgCl. O método consistiu na introdução direta das amostras líquidas, juntamente com uma solução do reagente formador (Ca ou Mg). Nas otimizações foram avaliadas a natureza e a quantidade de reagentes formadores em diferentes meios e o comprimento de onda de trabalho. Todas as curvas obtidas tiveram  $R^2$  superior a 0,991 e uma faixa linear entre 0,5 e 7,3 mg kg<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>. Para as sete amostras reais analisadas, as concentrações de cloreto encontradas foram estatisticamente iguais as obtidas usando o método de referência NBR 10985 (modificado), estando no intervalo de 0,6 e 2,0 mg kg<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> (tanto para CaCl quanto para MgCl). Para a determinação de fósforo total em óleo lubrificante, foram avaliadas duas abordagens: atômica e molecular (via molécula PO). O procedimento consistiu na pesagem das amostras na plataforma de grafite, seguida da adição do modificador químico (solução de acetato de magnésio). Todas as curvas de calibração obtidas apresentaram sensibilidades equivalentes com  $R^2$  maior que 0,997 e faixa linear entre 97 e 1067 mg kg<sup>-1</sup> P. Para as cinco amostras reais, as concentrações de P ficaram entre 490 e 690 mg kg<sup>-1</sup>. Esses valores foram concordantes com os resultados obtidos pelo método de referência ASTM D1091. Ambas as abordagens (atômica e molecular) apresentaram resultados satisfatórios. Assim, foi possível demonstrar que a HR-CS GF AAS/MAS foi uma técnica adequada para a quantificação de não metais nas amostras avaliadas.

*Palavras-chave: Não metais, Enxofre, Fósforo, Cloro, Moléculas Diatômicas.*

---

---

## ABSTRACT

In this work, potential applications of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry in graphite furnace (HR-CS GF AAS/MAS) were investigated for the determination of nonmetals (S, Cl and P) in fossil fuel, biofuel and lubricating oil samples. The first proposed method was based on the Dried Matrix Spot (DMS) sampling and used for the total sulfur determination in automotive gasoline samples via CS diatomic molecule. All the calibration curves were statistically parallels with equivalent sensitivities and  $R^2$  greater than 0.995. The linear working range was between 2 and 150  $\text{mg kg}^{-1}$  S. The procedure B (sample grinding) showed better precision and was used throughout this work. By using the proposed method, sulfur concentrations from 20 to 46  $\text{mg kg}^{-1}$  were found in six gasoline samples. These results were in accordance with the ones obtained by using the reference method ASTM D5453. Spectral interference caused by MgF and MgCl diatomic molecules were observed and corrected. The second method was developed for chloride determination in ethanol fuel samples. For this purpose, CaCl and MgCl diatomic molecules were evaluated. In this method, the samples were pipetted directly onto the graphite platform (without sample pre-treatment) along with the forming reagent (Ca or Mg). The nature and amount of forming reagent, and the working wavelengths were evaluated. All the obtained curves showed equivalent sensitivities and  $R^2$  greater than 0.997. The linear working range was from 0.5 to 7.3  $\text{mg kg}^{-1}$  Cl. For seven analysed ethanol samples, chloride concentrations in the interval from 0.6 to 2.0  $\text{mg kg}^{-1}$  were in agreement to the results found by using the (modified) reference method NBR 10985. For the total phosphorus determination in lubricating oil samples, two approaches were evaluated: atomic and molecular absorption (via PO diatomic molecule). The procedure consisted of weighting the samples directly into the graphite platform, followed by the adding of the chemical modifier (magnesium acetate solution). All the obtained curves presented equivalent sensitivities with  $R^2$  greater than 0.997 and a linear range between 97 and 1067  $\text{mg kg}^{-1}$  P. For the five real samples, P concentrations were between 490 and 690  $\text{mg kg}^{-1}$  P. These values were in agreement with the results obtained using the reference method ASTM D1091. Both (atomic and molecular) approaches presented satisfactory results. Therefore, the HR-CS GF AAS/MAS was a suitable technique for the quantification of nonmetals in the evaluated samples.

*Keywords: Nonmetals, Sulfur, Phosphorus, Chlorine, Diatomic Molecules.*

---

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos químicos designados como não metais abrangem diferentes grupos (ou famílias) na tabela periódica,<sup>1</sup> o que permite inferir que seus compostos possuem propriedades físico-químicas das mais diversas, efetivamente, dificultando a sua determinação.<sup>2,3</sup> Tais elementos possuem altos valores de eletronegatividade ( $\chi$  de Pauling entre 2,2 a 4,0) e potenciais de ionização relativamente elevados (entre 10,4 e 17,4 eV).<sup>4,5</sup> No âmbito da espectrometria de absorção atômica (AAS) convencional, essas características são bastante problemáticas, pois condicionam a esses elementos linhas espectrais em comprimentos de onda mais curtos e inacessíveis na análise de rotina (abaixo de 190 nm).<sup>6,7</sup> Ademais, para que ocorra a atomização desse elementos, normalmente, são requeridas temperaturas muito acima das produzidas pela instrumentação atual (devido a processos de recombinação no atomizador), ou ainda, condições químicas propícias.<sup>3,6-8</sup>

Com o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), a técnica de AAS convencional foi revolucionada, uma vez que permitiu a caracterização, visualização e o monitoramento de espectros moleculares.<sup>6</sup> Com o monitoramento das linhas moleculares (com larguras similares às linhas atômicas), a determinação de não metais foi se tornando viável ao longo dos anos, culminando no desenvolvimento da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS). Esta técnica, por sua vez, fornecia uma melhor estabilidade da linha de base, resultando em melhores limites de detecção para esses elementos, diferente do que era observado quando eram utilizados fontes de linha e sistemas de baixa resolução.<sup>6,9,10</sup>

Como discutido por vários autores,<sup>7,9-12</sup> a determinação de não metais por HR-CS MAS requer a formação de moléculas diatômicas compostas em sua estrutura química pelo não metal de interesse. Para isso, um reagente conhecido como reagente formador é introduzido (em excesso) junto à amostra no vaporizador (forno de grafite ou chama). A presença desse reagente provoca a formação da referida molécula cuja absorvância é monitorada de acordo com a lei de Lambert-Beer, permitindo a quantificação do analito. Algumas exceções a essa condição são as moléculas PO e CS que, em altas temperaturas, são formadas sem a necessidade da adição do reagente formador.<sup>7,9,12</sup>

No escopo da análise elementar, a quantificação de não metais em amostras complexas (como combustíveis derivados de petróleo e biocombustíveis) ainda é muito

restrita, contudo, de elevada relevância visto que tal informação é essencial para atestar a qualidade dos produtos e para fins de controle de poluentes.<sup>7,13,14</sup>

Atualmente, questões ambientais relacionadas ao uso de combustíveis vem sendo debatidas, principalmente, devido à emissão excessiva de produtos gasosos na atmosfera, os quais, em sua maioria, são espécies químicas contendo não metais.<sup>15-17</sup> Assim, o conhecimento e controle da composição desses produtos, desde os constituintes minoritários até os constituintes traço e ultra-traço, tornaram-se obrigatórios para a mitigação do impacto gerado no meio ambiente.<sup>17</sup> Dentre esses constituintes, não metais como enxofre, fósforo e halogênios (presentes como diferentes espécies químicas) são os elementos de interesse,<sup>17-20</sup> visto que são os principais poluentes atmosféricos que, além de gerarem problemas ambientais (chuva ácida, degradação da camada de ozônio, etc.), contribuem para o agravamento de doenças respiratórias (como a bronquite), bem como, no desenvolvimento de alergias e doenças crônicas.<sup>21-23</sup> Contudo, o monitoramento desses elementos é uma tarefa recorrente e custosa,<sup>13</sup> exigindo o desenvolvimento de métodos analíticos mais eficientes e capazes de se adequar às novas legislações estabelecidas nos últimos anos pelos órgãos ambientais ao redor do mundo.<sup>2,16,21,24</sup>

Dentre os elementos não metálicos monitorados, enxofre é o que mais se destaca na análise de combustíveis.<sup>2,15,21,23</sup> Sabe-se que compostos de enxofre em combustíveis derivados de petróleo são indesejáveis, pois são responsáveis por vários problemas no armazenamento, processamento e transporte desses produtos.<sup>2,15</sup> Além disso, a presença de compostos sulfurados em combustíveis automotivos, por exemplo, pode estimular a ação corrosiva e envenenar o catalisador, afetando o sistema de exaustão do automóvel.<sup>21,23</sup> No meio ambiente, o SO<sub>x</sub> formado durante a queima de combustíveis fósseis e emitido para a atmosfera é responsável (junto ao, também gerado, NO<sub>x</sub>) pela formação da chuva ácida, deterioração da camada de ozônio e, também, pelo desenvolvimento de doenças respiratórias.<sup>21-23,25</sup>

No caso dos biocombustíveis, além de enxofre e fósforo, não metais na forma de íon (como o cloreto e o sulfato) são espécie de interesse, quando se refere ao controle de qualidade.<sup>19,26-29</sup> Mais especificamente, no caso do etanol combustível, a presença desses íons confere um caráter corrosivo a este produto. Consequentemente, isto favorece o desgaste das partes metálicas do sistema de exaustão veicular, diminuindo significativamente sua vida útil.<sup>26,28,29</sup>

Um dos principais entraves na análise de combustíveis é a introdução da amostra na instrumentação.<sup>30</sup> Foi observado que vários obstáculos envolvendo a análise direta de amostras de derivados de petróleo e biocombustíveis estão associados à pressão de vapor da amostra,<sup>30</sup> viscosidade, tensão superficial<sup>30,31</sup> e à imiscibilidade inerente desses produtos em água.<sup>30,32-34</sup>

O elevado teor orgânico presente na matriz dos combustíveis é, também, um problema visto que dificulta a introdução direta da amostra em técnicas que empregam atomizadores como a chama (AAS) e o plasma (ICP) uma vez que essa carga orgânica pode desestabilizar (ou ainda extinguir) esses sistemas, se as devidas precauções não forem tomadas.<sup>30,34</sup> Outro problema presente são as interferências físicas geradas pelas características da amostra de gasolina, as quais afetam a nebulização e transporte até o atomizador.<sup>30,33</sup>

Para contornar as dificuldades geradas pelas propriedades físico-químicas da gasolina na análise direta, diferentes tratamentos de amostras<sup>30,33</sup> foram propostos. Dentre eles, a adição de solvente orgânico à amostra (diluição em solvente) é o procedimento mais simples proposto, justamente por ser um método direto.<sup>30,35,36</sup> Contudo, o uso desse procedimento aumenta a carga orgânica da matriz da amostra e afeta a detectabilidade do método visto que ocorre a diluição do analito.<sup>30,36</sup> O uso da mineralização é outro tratamento de amostra proposto para combustíveis.<sup>30,33</sup> No entanto, métodos convencionais de mineralização como os métodos de combustão e dissolução ácida são morosos e incluem o risco de contaminação e perdas de analito; além de afetar a detectabilidade do método devido à inerente diluição do analito durante o procedimento.<sup>30,33</sup>

Outros tratamentos de amostras, como os que utilizam discos de papel-filtro como sorvente (substrato), vem apresentando várias vantagens na determinação elementar.<sup>27,37-39</sup> Esses procedimentos são atrativos, pois empregam substratos simples e de baixo custo para extração, armazenamento e transporte de analitos oriundos de diferentes amostras. Além disso, o uso de substratos, como o papel-filtro, permite a pré-concentração de diferentes analitos, melhorando a detectabilidade do método.<sup>27,39</sup>

Tendo isso em conta, o presente trabalho visou investigar e desenvolver métodos analíticos para a determinação de não metais (S, Cl e P) em amostras de combustíveis fósseis, biocombustíveis e óleos lubrificantes. Dentre as propostas, a primeira foi baseada no método *Dried Matrix Spot* (DMS),<sup>39</sup> visando a determinação de enxofre em amostras

de gasolina automotiva. A segunda proposta foi baseada na análise direta de amostra, tendo como foco a determinação de íons cloreto em etanol combustível, avaliando duas moléculas-alvo (CaCl e MgCl). A terceira proposta consistiu na determinação de fósforo total em óleo lubrificante por análise direta de amostra avaliando, como abordagens, a absorção atômica e a absorção molecular via molécula diatômica PO.

Considerando que as publicações que envolvem a determinação de não metais ainda são poucas e tendo em vista o crescente consumo dos referidos produtos,<sup>16,24,40</sup> o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para a determinação desses elementos (como os propostos neste trabalho) se mostra essencial, uma vez que proporciona informações para um melhor controle de qualidade e monitoramento de poluentes.

## OBJETIVO

### Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento de metodologias analíticas confiáveis e robustas para a determinação de não metais em amostras de combustíveis, biocombustíveis e óleo lubrificante por análise direta ou com um mínimo preparo de amostra, empregando a HR-CS GF AAS/MAS. Neste trabalho, são propostos métodos analíticos que visam a determinação de S, Cl e P, de forma a complementar ou se apresentar como alternativa aos métodos já estabelecidos.

### Objetivos Específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Investigar procedimentos de preparação de amostras de combustíveis fósseis pelo método DMS com foco na determinação de enxofre por HR-CS GF MAS.
- Investigar a análise direta das amostras líquidas de biocombustíveis com foco na determinação de cloreto por HR-CS GF MAS.
- Investigar o emprego de soluções-padrão dos analitos em meios aquoso e orgânico para construção de curvas de calibração, bem como avaliar o reagente formador, o emprego de modificador químico e o método de calibração.
- Investigar a estabilidade das amostras impregnadas no papel-filtro e das soluções de referência preparadas.
- Medir o grau da distribuição dos analitos no substrato celulósico de forma a avaliar a presença de potenciais problemas relacionados à precisão entre as medidas, bem como avaliar a exatidão do método proposto.
- Otimizar o método mediante a construção de curvas de pirólise e de vaporização, bem como estabelecer os parâmetros de mérito tais como: massa característica ( $m_0$ ), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e linearidade.
- Avaliar a exatidão dos métodos desenvolvidos por meio da comparação dos resultados com aqueles obtidos por métodos de referência (no caso de

existência de norma específica ou métodos publicados na literatura) ou utilização de materiais de referência certificados (se disponíveis).

- Quantificar os analitos presentes em amostras reais e comparar os resultados obtidos com dados descritos na legislação brasileira vigente (no caso de existência de norma específica).
- Divulgação dos resultados em congressos da área e em revistas indexadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEIS

Combustíveis fósseis são combustíveis formados a partir de processos geológicos, por meio da decomposição da matéria orgânica em um período de milhares de anos.<sup>41</sup> Estes combustíveis são considerados fontes de energia não renováveis, uma vez que não são naturalmente produzidos na mesma escala em que são consumidos. Biocombustíveis, por sua vez, são fontes de energia renováveis obtidas a partir da biomassa, a qual é um produto de origem majoritariamente vegetal, sendo formada em um menor período de tempo.<sup>41,42</sup> A energia obtida dos combustíveis é disponibilizada de forma controlada mediante mudanças das estruturas químicas de seus constituintes, sendo parte desta energia consumida na produção de trabalho.<sup>30,43</sup> Para isso, os combustíveis líquidos derivados de petróleo (como a gasolina e o óleo diesel) e os oriundos de biomassa vegetal e animal (biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel) são os principais combustíveis utilizados hoje em dia. Os combustíveis fósseis são os mais poluentes (emitindo, por MJ gerado, entre 14 e 27 g de C como CO<sub>2</sub>), porém, são os que possuem a maior densidade energética passível de ser convertida em trabalho (entre 35,0 e 54,0 MJ kg<sup>-1</sup>).<sup>44</sup> O etanol e o biodiesel possuem a vantagem de serem combustíveis renováveis (carbono neutro); contudo, possuem uma menor eficiência térmica, ou seja, possuem uma menor densidade energética (menos de 30 MJ kg<sup>-1</sup>) em comparação com os combustíveis fósseis mencionados.<sup>41,43,45-47</sup>

O uso de combustíveis se transformou em uma expressiva fonte emissora de poluentes atmosféricos.<sup>48,49</sup> Tal cenário resulta das crescentes taxas de urbanização e da deficiência nas políticas de transporte público, que impulsionam o crescimento da motorização individual. Esse quadro demonstra a necessidade de se impor um conjunto de medidas para o controle e monitoramento de poluentes. Atualmente, os combustíveis são empregados como fonte energética, majoritariamente, nas indústrias e nos meios de transporte (rodoviários, ferroviários, aéreos e marítimos).<sup>50</sup> Aproximadamente, 87 % da energia utilizada mundialmente é oriunda da queima de combustíveis fósseis, em grande parte do gás natural, da gasolina e do óleo diesel.<sup>41</sup> Entretanto, 18 % dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis, sendo o etanol a principal fonte renovável brasileira.<sup>41</sup>

Fatores como o impacto sobre a saúde pública e problemas ambientais, ambos causados pela queima de combustíveis (principalmente, emitindo compostos de enxofre –  $\text{SO}_x$ ), demonstram a importância do desenvolvimento de métodos analíticos para o monitoramento de poluentes, por exemplo, mediante a determinação de não metais.<sup>22,23</sup>

Nos combustíveis, a presença de compostos contendo não metais como S, P, N, F e Cl, mesmo que em baixas concentrações, podem afetar não somente a atmosfera, mas também o solo e fontes de água potável devido à emissão e conversão dos compostos gasosos desses não metais no meio ambiente. Devido a isso, diversos países começaram a impor normativas que limitam, por exemplo, a concentração de enxofre em combustíveis fósseis à, no máximo,  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>51,52</sup> No Brasil, os teores de alguns não metais, como o enxofre, cloro e fósforo, em combustíveis são monitorados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). De acordo com as Resoluções ANP N° 807/2020 e 45/2014, os teores máximo de enxofre e fósforo são:  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, na gasolina automotiva; e  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  para esses analitos no biodiesel, respectivamente.<sup>18,52</sup> Pela Resolução ANP N° 50/2013, para o óleo diesel, apenas o teor de enxofre é monitorado estando no intervalo de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (S10 – em regiões específicas de elevada urbanização) a  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  (S500 – nas demais regiões).<sup>53</sup> Dentro desse escopo, a presença de íons cloreto e sulfato em etanol hidratado combustível não é desejada, pois confere um caráter corrosivo a esse produto.<sup>26,28,29</sup> Deste modo, a Resolução ANP N° 7/2015 estabelece  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  de cloreto e  $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$  de sulfato como concentrações máximas para esses íons em etanol.<sup>19</sup>

De fato, são sugeridos métodos para a determinação de S, P e Cl na legislação. Contudo, o desenvolvimento de metodologias que possibilitem a determinação de não metais neste tipo de amostra ainda se mostra necessário em função do surgimento de impedimentos técnicos na quantificação desses analitos, bem como, da complexidade inerente das amostras de combustível (e biocombustíveis) dificultar a realização das análises.<sup>23,30,54</sup> Além disso, um outro inconveniente consiste nas baixas concentrações desses analitos nas amostras, sendo necessária a análise de um grande volume de amostra,<sup>55</sup> ou ainda, sendo requeridas técnicas analíticas mais sensíveis para as determinações,<sup>9,23,56–58</sup> como discutido mais adiante.

## 2.2. ÓLEO LUBRIFICANTE: DEFINIÇÕES E LEGISLAÇÃO

Óleos lubrificantes são produtos usados para a redução do atrito e do desgaste entre componentes de sistemas mecânicos que trabalham em um regime de contato constante.<sup>59</sup> O principal constituinte do óleo lubrificante é conhecido como óleo básico, que pode ser obtido de duas formas: (i) por meio do refino de petróleo bruto, sendo esse produto chamado óleo mineral; e (ii) por meio da combinação de substância mais simples (síntese química), gerando um produto chamado de óleo sintético. Na maioria das aplicações, as propriedades inerentes do óleo básico não atendem integralmente todos os requisitos de lubrificação, sendo necessário a incorporação de aditivos à formulação do produto final. Estes aditivos podem atuar como detergentes, antioxidantes, reagentes antidesgaste, entre outras funções.<sup>60,61</sup>

Espécies químicas de fósforo (como fosfatos, fosfitos e ditiofosfatos) são aditivos importantes e bem conhecidos na indústria de lubrificantes.<sup>60-62</sup> Mais especificamente, o dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) é um aditivo multifuncional que atua como antioxidante, agente de extrema pressão e antidesgaste.<sup>63</sup> Esse composto protege as superfícies metálicas dos componentes do sistema mecânico por meio de processos de adsorção física ou química, formando um filme protetor sob influência de calor e energia mecânica na zona de atrito entre as peças.<sup>62</sup> A formação e remoção simultâneas dessa camada de forma dinâmica evita efetivamente o atrito gerado por esse contato constante.<sup>60,62</sup> Outros aditivos importantes são os sais de alcarilsulfonatos (anel benzênico com grupos substituintes como o ácido sulfônico e um ou mais grupos alquilas de cadeias longas) que têm como função reduzir o depósito nas superfícies internas dos motores de combustão, possuindo em sua fórmula química cálcio, magnésio e bário.<sup>63</sup>

No Brasil, a regulamentação dos óleos lubrificantes é feita pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a qual estabelece as definições e os critérios para o refino, comercialização, distribuição e coleta deste produto, conforme as Resoluções ANP 804/2019, 19/2009 e 20/2009.<sup>64</sup> Além disso, a ANP mantém uma iniciativa conhecida como Programa de Monitoramento dos Lubrificantes (PML) que tem como objetivo avaliar a qualidade dos óleos lubrificantes automotivos comercializados no país e a regularidade de seus registros.<sup>63</sup> Dentre os parâmetros de controle está a verificação da concentração de alguns elementos, como P, Ca, Mg e Zn, os quais estão presentes nos aditivos. Mensalmente, a ANP publica um boletim informativo com os resultados obtidos para todas as marcas de óleo lubrificantes monitoradas pelo PML.<sup>65</sup>

Esse boletim não informa as concentrações dos elementos em si, apenas reporta se os produtos analisados estão em conformidade, por meio de um indicador de qualidade ponderado.<sup>65</sup>

Dentre os elementos monitorados, o fósforo vem ganhando destaque uma vez que ele pode se tornar, indiretamente, um potencial problema ambiental visto que, em altas concentrações (acima de 0,08 % da massa), este analito pode afetar negativamente os conversores catalíticos do sistema de exaustão em motores a gasolina.<sup>66</sup> A normativa brasileira exige das distribuidoras informações referentes aos teores de fósforo presentes nos óleos lubrificantes, no entanto, não especifica um valor máximo de concentração.<sup>64</sup>

Assim, verifica-se a necessidade do controle e monitoramento desse elemento neste tipo de produto, em virtude da crescente demanda por óleos lubrificantes no país, dos problemas de qualidade dos óleos básicos e dos problemas ambientais que podem ser gerados.

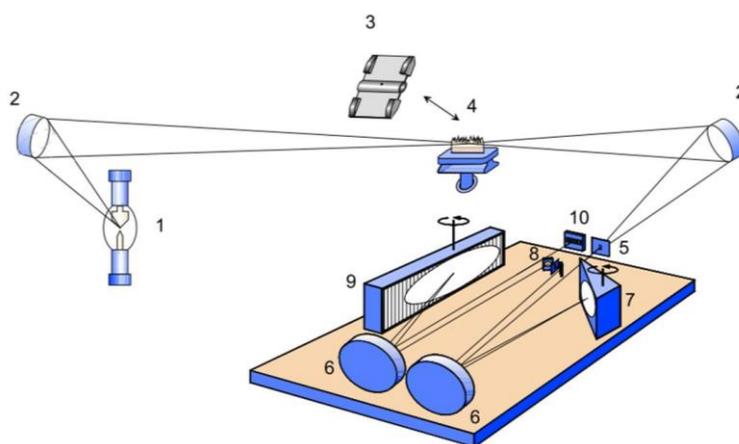
### **2.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

#### **2.3.1. CONFIGURAÇÕES INSTRUMENTAIS**

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) consistiu em um avanço tecnológico da espectrometria de absorção atômica com fonte de linha convencional (LS-AAS).<sup>67</sup> Como observado na literatura, o uso da HR-CS AAS, como uma nova ferramenta para a determinação de elementos químicos presentes na ordem de traço e ultra-traço, vem demonstrando um desempenho promissor na análise de diversos tipos de amostra em diferentes estados físicos, principalmente aquelas com matrizes complexas.<sup>10,68</sup> O aprimoramento demonstrado pela HR-CS AAS se deve: (i) ao uso de apenas uma fonte de radiação (lâmpada de arco curto de Xe) para a determinação de vários elementos químicos não radioativos; (ii) à possibilidade de reprocessamento de dados e (iii) à correção de interferências espectrais desconhecidas (como as estruturas hiperfinas), as quais eram dificilmente eliminadas pelos métodos de correção usados tradicionalmente (lâmpada de D<sub>2</sub>, desdobramento por efeito Zeeman, autoreversão de Smith-Hieftje, etc.).<sup>12,67</sup>

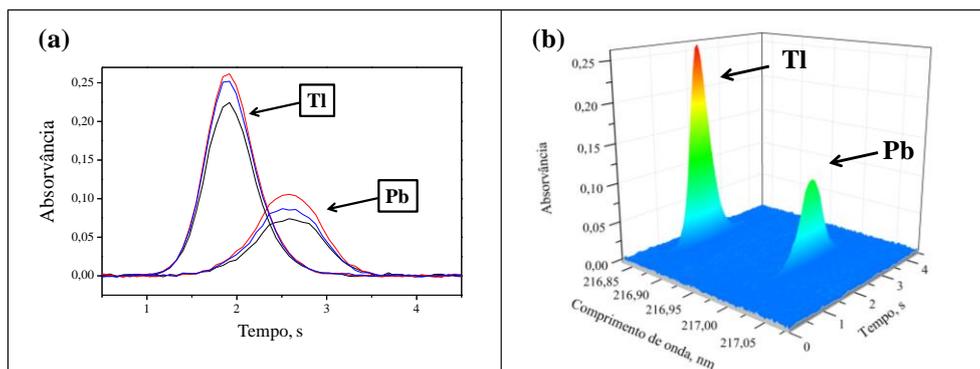
A primeira instrumentação comercial com essa tecnologia de alta resolução foi introduzida no mercado somente a partir de 2004, sendo equipada inicialmente com o atomizador de chama (contrAA modelo 300).<sup>6,12,67</sup> Em seguida, no ano de 2008, foi

lançado o modelo com o atomizador de forno de grafite. Nesses instrumentos, houve algumas mudanças, como: (i) a substituição das lâmpadas de cátodo oco por uma única lâmpada de arco curto de xenônio, (ii) a troca do monocromador de baixa e média resolução por um monocromador duplo de alta resolução (DEMON) e (iii) na substituição da fotomultiplicadora por um detector multicanal de silício com 588 pixels (os quais são as unidades fotossensíveis desse detector).<sup>6,10,67</sup> Essa nova configuração fez que a técnica fosse designada como espectrometria de alta resolução com fonte contínua.<sup>12</sup> Uma representação típica da configuração instrumental de um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua é apresentado na Figura 1.



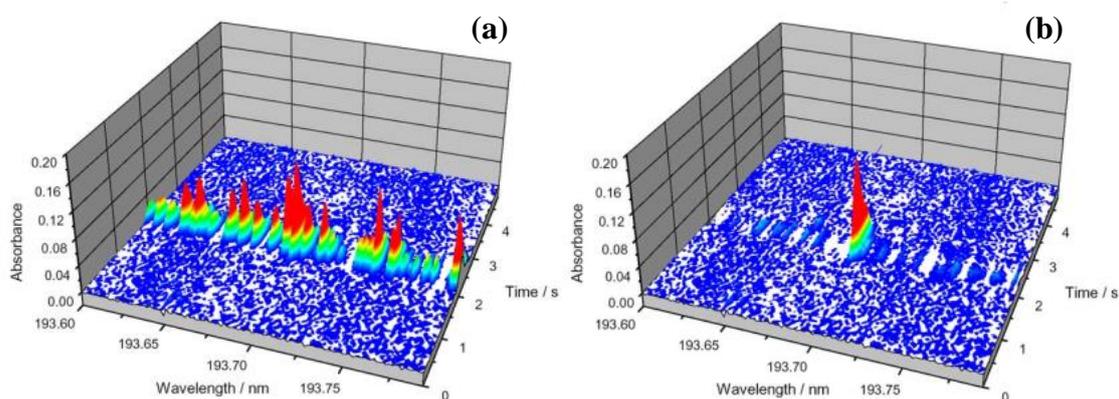
**Figura 1.** Configuração instrumental típica de um HR-CS AAS equipado com o monocromador duplo (DEMON). 1. Lâmpada de arco curto de xenônio; 2. Espelhos elípticos; 3. Atomizador de forno de grafite; 4. Atomizador de chama; 5. Fendas de entrada; 6. Espelhos parabólicos; 7. Prismas; 8. Espelhos dobráveis e fenda intermediária; 9. Grades de difração (rede *echelle*); e 10. Detector CCD. (Fonte: adaptado de Welz e Sperling<sup>69</sup>)

Com essa configuração, uma outra dimensão (a dos comprimentos de onda) é monitorada e adicionada ao gráfico de absorvância em função do tempo, típico da AAS convencional.<sup>12,67</sup> Na Figura 2a, são apresentados os perfis dos sinais de absorção atômica para Pb e Tl obtidos via AAS convencional, sendo este gráfico um espectro de absorção atômica resolvido no tempo. Na Figura 2b, são apresentados os mesmos perfis obtidos via HR-CS AAS, sendo este gráfico um espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda. Como o sinal de absorvância é medido em função do tempo em cada comprimento de onda (em um dado intervalo de comprimentos de onda), isto resulta em um gráfico tridimensional (3D), proporcionando uma maior quantidade de informações relacionadas ao comprimento de onda avaliado e de sua vizinhança espectral.<sup>12</sup>



**Figura 2.** Sinais de absorção atômica obtidos via (a) AAS convencional e (b) HR-CS AAS. O gráfico em (a) é um espectro de absorção atômica resolvido no tempo e em (b) é um espectro de absorção atômica resolvido no tempo no comprimento de onda (Fonte: adaptado de Kolling *et al.*<sup>39,70</sup>)

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução é controlado por um *software* específico (AspectCS) que permite o reprocessamento total dos dados após a leitura, o que é particularmente útil uma vez que uma grande quantidade de informações é obtida com apenas uma rodada dentro da sequência de mensurações.<sup>12,67</sup> Uma importante característica do *software* é a capacidade de armazenar espectros de referência de moléculas diatômicas. Isto possibilita a correção de fundo estruturado (estruturas hiperfinas) pelo método dos mínimos quadrados (*least-square background correction* – LSBC) para amostras que possam apresentar interferências espectrais sobre a linha de absorção do analito, como demonstrado na Figura 3.<sup>10,67</sup>

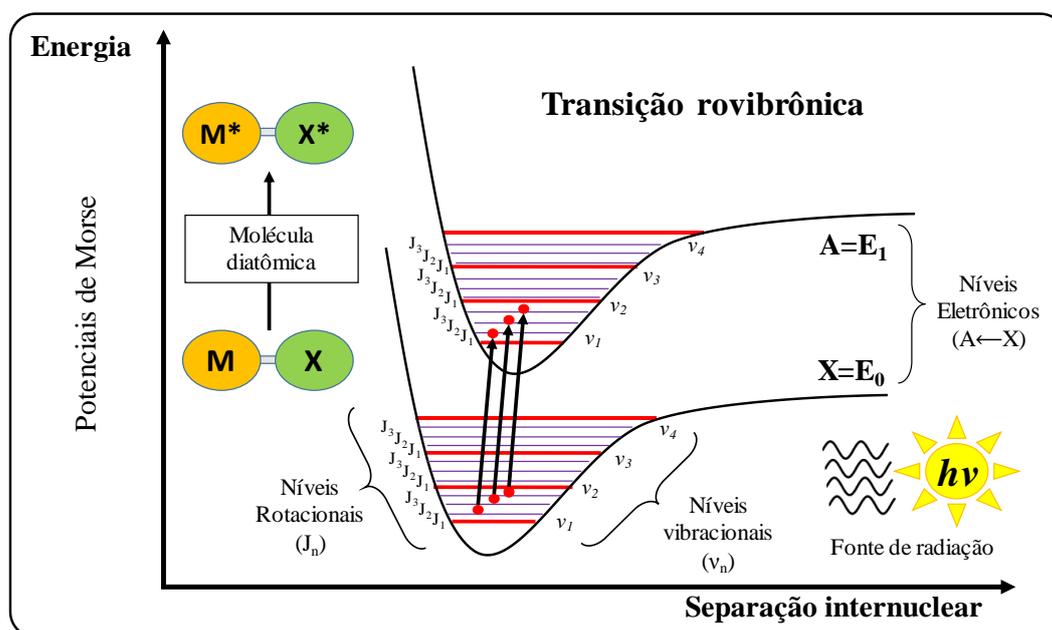


**Figura 3.** Demonstração da correção de fundo estruturado pelo algoritmo de mínimos quadrados (LSBC) na determinação de As em urina humana. Espectros resolvidos no tempo e no comprimento de onda da amostra (a) sem correção e (b) após subtração do espectro de referência obtido pela mistura de NaCl e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . (Fonte: adaptado de Welz *et al.*<sup>12</sup>)

### 2.3.2. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR

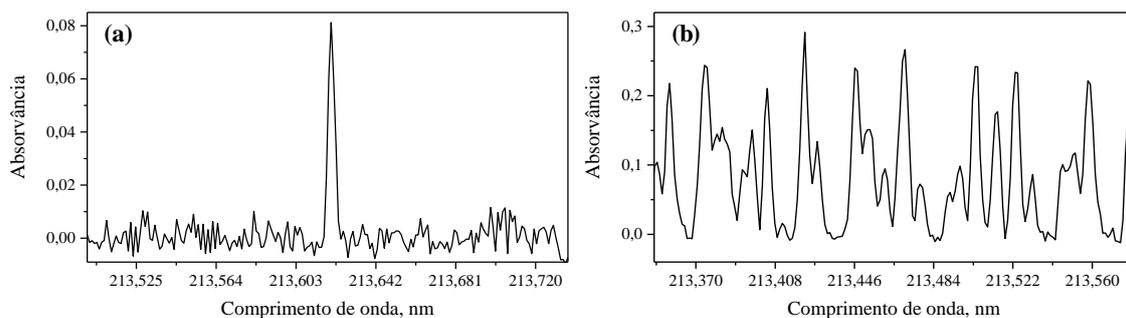
Um aspecto importante da AAS é a atomização completa do analito, ou seja, a formação de átomos livres do analito através da quebra das ligações químicas mediante o aquecimento (químico ou eletrotérmico) da amostra no atomizador.<sup>71</sup> Esses átomos livres são os entes que, de fato, irão absorver a energia radiante gerando, assim, o sinal analítico.<sup>69</sup> No entanto, essa atomização pode não ocorrer para certos elementos (como os não metais) em função das altas energias de ligação envolvidas, bem como, da propensão apresentada por esses elementos em formar moléculas diatômicas facilmente transportadas para a fase gasosa (espécies voláteis).

Como já relatado na literatura,<sup>6,9</sup> essas moléculas diatômicas podem absorver a energia radiante, fazendo que os característicos modos rotacionais e vibracionais moleculares (do estado excitado) sejam preenchidos devido a excitação dos elétrons do estado fundamental (excitação eletrônica) provocada por uma fonte externa de radiação, conforme demonstrado na Figura 4.<sup>6,12</sup>



**Figura 4.** Preenchimento dos estados energéticos vibracionais (representados por  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ ) e rotacionais (representados por  $J_1, J_2, J_3, \dots, J_n$ ) do primeiro nível eletrônico excitado (estado A, com energia  $E_1$ ) por elétrons do estado eletrônico fundamental (estado X, com energia  $E_0$ ) devido a transição rovibrônica na molécula diatômica genérica M-X provocada por uma fonte de radiação externa emitindo energia luminosa ( $E_1 - E_0 = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência de oscilação do fóton<sup>12</sup>). A molécula diatômica, quando no estado excitado, é representada com asteriscos como  $M^* - X^*$ . (Fonte: O Autor).

Diferente dos espectros de absorção de átomos (Figura 5a), os espectros de absorção de moléculas (Figura 5b) apresentam mais informações, uma vez que as moléculas possuem mais estados energéticos devido aos movimentos internos e interação entre os núcleos atômicos (gerando os modos rotacionais e vibracionais), além da interação Coulômbica (interação núcleo-elétron, que possibilita a transição eletrônica).<sup>12</sup>



**Figura 5.** Espectros de absorção (a) atômica e (b) molecular para o átomo de P e a molécula PO, respectivamente. (Fonte: O Autor).

Assim, tal absorção molecular (após a correção do fundo contínuo e da linha de base pelo algoritmo IBC ou IBC-m) gera um conjunto de sinais analíticos na forma de estruturas simétricas (estruturas hiperfinas) com larguras de linhas similares às atômicas.<sup>12,67</sup> Essa característica permite que a resposta analítica seja monitorada seguindo a lei de Lambert-Beer, a qual relaciona o sinal de absorvância com a concentração (ou massa) de analito.<sup>6,12</sup>

A lei de Lambert-Beer rege, matematicamente, o fenômeno de absorção da luz monocromática pela matéria e é demonstrada pelas Equação 1, sendo  $A$  a absorvância,  $\epsilon$  a absorvidade molar,  $b$  o comprimento do caminho óptico; e  $c$  a concentração do analito.<sup>55,69</sup>

$$A = -\log_{10} T = \epsilon bc \quad \text{Eq. (1)}$$

A transmitância ( $T$ ) é obtida da Equação 2, onde  $P$  a potência incidente e  $P_0$  a potência transmitida. A potência radiante  $P$  (ou  $P_0$ ) dada em *watts* (W) é a energia do feixe de radiação que atinge uma dada área por unidade de tempo.<sup>55</sup>

$$T = P/P_0 \quad \text{Eq. (2)}$$

A técnica que emprega a absorção de radiação por moléculas para a quantificação elementar é chamada de espectrometria de absorção molecular (MAS)<sup>72,73</sup> e quando

empregada junto a uma lâmpada de arco curto de Xe, um monocromador DEMON e um detector CCD é conhecida como espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS).<sup>12</sup>

Normalmente, a absorção máxima das moléculas diatômicas é observada na região do ultravioleta próximo e do visível (UV-vis) do espectro eletromagnético. Esta é uma vantagem, pois a maioria das linhas de absorção atômica de muitos não metais estão localizadas, principalmente, na região do ultravioleta distante (abaixo de 190 nm), a qual é inacessível pela instrumentação atual.<sup>6</sup>

A formação controlada de moléculas diatômicas possibilita a determinação de elementos não convencionais à AAS, como os não metais S, P, halogênios e etc. Todavia, mesmo empregando o termo “molécula”, o objetivo de HR-CS MAS é a determinação elementar, sendo o alvo um dos átomos presentes na molécula, a qual é gerada na presença de um reagente formador.<sup>6,74</sup>

#### **2.4. O ESTADO DA ARTE DA DETERMINAÇÃO DE NÃO METAIS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEIS**

A concentração de certos não metais de interesse em derivados de petróleo e biocombustíveis geralmente está na faixa dos constituintes traço (na ordem de mg kg<sup>-1</sup>), requerendo técnicas analíticas sensíveis para a identificação e quantificação desses elementos.<sup>23,75</sup> Conforme a literatura sobre determinação de não metais, os principais elementos de interesse quantificados em diferentes amostras de combustíveis e biocombustíveis são enxofre, fósforo e halogênios.<sup>6,7,9,14</sup> Em combustíveis, o enxofre tem se destacado como elemento de interesse, principalmente, para o controle de qualidade e de poluentes da gasolina e do óleo diesel;<sup>9,23</sup> enquanto que o fósforo desempenha este papel para o biodiesel.<sup>9,76</sup> No caso do etanol combustível, os não metais de interesse são cloro e enxofre, na forma de cloreto e sulfato, respectivamente.<sup>19</sup> Outros elementos de interesse, como o silício, também foram determinados em amostra de nafta e gasolina automotiva.<sup>56-58</sup>

Uma variedade de métodos e técnicas instrumentais foram desenvolvidos e aplicados para a determinação de não metais em diferentes amostras.<sup>2,6,7,9,10,15</sup> De fato, as determinações de não metais são realizadas, majoritariamente, por espectrofotometria molecular no UV-visível, cromatografia de íons e espectrometria de massas de alta resolução com plasma indutivamente acoplado.<sup>9</sup> Todavia, estas técnicas apresentam

desvantagens, como: extenso preparo de amostra, elevada interferência de matriz e elevado custo devido à necessidade de sofisticação do equipamento.<sup>9,21</sup> Técnicas que empregam o plasma (como o ICP-MS) são bastante úteis para as determinações multielementares simultâneas. No entanto, interferências provocadas por compostos poliatômicos podem dificultar a determinação de não metais.<sup>9,55</sup> Além disso, amostras de combustíveis, normalmente, desestabilizam (e, inclusive, podem extinguir) o plasma.<sup>30,55</sup> Devido à baixa tolerância desse sistema à introdução de solventes orgânicos, faz-se necessário o uso de um vaporizador eletrotérmico, um nebulizador ultrassônico ou um fluxo auxiliar de oxigênio.<sup>30,77</sup>

Para a determinação de enxofre em produtos derivados de petróleo, as técnicas de fluorescência, tais como fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF),<sup>78,79</sup> fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)<sup>80,81</sup> e espectrometria de fluorescência por radiação ultravioleta (UVF)<sup>82</sup> são recomendadas pelas normas brasileiras e internacionais.<sup>17,18</sup> Outros métodos clássicos de referência, como microcoulometria oxidativa,<sup>83</sup> gravimetria,<sup>84,85</sup> potenciometria<sup>86</sup> e titulometria<sup>85</sup> também são relatados na literatura.

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) tem demonstrado sucesso na determinação de elementos-traços em combustíveis devido a sua tolerância ante ao elevado conteúdo orgânico.<sup>7,9,30,87</sup> Não obstante, as linhas de absorção principais dos não metais se encontram na região do UV distante (abaixo de 190 nm), tornando inacessível a determinação com um GF AAS convencional, pois seria necessário (no mínimo) uso de um monocromador sob vácuo.<sup>7,12</sup> Mais recentemente, métodos espectrométricos associados à espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS) têm sido utilizados com sucesso para monitorar estes analitos em petróleo e seus derivados, através da formação de suas moléculas diatômicas.<sup>7,23,87,88</sup>

Ao utilizar a HR-CS MAS, a determinação de não metais é realizada através de moléculas diatômicas contendo o analito, as quais são formadas no forno de grafite ou na chama, sendo estes denominados, neste caso, vaporizadores.<sup>9,12,89</sup> O termo “molécula”, geralmente, é empregado para descrever a forma como é realizada a análise. Contudo, o objetivo da HR-CS MAS é a determinação elementar, sendo o alvo um dos átomos presentes na molécula, a qual foi gerada por meio da introdução de um reagente formador junto à amostra na instrumentação.<sup>6,7,74</sup>

Relatos sobre o uso de HR-CS MAS para determinação de enxofre em combustíveis fósseis via molécula diatômica CS podem ser encontrados na literatura.<sup>22,23,25,90</sup> Até agora, o uso da vaporização por chama (HR-CS F MAS) ainda é um desafio.<sup>23</sup> No entanto, o uso do forno de grafite (HR-CS GF MAS) tem se mostrado mais adequado para esta finalidade, quando são empregados programas de temperatura e modificadores químicos apropriados.<sup>7,22,25</sup>

Mais especificamente, para a determinação de íons cloreto, são recomendados dois métodos de referência descritos em duas normas brasileiras: (i) NBR10894, que indica o procedimento para a determinação de cloretos utilizando cromatografia iônica; (ii) NBR10895, que indica o procedimento para a quantificação do teor de íons cloreto por titulação potenciométrica.<sup>28,29</sup>

Além disso, na literatura são apresentadas várias metodologias para determinação destes íons em amostras de etanol combustível, todos objetivando rapidez, baixo custo e resultados satisfatórios. Dentre eles, foram propostos métodos envolvendo eletroforese capilar<sup>26</sup> e espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersa.<sup>27</sup> No entanto, a determinação por essas técnicas requer o uso de reagentes específicos, um certo preparo de amostra e é feita de forma indireta. Métodos diretos de determinação, como a titulação potenciométrica<sup>28</sup> e condutimétrica<sup>29</sup>, também se mostraram abordagens interessantes, mas podem ser bastante trabalhosas e demoradas.

Na análise de rotina, a determinação de P total em óleos lubrificantes é feita utilizando técnicas espectrométricas, como a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda<sup>91,92</sup> e a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).<sup>93,94</sup> Contudo, tais técnicas exigem um investimento relativamente elevado, inviabilizando o monitoramento desse elemento, como reportado no relatório técnico CPT-SBQ N°18 de 2015 da ANP.<sup>95</sup> Métodos colorimétricos clássicos com a formação de complexos do analito com o reagente molibdovanadato estão, também, disponíveis na literatura, mas requerem um extenso preparo de amostra com ácido inorgânicos concentrados.<sup>96</sup>

Assim, pesquisas envolvendo o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para a determinação de não metais, em um cenário de alta demanda energética, desempenham um papel importante, visto que proporcionam ferramentas que possibilitam um controle de qualidade mais rígidos de produtos combustíveis, bem como na formulação de políticas ambientais mais assertivas.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. INSTRUMENTAL

Para a quantificação dos analitos, foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo contrAA 700 (AnalytikJena AG, Jena, Alemanha) e, como vaporizador, o forno de grafite. Este instrumento era equipado com: uma lâmpada de arco curto de Xenônio em alta pressão (como fonte primária de radiação contínua operando a 300 W em modo *hot-spot*), uma lâmpada de Neônio usada para o ajuste interno do sistema óptico, um monocromador duplo (DEMON) composto por um prisma *Littrow* e uma grade de difração (rede *echelle*) e, como detector, um dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device* – CCD) composto por 588 pixels, sendo apenas 200 pixels usados para o monitoramento do intervalo espectral contendo os comprimentos de onda dos analitos. Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de grafite recobertos piroliticamente (AnalytikJena, Part N°. 407-A8.303) e plataformas de grafite para a análise de amostras (AnalytikJena, Part N°. 407-152.023). Na Tabela 1 é mostrado o programa de temperatura do forno empregado no decorrer das análises.

As amostras sólidas (oleosas) foram diretamente pesadas na plataforma de grafite por meio de uma balança microanalítica modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha), enquanto as amostras líquidas foram pipetadas sobre essa plataforma e inseridas no forno de grafite. As plataformas foram inseridas no atomizador com o auxílio de um amostrador manual modelo SSA6 (AnalytikJena AG, Jena, Alemanha) composto por uma pinça e um trilho previamente ajustados. Utilizou-se argônio (White Martins, São Paulo, Brasil), como gás de purga e proteção, com fluxo mínimo ( $0,1 \text{ L min}^{-1}$ ) ou máximo ( $2,0 \text{ L min}^{-1}$ ) durante todas as etapas, exceto durante a vaporização, onde o fluxo era interrompido (conforme a Tabela 1).

A absorvância integrada -  $A_{\text{int}}$  - (área do pico) foi utilizada como resposta analítica. Durante as análises, empregou-se o algoritmo de correção iterativa da linha de base para moléculas (*Iterative Baseline Correction for Molecules* – IBC-m). Em alguns casos, foi necessário o uso do algoritmo de correção de fundo por mínimos quadrados (*Least-Squared Background Correction* – LSBC) para a correção de interferências espectrais provocadas por outras moléculas diatômicas estáveis (como o MgF e o MgCl). Esses algoritmos, bem como, as configurações dos comprimentos de onda e os programas de

temperatura foram implementados mediante o uso do *software* do equipamento ASpect CS 2.2.2.0 (AnalytikJena AG)

**Tabela 1.** Programas de temperatura empregados para a determinação de enxofre, cloreto e fósforo por HR-CS GF AAS/MAS via atômica ou via moléculas diatômicas CS, CaCl ou MgCl e PO.

Etapa	Programa 1: Determinação de S em gasolina automotiva			
	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Patamar, s	Purga, L min <sup>-1</sup>
Secagem I	100	6	15	0,1
Secagem II	250	10	25	0,1
Pirólise	1100	500	30	0,1
Vaporização*	2400	3000	6	0
Limpeza	2500	1500	3	2
Etapa	Programa 2: Determinação de Cl em etanol combustível			
	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Patamar, s	Purga, L min <sup>-1</sup>
Secagem I	100	6	15	0,1
Secagem II	250	10	25	0,1
Pirólise	1000	500	30	0,1
Vaporização*	2200**/2400***	3000	6	0
Limpeza	2500	1500	3	2
Etapa	Programa 3: Determinação de P em óleo lubrificante			
	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Patamar, s	Purga, L min <sup>-1</sup>
Secagem 1	100	6	30	2
Secagem 2	250	10	25	2
Pirólise	1100	500	35	2
Vaporização*	2650†/2200‡	3000†/1500‡	6†/8‡	0
Limpeza	2400	1500	3	2

\* Etapa de medição; \*\* Avaliando a molécula diatômica CaCl; \*\*\* Avaliando a molécula diatômica MgCl; † Via absorção atômica; ‡ Via absorção molecular

Na determinação de enxofre, os comprimentos de onda monitorados foram o conjunto 257,959 nm / 258,056 nm (para a molécula diatômica CS). Na determinação de cloreto, os comprimentos de onda monitorados foram o 621,145 nm (para a molécula diatômica CaCl), e o conjunto 376,679 nm / 376,788 nm / 377,029 nm (molécula diatômica MgCl). Para a determinação de P por via atômica, foi usado o comprimento de onda principal (213,618 nm). Pela via molecular, o monitoramento da molécula PO foi feito avaliando-se o comprimento de onda de 213,472 nm. Em todos os casos, foram

somadas as áreas de três pixels de cada (ou conjunto de) comprimento(s) de onda monitorado(s).

### 3.2. REAGENTES, AMOSTRAS E MATERIAIS CERTIFICADOS

Reagentes de grau analítico foram empregados no decorrer das análises. Água ultrapura com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), foi empregada no preparo de todas as soluções, diluições e limpeza das vidrarias. As garrafas para o armazenamento das amostras e as vidrarias utilizadas ao longo deste trabalho foram mantidas imersas em banho ácido aquoso (1,4 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> – Química Moderna – Barueri, Brasil) por no mínimo 24 h, enxaguadas três vezes com água ultrapura e secas em uma capela de fluxo laminar Hexiclean (Biosystem – Curitiba, Brasil) antes do uso.

A purificação dos ácidos HNO<sub>3</sub> (Química Moderna) e HCl (Synth – Labsynth, São Paulo, Brasil) de concentrações 14 mol L<sup>-1</sup> e 12 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente, foi feita por dupla destilação em um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição em quartzo (*sub boiling distillation* – Marconi, Piracicaba, Brasil).

Para a determinação de enxofre em gasolina automotiva, uma solução-estoque de 1000 mg kg<sup>-1</sup> S foi preparada a partir do composto L-cisteína (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S – Merck – Darmstadt, Alemanha) sendo dissolvida em água ultrapura. As soluções de trabalho aquosas foram preparadas a partir de diluições sucessivas de uma solução-estoque intermediária de 250 mg kg<sup>-1</sup> S para fornecer concentrações na faixa de 2,0 a 150,0 mg kg<sup>-1</sup> S (para a calibração externa). Este mesmo procedimento foi aplicado para a preparação de soluções aquosas dos seguintes compostos de enxofre: ácido sulfâmico (H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> – Merck), tioureia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S – Merck), KSCN (Sigma-Aldrich – St. Louis, EUA), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) e BeSO<sub>4</sub> (Merck).

Uma solução-estoque de 1000 mg kg<sup>-1</sup> de enxofre em meio orgânico foi preparada dissolvendo enxofre elementar (Merck) em xileno (grau p.a. – Química Moderna) e utilizada para preparar a solução intermediária de 200 mg kg<sup>-1</sup> S, também, em xileno. Esta solução intermediária foi usada para preparar as soluções de trabalho (em xileno) para calibração, com concentrações na faixa de 5,0-120,0 mg kg<sup>-1</sup> S. Para as otimizações, soluções líquidas de cisteína (meio aquoso) e enxofre elementar (em xileno), ambas com 20 mg kg<sup>-1</sup> S, e a amostra de gasolina G1 impregnada no papel-filtro foram usadas. O xileno também foi usado como solvente para a preparação de soluções de enxofre

elementar no teste de recuperação em dois níveis de concentração (concentrações em torno de 32 e 60 mg kg<sup>-1</sup> S).

Uma solução mista de Pd/Mg, utilizada como modificador químico, foi preparada diluindo em propan-2-ol (Vetec - grau p.a. – Sigma-Aldrich) alíquotas apropriadas das solução-estoque aquosas de 10 g L<sup>-1</sup> Pd (Merck) e 10 g L<sup>-1</sup> Mg. A solução-estoque de Mg foi previamente preparada dissolvendo o sal de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (p.a. Merck) em água ultrapura. O volume de 5 mL do modificador químico era preparado semanalmente e mantido na geladeira ao final do dia. A concentração final do modificador químico foi de 2,0/1,2 g L<sup>-1</sup> de Pd/Mg em propan-2-ol, respectivamente.

Soluções de 1,0 g L<sup>-1</sup> de irídio (Bernd Kraft – Duisburg, Alemanha), ródio (Merck), rutênio (Merck) e zircônio (Fluka - Sigma-Aldrich), na forma de sais de cloreto e nitrato, foram avaliadas como modificadores permanentes. O uso de propan-1-ol (Synth – São Paulo, Brasil) também foi investigado como solvente para o modificador químico.

A exatidão do método foi avaliada usando dois materiais de referência certificados de enxofre em Óleo Diesel do National Institute of Standards and Technology (NIST – Gaithersburg, EUA) conforme a descrição: (i) CRM 2723a (10,90 ± 0,31 mg kg<sup>-1</sup> S); e (ii) CRM 2724b (426,0 ± 5,7 mg kg<sup>-1</sup> S). Tolueno (Merck) foi utilizado para diluição dos CRMs (até 5 e 20 mg kg<sup>-1</sup> S, respectivamente). Para corresponder à matriz da amostra, uma amostra de gasolina previamente analisada (G1) também foi usada para diluição dos CRMs e o teor de enxofre da amostra G1 foi subtraído da concentração medida.

Para estudos de interferência espectral, uma solução de fluoreto foi preparada pela dissolução de 10 mg de sal NaF (Sigma-Aldrich) em 10 mL de água ultrapura. Uma solução 0,12 mol L<sup>-1</sup> de HCl (Quimica Moderna) foi preparada e usada como solução aquosa de cloreto. A mesma solução de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> empregada como modificador químico, também foi utilizada nestes estudos. Soluções de Si, Ge, Sn e Pb de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> (Specsol) foram avaliadas como possíveis interferências químicas na formação da molécula CS.

Para a determinação de cloreto em etanol combustível, utilizou-se uma solução etanólica comercial de LiCl 1,0 M (35,45 g L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> – padronizada por titulação potenciométrica com AgNO<sub>3</sub>) para o preparo das soluções de trabalho em etanol (Merck) de concentrações entre 0,5 a 15,0 mg kg<sup>-1</sup>. Outras fontes de cloreto, como HCl (Synth – previamente purificado por destilação) e NaCl (Merck), foram usadas para o preparo das soluções-estoque e de trabalho (aquosas) semelhante ao que foi descrito inicialmente.

Como reagentes formadores, soluções de  $18 \text{ g L}^{-1}$  Ca e  $12 \text{ g L}^{-1}$  Mg foram preparadas (separadamente) à partir da dissolução em água ultrapura dos sais de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, sendo pipetados  $5 \mu\text{L}$  dessas soluções juntamente com  $20 \mu\text{L}$  da amostra sobre a plataforma de grafite (correspondendo às massas de  $90 \mu\text{g}$  Ca e  $60 \mu\text{g}$  Mg). Etanol (Merck) foi avaliado como solvente do reagente formador (da molécula MgCl) para o preparo da solução de  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Soluções de Al, In, Ga e Sr de concentração  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Specsol) foram empregadas para os estudos de interferentes na formação das moléculas CaCl e MgCl.

Para a determinação de fósforo total, foi usada uma solução-estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de P (fonte:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – Specsol) para o preparo das soluções-padrão de trabalho. Uma segunda solução-estoque aquosa de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de P preparada a partir do sal  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (p.a. Sigma-Aldrich) foi avaliada como uma segunda fonte do analito e usada também para a construção da curva de calibração e obtenção dos parâmetros de mérito. Uma solução etanólica de  $2 \text{ g L}^{-1}$  de Pd e uma solução aquosa  $20 \text{ g L}^{-1}$  de ácido ascórbico (p.a. Sigma-Aldrich) foram empregadas como modificadores químicos na abordagem atômica. Na abordagem molecular, uma solução etanólica de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de Mg preparada a partir do sal de  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) foi usada como modificador químico. Para o preparo do branco analítico, foi empregado um óleo mineral específico (Óleo Mineral Branco 75 cSt – SpecSol).

Seis amostras de gasolina automotiva (G1–G6) e sete amostras de etanol combustível (E1–E7) de diferentes cidades do estado do Rio Grande do Sul (Brasil) foram analisadas. As amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno previamente descontaminados, hermeticamente fechados e mantidos sob refrigeração a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . As cinco amostras de óleo lubrificante (OL1-OL5) analisadas foram obtidas de estabelecimentos comerciais na região metropolitana de Porto Alegre/RS. As amostras de óleo lubrificante foram armazenadas nos frascos originais, sendo uma alíquota de cada uma destas amostras mantida em tubos de centrifuga de  $25 \text{ mL}$  para facilitar o manuseio durante as etapas de pesagem e introdução direta na instrumentação.

### 3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

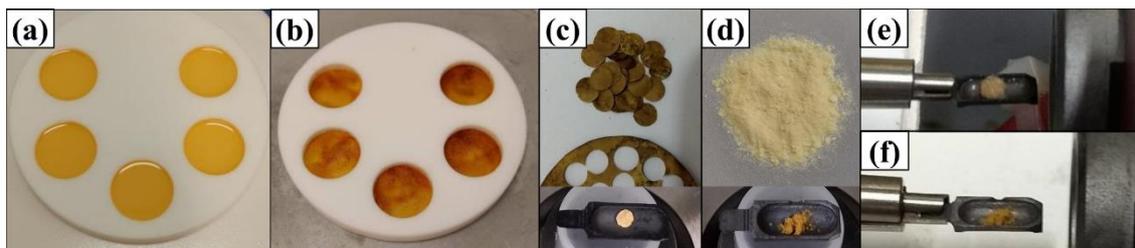
#### 3.3.1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS I: DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM GASOLINA AUTOMOTIVA

Para a determinação de enxofre em gasolina automotiva, empregou-se uma modificação do método *Dried Matrix Spot* (DMS), já empregado previamente para a determinação de Pb e Ni em amostras de mesma matriz.<sup>39</sup> Para facilitar o entendimento, a descrição do tratamento de amostra empregado foi dividida em duas partes, como apresentado nas seções 3.3.1.1 e 3.3.1.2:

##### 3.3.1.1. PROCEDIMENTO DE SECAGEM DA AMOSTRA SOBRE O SUPORTE CELULÓSICO

Uma alíquota da amostra (de solução-padrão, gasolina ou CRM) juntamente com uma alíquota da solução de Pd/Mg em propan-2-ol eram pipetadas sobre discos de papel-filtro quantitativo Whatman (nº Cat. 1001-020 – GE Healthcare Life Sciences – Chicago, EUA) de 20 mm de diâmetro, previamente ajustados em um dos compartimentos de uma fôrma de politetrafluoretileno (PTFE – Figura 6). O volume total de cada compartimento da fôrma de PTFE era de 1,0 mL, sendo suas dimensões já relatadas.<sup>39,70</sup>

Após a deposição da amostra líquida sobre o papel-filtro (Figura 6.a), a fôrma foi submetida a um aquecimento brando para a remoção da matriz líquida. Este aquecimento foi dividido em duas etapas para evitar o derramamento da amostra sobre a fôrma de PTFE: (1) a mistura de 400 µL da solução de Pd/Mg e 400 µL de amostra (solução-padrão, gasolina ou CRM) pipetadas sobre o disco de papel-filtro de 20 mm foi mantida por 5 a 10 min. a temperatura ambiente, e (2) a temperatura era lentamente aumentada (a uma taxa de, aproximadamente,  $6 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) até 45 °C e mantida por 25-30 min. O tempo total para esse procedimento de secagem foi de  $35 \pm 5$  min, sendo este realizado dentro de uma capela de exaustão. Finalizadas as etapas, e após o resfriamento da fôrma de PTFE, o disco de papel-filtro de 20 mm impregnado com a amostra foi pesado em uma balança microanalítica modelo M2P (Sartorius – Milão, Itália). Essa massa medida foi necessária para o cálculo da concentração de S nas amostras de gasolina.



**Figura 6.** Etapa para o preparo de amostra pelo método *Dried Matrix Spot* (DMS). (a) Amostra e solução de Pd/Mg pipetadas sobre o disco de papel-filtro de 20 mm; (b) Remoção da fase líquida mediante aquecimento brando a 40 °C sobre chapa de aquecimento; (c) disco de 1,5 mm impregnado com amostra (procedimento A); (d) disco de 20 mm impregnado com amostra posteriormente pulverizado (procedimento B); (e, f) introdução do papel-filtro impregnado com amostra.

### 3.3.1.2. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM DO PAPEL FILTRO IMPREGNADO COM AMOSTRA DE GASOLINA

Foram avaliados dois procedimentos de amostragem do papel-filtro de 20 mm de diâmetro impregnado com a amostra, semelhante ao que foi relatado na literatura.<sup>39</sup> Esses procedimentos são descritos como Procedimento A e B, no decorrer do texto:

- **Procedimento A:** após as etapas de secagem, o papel-filtro de 20 mm impregnado com a amostra foi picotado em discos menores de, aproximadamente, 1,5 mm de diâmetro (Figura 6.c e 1.e) com picotador clínico (Harris Micro-Punch, GE Healthcare Life Science – Chicago, EUA), e armazenados em microtubos de centrifuga (Eppendorf – Hamburgo, Alemanha). Cada disco de 1,5 mm de diâmetro foi pesado sobre a plataforma de grafite e diretamente introduzido (junto com 10 µL da solução de Pd/Mg em propan-2-ol) no forno de grafite para a realização das medidas;

- **Procedimento B:** após as etapas de secagem, foram adicionados 100 µL de solução concentrada de HNO<sub>3</sub> (14 mol L<sup>-1</sup>) sobre o papel-filtro de 20 mm impregnado com a amostra (ainda na fôrma de PTFE). Seguida dessa adição, a temperatura da chapa de aquecimento foi aumentada para 60 °C e mantida por mais 5-10 min até a completa secagem da solução de HNO<sub>3</sub> da fôrma. Em seguida, o papel-filtro impregnado com a amostra foi pesado (com o auxílio de uma pinça e sobre um vidro de relógio para evitar contaminação) em uma balança analítica, colocado em um microtubo de centrifuga (Eppendorf) e manualmente moído com uma espátula de aço inoxidável de laboratório (até a formação de um pó fino – Figura 6.d). Massas desse papel impregnado com amostra (procedimento B) entre 0,30 mg e 1,50 mg foram pesadas em uma plataforma de grafite

(Figura 6.f) e, cuidadosamente, introduzida no forno de grafite (junto com 10  $\mu\text{L}$  da solução de Pd/Mg em propan-2-ol) para a determinação.

### 3.3.1.3. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a determinação de S, a calibração externa<sup>55</sup> foi empregada como método de calibração. As curvas de calibração foram construídas avaliando sete fontes de S (cisteína, ácido sulfâmico, tiouréia, KSCN,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BeSO}_4$ , S elementar) no intervalo de concentração de S entre 2 e 200  $\text{mg L}^{-1}$ . O método de equiparação de matriz<sup>55</sup> foi, também, avaliado como uma abordagem de calibração. Para isso, soluções com concentrações crescentes de cisteína foram depositadas sobre discos de papel-filtro, seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.1.

### 3.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL II: DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM ETANOL COMBUSTÍVEL

Para a determinação de cloreto em etanol combustível, avaliou-se a análise direta como método de introdução de amostra. Para isso, um volume de amostra foi pipetado manualmente (juntamente com o reagente formador) sobre a plataforma de grafite com uma micropipeta de 20  $\mu\text{L}$ . Nesta proposta, foram pipetados 20  $\mu\text{L}$  de amostra e 5  $\mu\text{L}$  de reagente formador – soluções de Ca como  $\text{CaCO}_3$  ou Mg como  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – sobre a plataforma de grafite, e aplicado o programa de temperatura previamente otimizado.

#### 3.3.2.1. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a determinação de Cl, a calibração externa<sup>55</sup> foi empregada como método de calibração. Três fontes de cloreto ( $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{LiCl}_{(\text{etanol})}$  e  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ) foram avaliadas para a construção das curvas de calibração e obtenção dos parâmetros de mérito. Os pontos das curvas de calibração foram preparados entre 0,35 e 8,5  $\text{mg L}^{-1}$ . O método das adições múltiplas de analito<sup>55</sup> foi empregado como uma abordagem de calibração alternativa, sendo avaliado o intervalo de concentração entre 0,35 e 10  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL III: DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM ÓLEO LUBRIFICANTE

Para a determinação de fósforo total em óleo lubrificante, as amostras foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite (entre 2,5 a 5,0 mg) com o auxílio de

uma micropipeta, sendo as massas computadas no *software* do equipamento. Para a determinação via atômica, foram adicionados sobre a amostra os volumes de 10 µL da solução 2 g L<sup>-1</sup> de Pd e 10 µL da solução de 20 g L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico. Para a determinação via molecular, o volume de 10 µL de solução etanólica de acetato de magnésio tetraidratado (correspondendo a concentração de 10 g L<sup>-1</sup> de Mg) foi pipetado sobre a amostra. Após a adição dos respectivos modificadores químicos, a plataforma foi introduzida no forno de grafite com o auxílio do amostrador manual modelo SSA6 previamente descrito.

### 3.3.3.1. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a determinação de P, a calibração externa<sup>55</sup> foi empregada como método de calibração, tanto pela via AAS quanto pela via MAS. Duas fontes de fósforo (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) foram avaliadas para a construção das curvas de calibração e obtenção dos parâmetros de mérito. Os pontos das curvas de calibração foram preparados entre 8,0 e 150,0 mg L<sup>-1</sup> (atômico) e entre 75 e 320 mg L<sup>-1</sup> (molecular)

## 3.4. MÉTODOS DE REFERÊNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS

Para avaliar a exatidão do método DMS proposto para a determinação de enxofre em gasolina automotiva, foi empregado um analisador de enxofre Antek MultiTek (PAC LP – Texas, EUA), seguindo as condições estabelecidas na norma ASTM D5453. Mais detalhes podem ser consultados na literatura.<sup>82</sup>

Para avaliar a exatidão do método proposto para a determinação de cloreto em etanol combustível, empregou-se o procedimento apresentado na norma NBR 10895 aplicando as modificações propostas por Avelar *et al.*<sup>29</sup> O método consistiu em uma titulação potenciométrica, sendo utilizado um eletrodo indicador de fio de prata e um de referência (Ag/AgCl em KCl<sub>(sat)</sub>) com dupla junção líquida (solução de KNO<sub>3</sub>).<sup>28,29</sup> Na determinação foram utilizados 200 mL da amostra, 1 mL de solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e, como titulante, uma solução de AgNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> em água ultrapura. Nessas condições, as curvas de titulação potenciométricas foram bem definidas e reprodutíveis. Mais detalhes sobre o método podem ser acessados nas referências citadas.<sup>28,29</sup> Para o monitoramento e construção das curvas de titulação, foi empregado um potenciômetro modelo 744 (Metrohm AG – Herisau, Suíça).

Para a avaliação da exatidão do método proposto para a determinação de fósforo total, empregou-se o método de referência ASTM D1091-11. Esse método consiste em uma decomposição de amostra em frasco Kjeldahl de 500 mL sob aquecimento em chama pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (grau p.a. – Merck), ácido nítrico concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (grau p.a. – Merck). Após isso, o analito formava um complexo pela adição do reagente Molibdovanadato (Merck). Detalhes do método podem ser obtidos na literatura.<sup>96</sup> Para a quantificação, foi usado um espectrofotômetro no UV-VIS (Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil).

### 3.5. PROCEDIMENTO PARA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A otimização multivariada foi utilizada no estudo sobre a determinação de enxofre total em gasolina automotiva, realizando um planejamento fatorial completo de dois níveis (2<sup>k</sup>) e a matriz de Doehlert. Esses planejamentos experimentais foram empregados para investigar os efeitos de interação relativos ao uso de modificador químico para a estabilização do analito no papel-filtro (modificador químico no molde - CMM) e no forno de grafite (modificador químico na plataforma - CMP) até a etapa de vaporização. Os parâmetros experimentais foram previamente estudados e estabelecidos na otimização univariada, em que foram avaliados os valores de Pd/Mg de 0/0 a 1000/600 µg para o CMM e de 0/0 a 40/24 µg para o CMP. Para essas otimizações multivariadas, os experimentos foram realizados por blocagem e randomização da ordem das medidas, sendo a absorvância integrada empregada como resposta analítica (ver Tabelas A.1 e A.2 – Anexo II). Os modelos de regressão estabelecidos foram validados por análise de variância (ANOVA). A significância dos efeitos também foi avaliada por ANOVA por meio de p-valores. O efeito do fator correspondente foi considerado significativo para p-valores menores que 0,05. Gráficos de Pareto e de superfície (contorno) foram usados para a inspeção visual desses efeitos sobre a resposta analítica.

### 3.6. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL PARA O CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE MÉRITOS

Conforme a literatura,<sup>69</sup> o limite de detecção (LOD) é definido como a menor massa de analito que pode ser detectada pelo método e o limite de quantificação (LOQ) é definido como a menor massa de analito que pode ser quantificada com uma dada

certeza estatística (normalmente, com um nível de confiança de 95 %), conforme Welz e Sperling.<sup>69</sup>

A sensibilidade ( $s$ ) é definida como o coeficiente linear da curva de calibração (ou função de resposta) e descreve a habilidade do método em discernir concentrações (ou massas) de analito muito próximas.<sup>69,98</sup> A massa característica ( $m_0$ ) é definida como a massa do analito que gera uma absorvância integrada de 0,0044 s (correspondendo a 1 % de absorção da radiação da fonte emissora, gerando  $-\log(100\% - 1\%) = 0,0044$ ).<sup>69</sup>

Os LOD e LOQ instrumentais foram calculados usando três e dez vezes, respectivamente, o desvio-padrão da  $A_{\text{int}}$  do branco analítico dividido pela sensibilidade.<sup>69</sup>

Na determinação de S empregando o método DMS, o desvio-padrão do branco analítico foi calculado a partir de dez medidas do papel-filtro que foi preparado seguindo os procedimentos descritos na seção 3.3.1, com a deposição da solução de Pd/Mg pipetada sobre o papel-filtro na fôrma de PTFE (e na plataforma de grafite), mas sem adição de amostra.

Na determinação de Cl<sup>-</sup>, o desvio-padrão das respostas instrumentais foi calculado por meio de dez medidas do branco analítico, que consistia em uma amostra de etanol anidro que passou pelo mesmo procedimento descrito na seção 3.3.2.

Na determinação de P, o desvio-padrão foi calculado por meio de dez medidas do branco analítico, que consistia em um óleo mineral específico (vendido como solvente para amostras oleosas) que passou pelo mesmo procedimento descrito na seção 3.3.3.

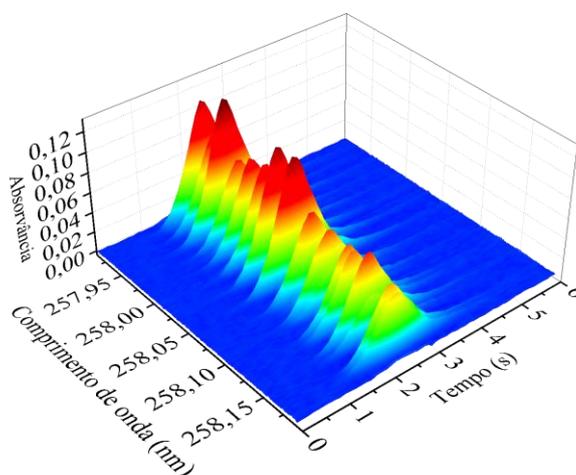
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Visando organizar a discussão dos resultados obtidos para os três analitos, decidiu-se dividir esta seção em três partes – *Parte 4.1: Determinação de enxofre total em gasolina automotiva*, *Parte 4.2: Determinação de cloreto em etanol combustível e Parte 4.3: Determinação de fósforo total em óleo lubrificante automotivo*.

### PARTE 4.1: DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM GASOLINA AUTOMOTIVA

#### 4.1.1. ESCOLHA DA MOLÉCULA-ALVO E SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Diferentes moléculas-alvo foram propostas para a determinação de enxofre em amostras com matrizes diversas por HR GF MAS, conforme a literatura.<sup>12,88,99,100</sup> Dentre elas, a molécula CS com entalpia de dissociação de, aproximadamente,  $713 \text{ kJ mol}^{-1}$  é a que mais se destaca, visto que o reagente formador, geralmente, é oriundo da matriz da amostra ou do próprio forno de grafite. Para isso, a faixa de comprimentos de onda relacionada com o estado de excitação da molécula CS entre 257,913 nm até 258,198 nm foi monitorada (Figura 7).



**Figura 7.** Espectro de absorção da molécula diatômica CS em função do tempo e do comprimento de onda, utilizando as condições otimizadas reportadas na seção experimental. (200 ng de S – Pd/Mg: 20/12  $\mu\text{g}$ ).

Esse intervalo de comprimentos de onda engloba vários níveis rotacionais dentro da transição vibrônica  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+ (0,0)$  na excitação eletrônica da molécula CS.<sup>12,89</sup> Dentre essas estruturas rotacionais, dois comprimentos de onda (257,959 nm e 258,056 nm) foram selecionados para a medição do sinal analítico por serem linhas mais sensíveis

ao analito (maior valor de absorvidade) e por não serem linhas de ressonância de outros elementos interferentes, tais como o Fe.<sup>7,12</sup>

#### 4.1.2. MODIFICADOR QUÍMICO: OTIMIZAÇÃO UNI- E MULTIVARIADA

As condições relacionadas ao uso do modificador químico foram estabelecidas por meio da comparação entre a otimização univariada e a multivariada. Para isso, o procedimento mencionado na seção experimental que envolvia a moagem do papel-filtro impregnado com amostra (procedimento B) foi utilizado para a realização desses estudos devido à melhor precisão entre as medidas (como será discutido nas seções finais).

##### 4.1.2.1. OTIMIZAÇÃO UNIVARIADA

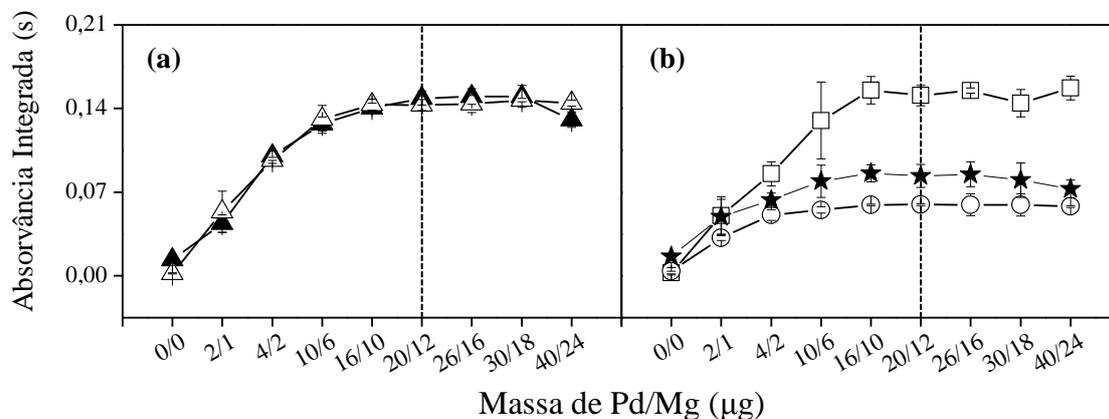
Como primeira abordagem, realizou-se a otimização do modificador químico de forma univariada para avaliar a formação do sinal analítico e estabilidade do analito até a etapa de medição no espectrômetro. De fato, o uso de um modificador químico é essencial para a formação do sinal analítico, como já indicado na literatura.<sup>90,101</sup>

Com relação à natureza do modificador químico, o uso da mistura de Pd/Mg para a determinação de enxofre em diferentes amostras através da molécula diatômica CS é bem descrito na literatura,<sup>22,23,25,90</sup> visto que esta mistura consegue manter este analito estável na fase sólida dentro do forno de grafite até a etapa de vaporização.<sup>22,25,90</sup>

Conforme já descrito na literatura,<sup>90</sup> neste trabalho também foi observado que essa estabilidade foi alcançada quando Pd e Mg eram usados em conjunto (não foi observado sinal quando apenas Pd ou Mg eram aplicados individualmente junto com as amostras ou soluções-padrão). Além disso, o uso desses dois modificadores em conjunto alterava o perfil dos picos (tanto da solução-padrão quanto da amostra e do CRM), tornando-os mais nítidos e definidos (simétricos). Desta forma, a escolha do modificador universal (Pd/Mg) se justifica pela formação (e pelo perfil) do sinal analítico e pela repetibilidade da resposta analítica tanto para a solução-padrão quanto para o CRM 2724b, permitindo assim melhores precisões entre as medidas.

Seguindo as recomendações da literatura, a mistura de Pd/Mg foi preparada em solução alcoólica (propan-2-ol) para melhorar sua interação com a amostra.<sup>90</sup> Inicialmente, a quantidade adequada de Pd/Mg foi avaliada e os resultados desta otimização univariada são apresentados na Figura 8. Esta otimização foi realizada usando soluções-padrão líquidas (solução aquosa ou em xileno – Figura 8a) e o papel-filtro

impregnado com amostra (no caso, ou solução de cisteína, ou amostra G1, ou CRM 2724b – Figura 8b). Para este estudo, as massas de Pd/Mg foram avaliadas entre 0/0 e 40/24  $\mu\text{g}$  e adicionadas sobre as soluções-padrão líquidas ou nas amostras sólidas na plataforma de grafite.



**Figura 8.** Avaliação da massa de modificador químico adicionado sobre a amostra na plataforma de grafite (CMP): (a) soluções-padrão líquidas e (b) papel-filtro impregnado com amostra (análise de sólidos). [ $\blacktriangle$ ] solução aquosa de cisteína (200 ng S), [ $\triangle$ ] solução de enxofre elementar em xileno (200 ng S), [ $\square$ ] papel-filtro impregnado com solução de cisteína (20 mg  $\text{kg}^{-1}$  S – procedimento B), [ $\circ$ ] papel-filtro impregnado com amostra G1 (procedimento B), [ $\star$ ] papel-filtro impregnado com CRM 2724b diluído com amostra G1 (procedimento B). As condições empregadas estão destacadas nos gráficos. Para as amostras sólidas (papel-filtro impregnado), o sinal analítico foi normalizado para uma massa de amostra de 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 1100  $^{\circ}\text{C}$ , Temperatura de vaporização: 2400  $^{\circ}\text{C}$ .

Como pode ser observado na Figura 8a, tanto para a solução de cisteína quanto para a solução de enxofre elementar, um patamar foi alcançado a partir da massa de 16/10  $\mu\text{g}$  de Pd/Mg. Em seguida, foi avaliado o comportamento da solução-padrão de cisteína impregnada no papel-filtro (procedimento B), sendo este resultado apresentado na Figura 8b. Por meio dessas Figuras, constatou-se o mesmo comportamento (perfil do patamar e sensibilidade) tanto das soluções-padrão líquidas (Figura 8a) quanto da solução-padrão depositada no papel-filtro (Figura 8b), o que sugere que o uso de um modificador químico na plataforma é suficiente para estabilizar o analito presente nas soluções-padrão.

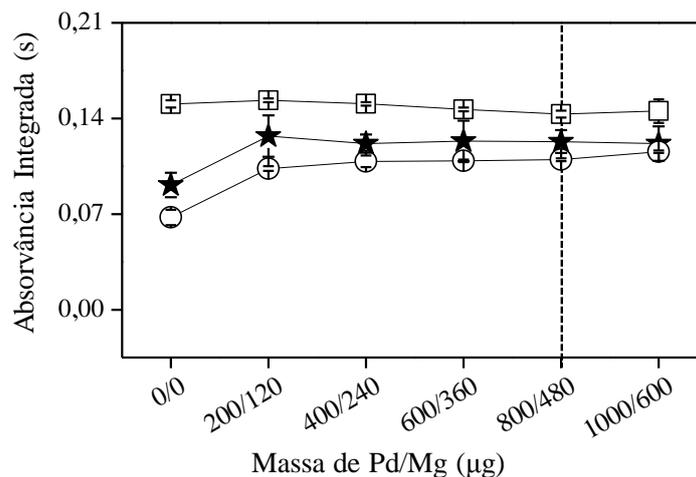
Do mesmo modo, para a amostra G1 e o CRM 2427b (procedimento B), os patamares também foram observados entre 16/10 e 40/24  $\mu\text{g}$ , mas com sinais acentuadamente abaixo do que se esperava (Figura 8b). De fato, esse estudo de otimização indicou que parte do analito era perdida, pois nestas condições apresentadas pelos patamares, as concordâncias para o CRM e amostra de gasolina G1, em comparação com as concentrações de referência das amostras, foram de, aproximadamente,  $69 \pm 7\%$  e

58±6 %, respectivamente. Ou seja, esses resultados sugeriram que havia perdas por volatilização do analito durante as etapas de secagem da amostra na fôrma de PTFE. Ao que tudo indica, isso pode ser explicado pelos diferentes compostos de enxofre presentes nas amostras, que por sua vez possuem propriedades físico-químicas distintas entre si.<sup>2,15,102</sup>

Buscando evitar essas perdas de analito, diferentes modificadores químicos (incluindo modificadores permanentes) foram testados adicionando-os junto à amostra (amostra G1 e CRM 2724b) na fôrma de PTFE e na plataforma de grafite. Esses resultados podem ser conferidos nos Resultados Complementares na seção 7.2 (Figura A.1 e Figura A.2 – Anexo II). Como resultado, as melhores concordâncias foram alcançadas (próximas a 100 %) apenas com a adição da mistura de Pd/Mg (tanto na fôrma de PTFE quanto na plataforma de grafite sobre as amostras sólidas). Assim, nos experimentos seguintes, foi utilizada apenas a mistura de Pd/Mg, sem modificador permanente, junto à amostra na fôrma e na plataforma.

Em seguida, foi realizado um segundo estudo relacionado à quantidade de modificador químico necessária para estabilizar todos os compostos de enxofre da amostra de gasolina no papel-filtro durante a etapa de secagem na fôrma de PTFE. Para fins de simplificação, essa adição de Pd/Mg nessa etapa será aqui chamada de CMM (*Chemical Modifier on the Mold*). Neste estudo foi investigado o intervalo de massas de Pd/Mg entre 0/0 e 1000/600 µg, mantendo as massas de Pd/Mg de 20/12 µg adicionadas sobre o papel-filtro impregnado com a amostra na plataforma de grafite. Para fins de simplificação, essa adição de Pd/Mg adicionada sobre a amostra sólida (papel-filtro impregnado com amostra) na plataforma de grafite, por sua vez, será aqui denominada CMP (*Chemical Modifier on the Platform*).

Os resultados deste estudo de CMM (Figura 9) mostraram que massas de Pd/Mg superiores a 200/120 µg quando adicionadas na fôrma de PTFE (junto com a amostra) estabilizaram as diferentes espécies de enxofre (voláteis e não-voláteis) da amostra G1 e CRM 2427b na matriz do papel-filtro. Esta quantidade de modificador químico corresponde a uma razão molar Pd:S de cerca de 6:1. Este valor é duas vezes maior do que a razão teórica mínima requerida para a quimissorção de S em clusters de Pd, como relatado na literatura.<sup>103</sup>



**Figura 9.** Avaliação da massa de modificador químico adicionado junto à amostra na fôrma de PTFE (CMM). [◻] papel-filtro impregnado com amostra G1 (procedimento B), [◻] papel-filtro impregnado com solução de cisteína (20 mg kg<sup>-1</sup> S – procedimento B), [★] papel-filtro impregnado com CRM 2724b (procedimento B). Foi adicionada mais uma massa de 20/12 µg de Pd/Mg sobre as amostras sólidas na plataforma de grafite. As condições empregadas estão destacadas nos gráficos. Para as amostras sólidas (papel-filtro impregnado), o sinal analítico foi normalizado para uma massa de amostra de 1,0 mg. Temperatura de pirólise: 1000 °C, Temperatura de vaporização: 2400 °C.

Como se fez necessária uma razão molar Pd:S de (no mínimo) 6:1, massas de 800/480 µg de Pd/Mg foram usadas para garantir a quantificação até 150 mg kg<sup>-1</sup> de S nas amostras. Este valor foi escolhido para possibilitar a análise de amostras com concentração de S (pelo menos três vezes) acima do valor estabelecido na legislação brasileira.<sup>18</sup>

É importante ressaltar que o modificador químico adicionado à fôrma de PTFE e presente no papel-filtro impregnado com a amostra é parcialmente introduzido no forno de grafite. Levando isso em consideração, a necessidade de adição de Pd/Mg sobre amostra (impregnada no papel-filtro) na plataforma de grafite foi investigada novamente para todos os sistemas (solução de cisteína, amostra G1 e CRM 2724b), mantendo constante as massas 800/ 480 µg Pd/Mg na fôrma de PTFE. Este estudo pode ser conferido nos Resultados Complementares na seção 7.2 (Figura A.3 – Anexo II). Semelhante ao observado na Figura 8b, um patamar também foi alcançado após 16/10 µg de Pd/Mg para as mesmas amostras avaliadas. No entanto, houve uma elevação significativa deste patamar dos sinais de absorvância integrada para a amostra G1 e CRM 2427b devido à estabilização das espécies voláteis de enxofre na matriz do papel-filtro, provocada pela adição desse modificador (junto à amostra) na fôrma de PTFE. Portanto, para amostras reais, a adição de Pd/Mg (junto à amostra) na fôrma de PTFE e sobre a amostra sólida

(papel-filtro impregnado) na plataforma de grafite foi essencial para estabilizar o analito até a etapa de vaporização, permitindo assim a quantificação.

#### 4.1.2.2. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

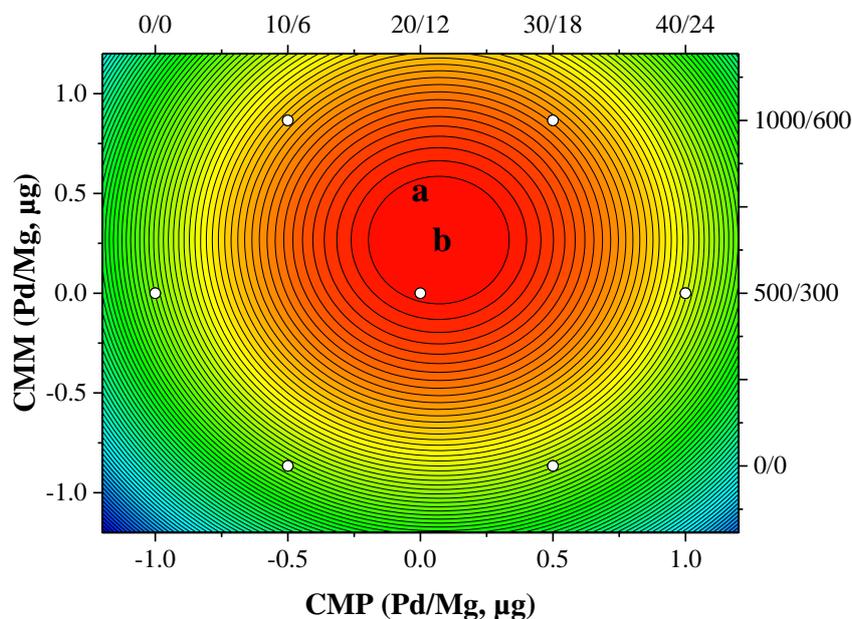
Buscou-se o uso da otimização multivariada para avaliar a relevância e o grau de interação entre os efeitos relativos à adição de modificador químico junto à amostra na fôrma de PTFE (CMM) e, novamente, na plataforma de grafite (CMP) sobre a papel-filtro impregnado com a amostra (procedimento B). A otimização multivariada foi avaliada utilizando, primeiramente, o planejamento fatorial  $2^k$ . As condições experimentais podem ser conferidas na seção 7.2 (Tabela A.1 – Anexo II). Esta primeira abordagem permitiu descobrir que o efeito mais relevante, tanto para a solução-padrão quanto para a amostra, foi gerado pelo fator CMP. Contudo, o teste de curvatura indicou que, para a amostra G1, um modelo de regressão de maior grau deveria ser usado.<sup>58</sup>

Desta forma, um segundo experimento empregando a matriz de Doehlert<sup>104</sup> para dois fatores (CMP e CMM) foi realizado apenas para a amostra G1, a fim de avaliar a quantidade adequada de modificador químico (na fôrma de PTFE e na plataforma) necessária para a estabilização completa do analito, possibilitando a comparação com os valores escolhidos de CMP e CMM na otimização univariada.

Neste experimento, o fator mais proeminente observado no planejamento fatorial completo  $2^k$  (no caso, o fator CMP) foi examinado em cinco níveis, enquanto o fator CMM foi avaliado em três níveis. Os dados experimentais utilizados para desenvolver o modelo matemático são relatados nos Resultados Complementares na seção 8.2 (Tabela A.2 – Anexo II). A representação gráfica do modelo de regressão obtido é expressa pela Figura 10, como gráfico de contorno. A condição ótima (resposta máxima) está incluída no domínio experimental avaliado (representado pela letra b na Figura 10).

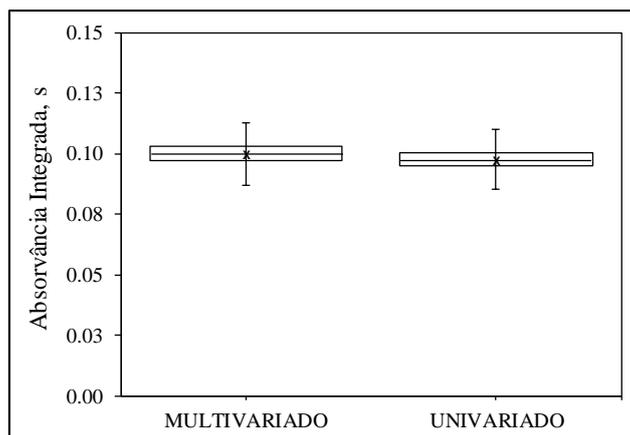
Inicialmente, a análise de variância (Tabela A.3 – Anexo II) atestou que o modelo matemático estabelecido pela matriz Doehlert estava bem ajustado aos dados. Os coeficientes de regressão do modelo foram estatisticamente significativos ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) e sem falta de ajuste ( $p$ -valor: 0,200).<sup>105</sup> Após a validação do modelo, observou-se que tanto o fator CMP quanto fator CMM afetaram significativamente a resposta analítica da amostra G1 (Figura A.6 – Anexo II). Como não foi observado efeito de interação significativo entre esses dois fatores (CMM x CMP, com  $p$ -valor de 0,184  $> 0,05$ ), as condições otimizadas foram estatisticamente equivalentes às obtidas pela otimização

univariada. Devido a isso, o modelo foi recalculado sem essa interação para estabelecer a condição otimizada (valores críticos). Como representado na Figura 10, a máxima resposta seria obtida quando 654/392  $\mu\text{g}$  (CMM) e 21/13  $\mu\text{g}$  (CMP) de Pd/Mg fosse aplicado para a quantificação do analito (ponto assinalado pela letra b, no gráfico de contorno).



**Figura 10.** Gráfico de contorno da otimização do modificador químico para a estabilização do analito no papel-filtro (CMM: modificador químico na fôrma de PTFE junto à amostra) e na plataforma (CMP: modificador químico na plataforma sobre o papel-filtro impregnado com a amostra e pulverizado) usando a matriz de Doehlert (papel-filtro impregnado com a amostra G1 – procedimento B). Os valores otimizados estão marcados no gráfico como: (a) otimização univariada – CMP: 20/12  $\mu\text{g}$  Pd/Mg; CMM: 800/480  $\mu\text{g}$  Pd/Mg; e (b) otimização multivariada – CMP: 21/13  $\mu\text{g}$  Pd/Mg; CMM: 654/392  $\mu\text{g}$  Pd/Mg. Resultados desconsiderando a interação cruzada (CMPxCMM). Valores codificados nos eixos esquerdo e inferior; valores decodificados nos eixos direito e superior.

Como já discutido, na otimização multivariada (planejamento Doehlert), os resultados obtidos foram estatisticamente equivalentes à abordagem univariada, uma vez que os fatores avaliados (CMM e CMP) foram independentes um do outro (com termos cruzados nulos). A Figura 11 demonstra claramente essa equivalência estatísticas (ao nível de confiança de 95 %) entre os valores otimizados (por abordagens univariada e multivariada) por meio de diagramas de caixa. Com isso, a condição otimizada na abordagem univariada foi preservada – 800/480  $\mu\text{g}$  Pd/Mg (no molde de PTFE) e 20/12  $\mu\text{g}$  Pd/Mg (na plataforma de grafite) – visando quantificar até  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  S, conforme descrito na seção anterior.



**Figura 11.** Diagramas de caixa para as respostas usando os valores otimizados de CMM e CMP por estudos multivariado (matriz Doehlert) e univariado. Diagramas gerados à partir das médias das  $A_{int}$  com dispersão representadas pelos limites das caixas (intervalo de confiança ao nível de 95 %) e pelas barras de erro (intervalo de predição ao nível de 95 %). Otimização univariada (CMM: 800/480  $\mu\text{g Pd/Mg}$  e CMP: 20/12  $\mu\text{g Pd/Mg}$ ); Otimização multivariada (CMM: CMM: 654/392  $\mu\text{g Pd/Mg}$  e CMP: CMP: 21/13  $\mu\text{g Pd/Mg}$ ).

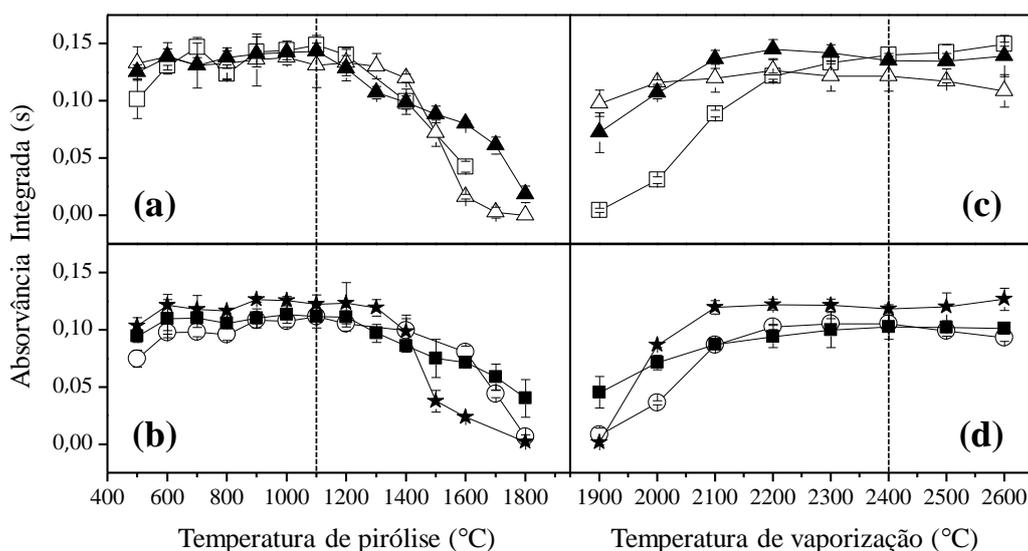
Levando-se isso em consideração, o uso da otimização multivariada se mostrou relevante, visto que permitiu verificar a independência experimental entre esses fatores, ambos relacionados à estabilização do analito na matriz do papel-filtro ou no forno de grafite. No entanto, a otimização univariada teve um papel importante, pois as informações sobre a razão molar Pd:S permitiram o estabelecimento de uma faixa de trabalho adequada no escopo do método DMS, para fins de avaliação da conformidade das amostras de gasolina frente a legislação vigente.

#### 4.1.3. OTIMIZAÇÃO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA

A otimização das temperaturas de pirólise e vaporização (Figura 12) foi estabelecida para os seguintes sistemas: solução-padrão de cisteína em meio aquoso, solução de cisteína impregnada no papel-filtro (procedimento B); solução-padrão de enxofre elementar em xileno, amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimentos A e B) e CRM NIST 2724b impregnada no papel-filtro (procedimento B).

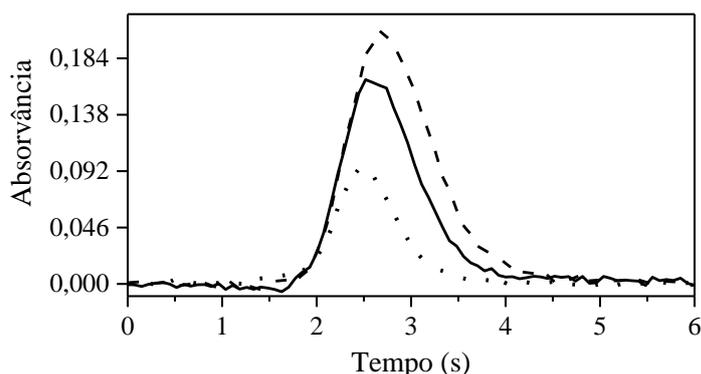
Inicialmente, as curvas de pirólise foram construídas na faixa de 500-1800 °C mantendo a temperatura de vaporização em 2400 °C (Figuras 12a e 12b). Um patamar foi formado entre 600 °C e 1100 °C, e então os sinais analíticos começaram a diminuir rapidamente para a maioria dos sistemas avaliados. Assim, a maior temperatura de pirólise foi escolhida (1100 °C). Além disso, uma melhor precisão foi alcançada nesta temperatura.

As curvas de vaporização foram construídas na faixa de 1900–2600 °C mantendo a temperatura de pirólise em 1100 °C (Figuras 12c e 12d). Para todos os sistemas avaliados, um patamar foi alcançado quando a temperatura de vaporização foi superior a 2200 °C. Como resultado, a temperatura de vaporização de 2400 °C foi escolhida, uma vez que melhores desvios-padrão e perfis de pico simétricos foram obtidos nesta temperatura.



**Figura 12.** Otimização do programa de temperatura do forno de grafite. (a,b) temperatura de pirólise e (c,d) temperatura de vaporização. [▲] solução aquosa de cisteína (200 ng S); [△] solução de enxofre elementar em xileno (200 ng S); [□] Solução de cisteína (20 mg kg<sup>-1</sup> S) impregnada no papel-filtro (procedimento B); [■] Amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A); [○] Amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento B); e [★] Amostra de CRM NIST 2724b impregnada no papel-filtro (procedimento B). As temperaturas otimizadas estão destacadas nos gráficos. Modificador químico: 20/12 µg Pd/Mg (na plataforma de grafite), 800/480 µg Pd/Mg (na fôrma de PTFE). Para as amostras sólidas, os sinais analíticos foram normalizados para uma massa de 1,0 mg.

Os perfis de pico da solução aquosa de cisteína, da amostra G1 e do CRM 2724b (ambos depositados em papel-filtro) foram semelhantes (Figura 13), indicando que, com este programa de temperatura, a molécula diatômica CS pode estar apresentando o mesmo mecanismo de vaporização independentemente da espécie química em que o enxofre está presente. O programa de temperatura otimizado (e empregado no decorrer das análises) está apresentado na Tabela 1.



**Figura 13.** Perfis de pico dos sinais analíticos para a molécula CS usando o programa de temperatura otimizado. Linha sólida: solução aquosa de cisteína (200 ng S); Linha pontilhada: Papel-filtro impregnado com a amostra G1 (procedimento B); Linha tracejada: Papel-filtro impregnado com a amostra de CRM 2724b. Temperatura de pirólise: 1100 °C; Temperatura de vaporização: 2400 °C Modificador químico: 20/12 µg Pd/Mg (na plataforma de grafite), 800/480 µg Pd/Mg (na fôrma de PTFE).

#### 4.1.4. AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIA ESPECTRAL

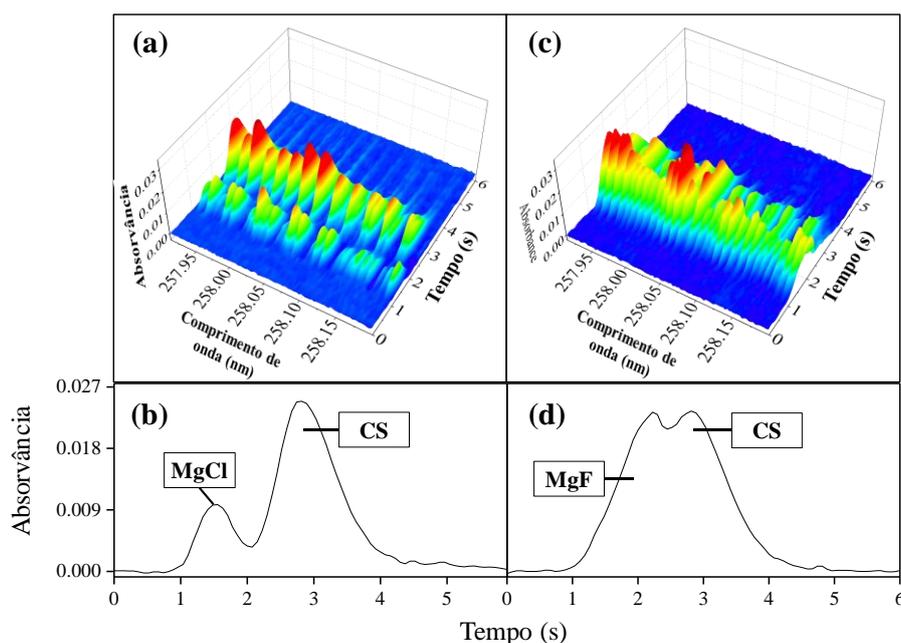
Durante as análises, foi observado o aparecimento de dois conjuntos de estruturas hiperfinas, as quais interferiam diretamente na medida do sinal analítico da molécula diatômica CS (Figura 14). Essas interferências espectrais ocorriam separadamente em duas ocasiões distintas: (i) quando propan-1-ol foi avaliado como solvente para a preparação do modificador químico (para estabilizar as espécies voláteis do analito no papel-filtro na fôrma de PTFE – e usando o procedimento B), e (ii) quando os discos de papel-filtro (impregnado com a amostra) de 1,5 mm de diâmetro eram analisados (procedimento A).

No caso (i), as estruturas rotacionais apareceram muito próximas (e levemente sobrepostas) ao sinal da molécula CS (entre 1 e 2 s – ver Figuras 14a e 14b) para a amostra tratada pelo procedimento B. Já no caso (ii), a estruturas rotacionais se sobrepunham ao sinal analítico (ver Figuras 14c e 14d) para a amostra tratada pelo procedimento A. Conseqüentemente, em ambos os casos, observava-se um viés positivo nos resultados. Além disso, nenhuma dessas estruturas rotacionais fazia correspondência com as informações sobre moléculas diatômicas disponibilizadas no banco de dados do *software* (fornecido pela fabricante do equipamento).

Em virtude disto, foi realizada uma investigação sistemática para descobrir quais moléculas eram responsáveis por essas interferências espectrais. Para isso, vários compostos e combinações de modificadores químicos foram investigados, aplicando-se

as mesmas condições instrumentais utilizadas para formação da molécula CS. Dentre esses compostos, observou-se que soluções feitas a partir de compostos que continham cloreto ou fluoreto na sua fórmula química (juntamente com soluções de sais de magnésio) apresentavam os mesmos perfis de estruturas rotacionais. Assim sendo, formulou-se a hipótese de que as moléculas diatômicas MgCl e MgF eram as responsáveis por essas interferências.

De fato, essas moléculas diatômicas são conhecidas e já foram investigadas para determinações de flúor e cloro, conforme relatado na literatura.<sup>9,106</sup> Para confirmar essa suposição, vários comprimentos de onda característicos relacionados às moléculas MgF e MgCl (e disponíveis na literatura) foram monitorados.<sup>107</sup> Usando o mesmo programa de temperatura, todos os comprimentos de onda investigados forneceram as características estruturas rotacionais da molécula MgCl (ou MgF) com o mesmo comportamento térmico e perfis de pico (semelhantes aos observados nas Figuras 14a e 14c).



**Figura 14.** Interferências espectrais provocadas pelas moléculas diatômicas MgF (a, b) e MgCl (c, d) sobre o sinal da molécula CS, utilizando as condições otimizadas reportadas na seção experimental.

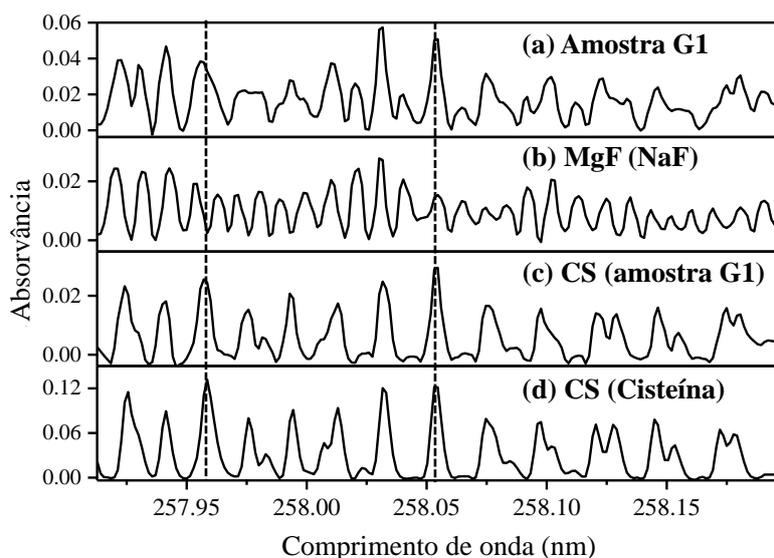
Seguida de uma investigação cuidadosa, descobriu-se que a fonte de cloreto era o propan-1-ol, inicialmente, utilizado como solvente para a preparação da mistura de Pd/Mg, também depositada (junto à amostra) na fôrma de PTFE. Por outro lado, a fonte de fluoreto era o próprio papel-filtro (e não a fôrma de PTFE como se pensava ser), uma

vez que se descobriu que este dispositivo celulósico (em específico) passava por um processo de descontaminação com HF durante sua fabricação, resultando em um resíduo de fluoreto no material.

Após a identificação das interferências (e suas fontes), seus espectros de referência foram obtidos separadamente, com soluções de NaF (para a molécula MgF) ou HCl (para a molécula MgCl), juntamente com uma solução de  $Mg(NO_3)_2$ , usando as mesmas condições instrumentais (comprimento de onda e programa de temperatura do forno) otimizadas para a molécula CS. Esses espectros também foram utilizados para identificação e supressão do sinal das moléculas interferentes através da execução do algoritmo de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC).<sup>12</sup> Essa supressão pode ser conferida nos Resultados Complementares na seção 7.2 (Figura A.7 – Anexo II).

Para a molécula MgCl, o uso do LSBC se tornou desnecessário após a descoberta de sua procedência. Neste caso, devido à mudança do solvente do modificador químico (trocando o propan-1-ol para o propan-2-ol). No entanto, quando o procedimento A foi empregado – para avaliar a distribuição do analito sobre o papel-filtro (seção 4.1.6) ou para a determinação de enxofre nas amostras (seções 4.1.9 e 4.1.10) - o uso do algoritmo LSBC foi necessário para a supressão do sinal da molécula MgF.

Na Figura 15 é apresentada a contribuição da molécula diatômica MgF, como interferência espectral, sobre o sinal da molécula CS para a amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A). Para esta avaliação, o sinal da molécula MgCl foi previamente suprimido do espectro usando o algoritmo LSBC. As linhas rotacionais do analito com a interferência espectral causada pela molécula MgF são apresentadas na Figura 15a. O espectro de referência desta molécula foi obtido e é exposto na Figura 15b. Em seguida, o espectro da molécula MgF foi suprimido do espectro mostrado na Figura 15a usando o algoritmo LSBC. O espectro resultante é apresentado na Figura 15c. Como pode ser visto, este espectro mostra mudanças significativas em relação ao ilustrado na Figura 15a. Além disso, seu perfil no domínio dos comprimentos de onda é idêntico ao espectro da solução aquosa de cisteína (Figura 15d), também confirmando que a molécula MgF era a molécula diatômica interferente.

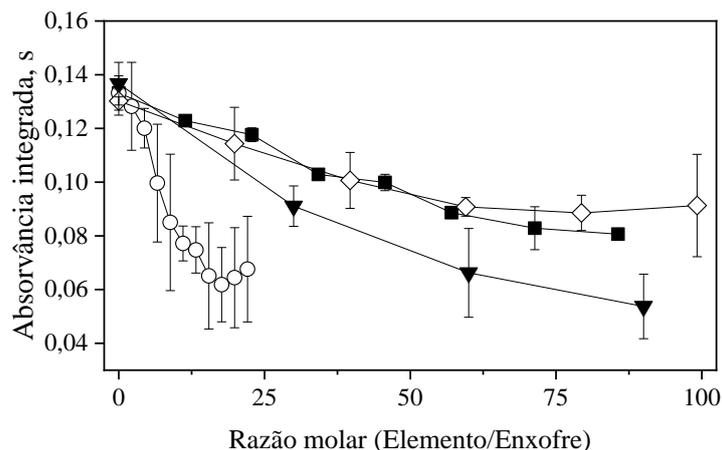


**Figura 15.** Interferência espectral sobre o sinal analítico da molécula CS causado pela molécula diatômica MgF. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda da: (a) amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A), (b) molécula diatômica MgF gerada pela solução de  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ NaF}$  ( $10 \text{ }\mu\text{L}$ ) na presença de solução de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , (c) amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento A) após a supressão do espectro da molécula MgF (correção pelo algoritmo LSBC), (d) solução aquosa de cisteína ( $200 \text{ ng}$ ). Os comprimentos de onda monitorados estão destacados no gráfico. Modificador químico: Pd/Mg em propan-1-ol (o sinal da molécula MgCl foi previamente suprimido por LSBC).

#### 4.1.5. ESTUDOS DE POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS QUÍMICAS

Outro estudo realizado foi a avaliação univariada da presença de potenciais interferências químicas relacionados à formação da molécula CS. No caso, foram avaliados os elementos da mesma família do carbono – elementos do grupo 14 da tabela periódica –, como o Si, o Ge, o Sn e o Pb. Tais elementos são conhecidos formadores de moléculas diatômicas com o analito ( $\text{SiS}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{SnS}$  e  $\text{PbS}$ ).<sup>89</sup> Para isso, uma solução-padrão de cisteína foi contaminada com diferentes concentrações desses elementos.

Na Figura 16 é apresentada a resposta analítica em função da razão molar entre o elemento do grupo 14 e o analito (razão elemento:enxofre). Observa-se nessa Figura que houve uma supressão significativa do sinal analítico pela presença desses interferentes até uma certa razão molar (característica de cada elemento), a partir da qual ocorre a formação de um patamar (uma estabilização da resposta).



**Figura 16.** Avaliação de potenciais fontes de supressão para a formação da molécula CS provocadas por elementos (do grupo 14 da tabela periódica) formadores de moléculas diatômicas com o analito. Si [■], Ge [○], Sn [▼] e Pb [◇]. Temperatura de pirólise: 1100 °C; Temperatura de vaporização: 2400 °C. Modificador químico: 20/12 µg Pd/Mg.

Esse comportamento da resposta analítica evidencia a competição entre a formação da molécula CS e reações concomitantes do analito com esses elementos para a formação de suas respectivas moléculas diatômicas. Como constatado na Figura 16, o Ge exerce um efeito negativo sobre a resposta analítica, suprimindo de forma mais acentuada o sinal da molécula CS, seguindo dos demais elementos (Sn, Si e Pb).

Desta forma, o grau de supressão do sinal de absorvância integrada da molécula CS segue a singular ordem: Ge>Sn>Si>Pb. Esse comportamento pode estar indicando a ordem de volatilidade (maior pressão de vapor) dos monossulfetos do grupo 14 da tabela periódica (GeS>SnS>SiS>PbS). Consequentemente, a entalpia de vaporização (sublimação ou decomposição) relacionada a essas moléculas diatômicas deve aumentar na mesma ordem, neste caso, se for considerada válida a equação de Clapeyron-Clausius (que relaciona a pressão de vapor e a entalpia de vaporização).

Esse fato demonstra que a energia de dissociação ( $D_0$  na Tabela 2) não deve ser a única propriedade termodinâmica a ser levada em conta quando se trata da avaliação de moléculas diatômicas para a determinação de não metais, como é normalmente tratado na literatura.<sup>9,10,12</sup>

De fato, há várias lacunas que precisam ser preenchidas para a elucidação dos mecanismos envolvidos, sendo necessário ainda compreender quais os parâmetros ou propriedades físico-químicas que estão relacionadas a formação das mencionadas moléculas diatômicas.<sup>108</sup> Com base nesse estudo de interferências químicas, é possível

verificar que, possivelmente, a entalpia de vaporização pode desempenhar um papel importante na compreensão desses mecanismos.

Por fim, interferências químicas provocadas pela presença de Ge ou Sn dificilmente serão encontradas na análise de amostras combustíveis no intervalo de razão molar investigado. Todavia, a determinação de S via molécula CS pode ser dificultada em amostras como a gasolina de aviação, na qual ainda é permitida a adição de Pb na forma de espécies orgânicas (tetraetilchumbo),<sup>109,110</sup> ou ainda, em amostras de óleo diesel ou biodiesel pela possível presença de Si.<sup>111,112</sup> Assim, para evitar resultados enviesados, sugere-se investigar a presença desses elementos nas amostras analisadas.

**Tabela 2.** Alguns parâmetros termodinâmicos dos monossulfetos do grupo 14 da tabela periódica.<sup>113</sup>

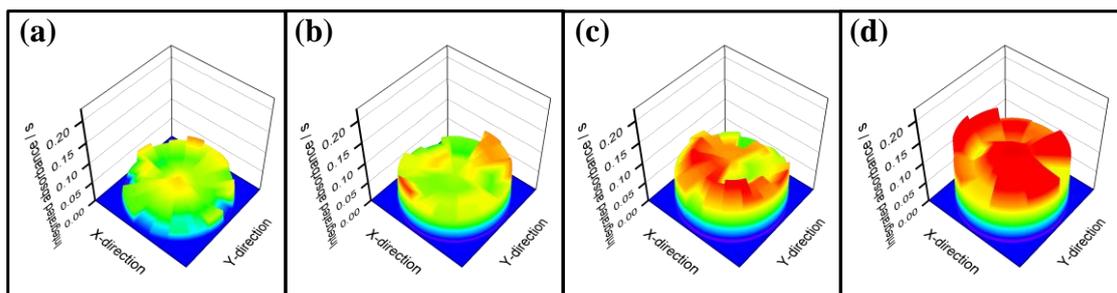
Parâmetros*	CS	SiS	GeS	SnS	PbS
$\Delta_f H^\circ_{298K}$ , kJ mol <sup>-1</sup>	286,5	105,9	97,1	111,6	131,7
$\Delta_f G^\circ_{298K}$ , kJ mol <sup>-1</sup>	235,0	54,4	45,7	64,3	85,7
$S^\circ$ , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	210,4	223,6	235,3	242,1	251,2
$D_0$ , kJ mol <sup>-1</sup>	700	617	534	467	398

\* $\Delta_f H^\circ_{298K}$ : entalpia-padrão de formação;  $\Delta_f G^\circ_{298K}$ : energia livre padrão de formação de Gibbs;  $S^\circ$ : entropia absoluta a 1 bar e 25 °C;  $D_0$ : energia de dissociação

#### 4.1.6. ESTUDOS DE EFEITO CROMATOGRÁFICO E OTIMIZAÇÃO DO VOLUME DE AMOSTRA LÍQUIDA

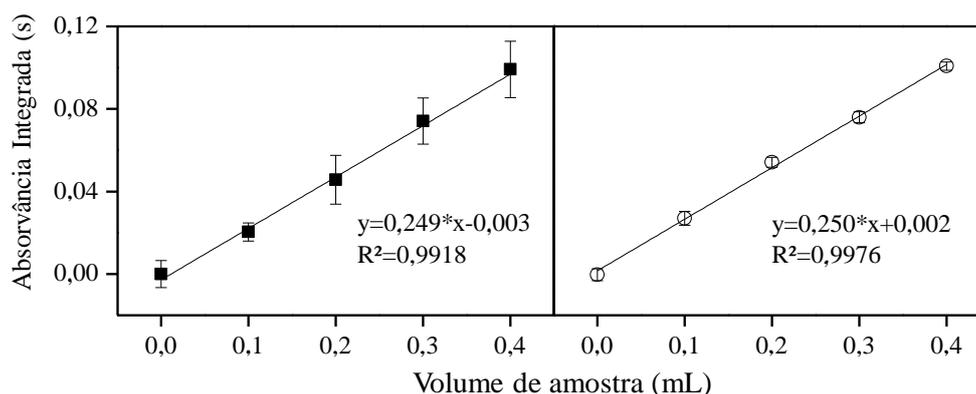
Um comportamento interessante que ocorre quando o método DMS é empregado consiste na distribuição heterogênea (ou acúmulo) do analito em diferentes regiões do papel-filtro.<sup>39,114,115</sup> Essa distribuição, já descrita na literatura para diferentes analitos<sup>114-117</sup> e denominada efeito cromatográfico, normalmente ocorre de duas formas: o analito pode se acumular mais ao centro (efeito cone) ou nas bordas (efeito vulcão) do disco de papel-filtro.<sup>118</sup>

Para avaliar esse perfil de distribuição do analito, discos de 1,5 mm (procedimento A) foram retirados de três zonas diferentes do papel-filtro de 20 mm de diâmetro impregnado com a amostra G1 (centro, intermédio e borda). Nesta mesma avaliação, volumes de amostra entre 100 µL e 400 µL também foram investigados para constatar se havia alguma influência deste parâmetro sobre a distribuição do analito no papel-filtro.



**Figura 17.** Perfil de distribuição do analito sobre o papel-filtro para diferentes volumes de amostra: (a) 100  $\mu\text{L}$ , (b) 200  $\mu\text{L}$ , (c) 300  $\mu\text{L}$  e (d) 400  $\mu\text{L}$  de amostra G1. Modificador químico: 20/12  $\mu\text{g}$  Pd/Mg na plataforma e 800/480  $\mu\text{g}$  Pd/Mg na forma de PTFE. (Diâmetro do papel-filtro impregnado com amostra: 20 mm).

De fato, uma tendência de espalhamento do analito (do centro para a borda) foi observada para todos os volumes de amostra inspecionados, conforme demonstrado na Figura 17. Embora os valores dos sinais analíticos tenham aumentado linearmente com o volume da amostra, para ambos os procedimentos A e B avaliados (Figura 18), a precisão dos resultados para o procedimento A foi consideravelmente inferior ao procedimento B, conforme demonstrado pelas barras de erro da Figura 18a. Isso está de acordo com os resultados obtidos anteriormente para a determinação de Pb e Ni, utilizando uma abordagem semelhante.<sup>39</sup> Desta forma, o procedimento B mostrou-se mais conveniente para avaliação dos estudos seguintes e, como tal, ele foi adotado para melhorar a precisão das medidas do método proposto.



**Figura 18.** Avaliação do volume de amostra de gasolina automotiva depositado e seco sobre o papel-filtro. Amostra G1 foi impregnada no papel-filtro e dois procedimentos de amostragem foram estudados: [■] disco de 1,5 mm de papel-filtro impregnado com a amostra (procedimento A); e [○] disco de 20 mm impregnado com a amostra e pulverizado (procedimento B). O sinal analítico foi normalizado para uma massa de 1,0 mg de amostra sólida.

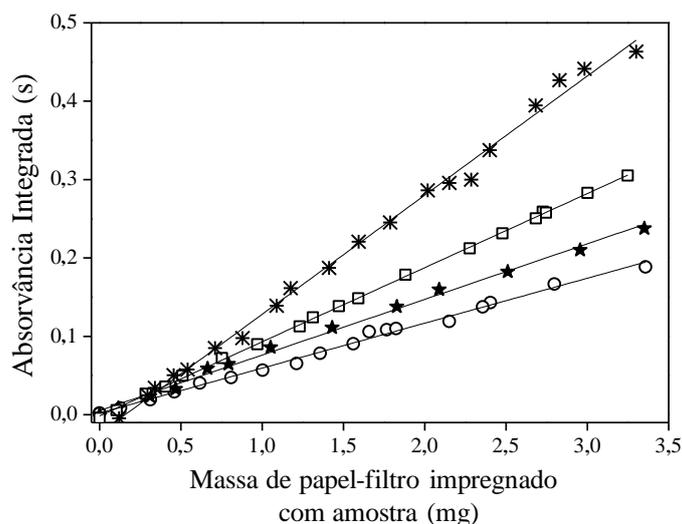
A otimização do volume de amostra (Figura 18) indicou que a detectabilidade do método poderia ser melhorada se volumes de amostra maiores fossem usados.<sup>39</sup> Assim, o volume máximo de amostra de 400 µL foi selecionado para as análises, visto que volumes de amostra maiores (junto com o modificador químico) excederiam a capacidade máxima dos compartimentos da fôrma de PTFE.

#### 4.1.7. ESTUDO DE MASSA DE PAPEL-FILTRO IMPREGNADO COM AMOSTRA

Foi avaliado o intervalo de massa de papel-filtro (impregnado com amostra – procedimento B) adequada para fazer as análises, de forma a fazer com que o teor de analito estivesse dentro da faixa de trabalho do método. Este estudo foi realizado para os seguintes sistemas (todos impregnados em papel-filtro – procedimento B): solução de cisteína, amostra G1, amostra G5 e CRM NIST 2724b. O intervalo de massa foi analisado entre 0,1 e 3,3 mg, de cada um dos sistemas.

Como pode ser observado na Figura 19, diferentes inclinações para cada curva foram observadas. Este comportamento já era esperado, uma vez que as concentrações de enxofre dos sistemas avaliados não eram as mesmas e as amostras líquidas possuíam densidades diferentes. Os sinais analíticos aumentaram linearmente ao longo de toda a faixa de massa avaliada, e todas as curvas apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,995.

Com efeito, esses resultados indicaram que não houve influência da matriz do papel-filtro sobre as respostas analíticas na faixa de massa avaliada. Contudo, esse intervalo de massa de amostra teve que ser restringido devido a dois problemas: (i) massas inferiores a 0,3 mg eram difíceis de manusear e pesar sobre a plataforma, e (ii) uma quantidade considerável de depósito de carbono permanecia na plataforma de grafite quando massas de amostra acima de 1,5 mg eram analisadas. Portanto, o intervalo entre 0,3 e 1,5 mg de massa de papel-filtro impregnado com amostra foi usada nas análises. Inclusive, a massa máxima de papel-filtro de 1,5 mg foi usada para calcular alguns parâmetros de mérito do método, como será apresentado posteriormente.



**Figura 19.** Estudo de massa de papel-filtro impregnado com amostra (Procedimento B) a ser introduzida na instrumentação. [□] Papel-filtro impregnado com solução aquosa de cisteína 20 mg kg<sup>-1</sup> S (R<sup>2</sup>: 0,9996); [○] Papel-filtro impregnado com amostra G1 (R<sup>2</sup>: 0,9948); [\*] Papel-filtro impregnado com amostra G5 (R<sup>2</sup>: 0,9960); e [★] Papel-filtro impregnado com amostra CRM NIST 2724b (R<sup>2</sup>: 0,9956). Neste estudo foi empregado o procedimento B para todas as amostras.

#### 4.1.8. AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE CALIBRAÇÃO COM DIFERENTES FONTES DE ENXOFRE E PARÂMETRO DE MÉRITO

Foram avaliados sete diferentes compostos contendo enxofre para a construção das curvas de calibração analítica e definição dos parâmetros de mérito. Para esta avaliação, utilizou-se calibração externa com soluções destes compostos de enxofre em diferentes meios (aquoso e orgânico). Essas soluções foram pipetadas manualmente na plataforma de grafite juntamente com o modificador químico. Além disso, o método de equiparação de matriz foi avaliado como uma abordagem de calibração.<sup>55</sup> Para isso, a solução de cisteína foi impregnada em papel-filtro (procedimento B), portanto, gerando uma solução-padrão sólida, semelhante ao que foi proposto por Nomura *et al.*<sup>37</sup>

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros de mérito obtidos para as sete fontes de enxofre para fins de comparação. As sensibilidades (coeficientes angulares dos modelos de regressão linear)<sup>69</sup> de todas as curvas de calibração não apresentaram diferença estatística utilizando o teste de paralelismo.<sup>119</sup> Além disso, a faixa linear de trabalho foi semelhante para todas as curvas. Isso demonstra que uma curva de calibração externa com qualquer um desses compostos contendo enxofre pode ser usada para a quantificação do analito.

Os LOD e LOQ do método (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) foram calculados usando os LOD e LOQ instrumentais definidos na seção Experimental, a massa máxima de papel-filtro (impregnado com a amostra) que foi pesada na plataforma de grafite (1,5 mg), a massa média do disco de papel-filtro inteiro (disco de 20 mm –  $40 \pm 5$  mg), e o volume ( $400,0 \pm 0,1$   $\mu\text{L}$ ) e densidade ( $754 \pm 8$   $\text{g L}^{-1}$ ) da amostra de gasolina impregnada no papel de filtro.<sup>39</sup>

**Tabela 3.** Parâmetros de mérito do método comparando sete diferentes fontes de enxofre para a determinação deste analito em gasolina automotiva por HR-CS GF MAS via molécula diatômica CS pelo método DMS.

Parâmetros	Sensibilidade, (s $\mu\text{g}^{-1}$ )	Coefficiente de determinação $R^2$	LOD / LOQ do método, ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Faixa, ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$m_0$ , (ng)
Cisteína	0,666	0,9986	0,6 / 1,9	2 - 130	7
$\text{H}_3\text{NSO}_3$	0,679	0,9946	0,6 / 1,8	2 - 140	6
Tiouréia	0,647	0,9956	0,6 / 1,9	2 - 135	7
KSCN	0,659	0,9987	0,6 / 1,9	2 - 130	7
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,674	0,9983	0,6 / 1,8	2 - 130	7
$\text{BeSO}_4$	0,653	0,9964	0,6 / 1,9	2 - 135	7
S (xileno)	0,678	0,9968	0,6 / 1,8	2 - 105	6
EdM*	0,670	0,9997	0,6 / 1,8	2 - 130	7

\*Equiparação de matriz: solução aquosa de cisteína impregnada em papel-filtro (procedimento B: amostra sólida pulverizada)

Usando o método DMS proposto, as massas características ( $m_0$ ) obtidas foram equivalentes para todas as fontes de S avaliadas, e comparáveis às obtidas por Gunduz e Akman,<sup>120</sup> para os mesmos comprimentos de onda (e pixels) que os usados neste trabalho, sendo encontrada  $m_0$  igual a 7,5 ng.<sup>120</sup>

Como pode ser visto na Tabela 3, os parâmetros de mérito obtidos foram, essencialmente, equivalentes. Além disso, para todos os compostos avaliados, a faixa de trabalho se mostrou adequada, pois englobava o valor limite de enxofre em gasolina automotiva estabelecido na legislação brasileira ( $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ S}$ ).<sup>18</sup>

#### 4.1.9. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO

A exatidão do método foi avaliada usando dois materiais de referência certificados (CRM NIST 2723a e 2724b) com diferentes concentrações de enxofre. Esses materiais certificados foram diluídos em tolueno para facilitar o processo de secagem e adequar a concentração do analito à faixa de trabalho do método. Os CRMs também foram diluídos em uma amostra de gasolina previamente analisada (amostra G1 – o teor de enxofre da

amostra foi subtraído das concentrações medidas) para corresponder à matriz da gasolina. Os resultados são relatados na Tabela 4, na qual a cisteína foi usada como fonte de enxofre para a calibração externa.

**Tabela 4.** Concentração total de S (em mg kg<sup>-1</sup>) nos materiais de referência certificados de óleo diesel usados para a avaliação da exatidão do método proposto (Procedimento B: amostra sólida pulverizada). Todos os valores são expressos como média ± intervalo de confiança ao nível de 95 % para 15 medidas (n=3, cinco replicatas para cada amostra). Valor de t crítico: 2,14

<b>Materiais de Referência Certificado</b>				
	NIST 2723a		NIST 2724b	
<b>Valor certificado</b>	10,90 ± 0,31		426,5 ± 5,7	
<b>Solvente</b>	Gasolina*	Tolueno	Gasolina	Tolueno
<b>Encontrado</b>	11,0 ± 0,5	10,8 ± 0,3	428 ± 28	428 ± 22
<b>Concordância, %</b>	101 ± 9	99 ± 6	100 ± 12	100 ± 9
<b>Valor de t</b>	0,43	0,63	0,11	0,17

\*Amostra G1: A concentração de S da amostra foi subtraída dos valores medidos

Usando cisteína como fonte de enxofre, os valores obtidos para as concentrações do analito apresentadas nesta Tabela não foram significativamente diferentes dos valores certificados, a um nível de confiança de 95 %. Inclusive, as concordâncias entre os valores certificados e os valores obtidos pelo método DMS ficaram entre 99 % e 101 %. Além disso, resultados equivalentes foram observados para as demais fontes de enxofre. Isto pode ser conferido nos Resultados Complementares da seção 7.2 (Tabela A.4 – Anexo II).

A exatidão também foi avaliada por meio de testes de recuperação. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com recuperações entre 95 % e 106 %, dentro da faixa de concentração avaliada (Tabela 5). Além disso, esses resultados corroboram com a premissa de que a matriz do papel-filtro impregnado com a amostra (procedimento B) não interferiu na determinação de S.

**Tabela 5.** Resultados do teste de recuperação em dois níveis de concentração para a determinação de S em gasolina automotiva por HR-CS GF MAS usando o método DMS (Procedimento B: amostra sólida pulverizada). Todos os valores são expressos como média  $\pm$  desvio padrão para 15 medidas ( $n=3$ , cinco replicatas cada – calibração externa usando solução aquosa de cisteína)

Amostra	Concentração de Enxofre, mg kg <sup>-1</sup>		Recuperação, %
	Adicionado*	Encontrado	
G1	0	22 $\pm$ 4	-
	32	52 $\pm$ 5	95 $\pm$ 9
	60	85 $\pm$ 5	106 $\pm$ 7
G2	0	19 $\pm$ 2	-
	32	50 $\pm$ 1	95 $\pm$ 4
	60	81 $\pm$ 3	103 $\pm$ 5

\* Solução de enxofre elementar em xileno

#### 4.1.10. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM AMOSTRAS REAIS DE GASOLINA

Para a determinação de enxofre, seis amostras de gasolina foram analisadas usando o método DMS e os procedimentos A e B (descritos na seção 3.3.1.2) para fins de comparação. Os resultados mostrados na Tabela 6 são comparados com os obtidos através do método de referência ASTM D5453.<sup>82</sup>

**Tabela 6.** Concentração de S total (em mg kg<sup>-1</sup>) em seis amostras reais de gasolina automotiva por HR-CS GF MAS usando o método DMS comparando os procedimentos A e B. Valores expressos como média  $\pm$  desvio-padrão para 15 medidas ( $n=3$ , 5 replicatas cada). Calibração externa usando solução de cisteína. Valores t apresentados em parênteses – valor de t crítico: 2,02.

Amostra	ASTM D5453*	Procedimento A**		Procedimento B***	
		Encontrado	Concordância (%)	Encontrado	Concordância (%)
G1	23 $\pm$ 2	22 $\pm$ 12 (0,23)	97 $\pm$ 54	22 $\pm$ 1 (1,00)	98 $\pm$ 5
G2	20 $\pm$ 2	22 $\pm$ 10 (0,94)	112 $\pm$ 51	20 $\pm$ 1 (0,36)	101 $\pm$ 6
G3	26 $\pm$ 3	24 $\pm$ 9 (0,87)	93 $\pm$ 33	25 $\pm$ 2 (1,33)	97 $\pm$ 7
G4	39 $\pm$ 3	33 $\pm$ 14 (1,57)	86 $\pm$ 36	38 $\pm$ 1 (1,11)	98 $\pm$ 2
G5	46 $\pm$ 2	45 $\pm$ 7 (0,70)	97 $\pm$ 15	46 $\pm$ 4 (0,4)	101 $\pm$ 10
G6	42 $\pm$ 1	40 $\pm$ 14 (0,53)	96 $\pm$ 33	41 $\pm$ 3 (0,8)	98 $\pm$ 6

\* Método referência: ASTM D5453<sup>82</sup>; \*\* Procedimento A: disco de 1,5 mm de diâmetro;

\*\*\* Procedure B: papel-filtro pulverizado impregnado com amostra

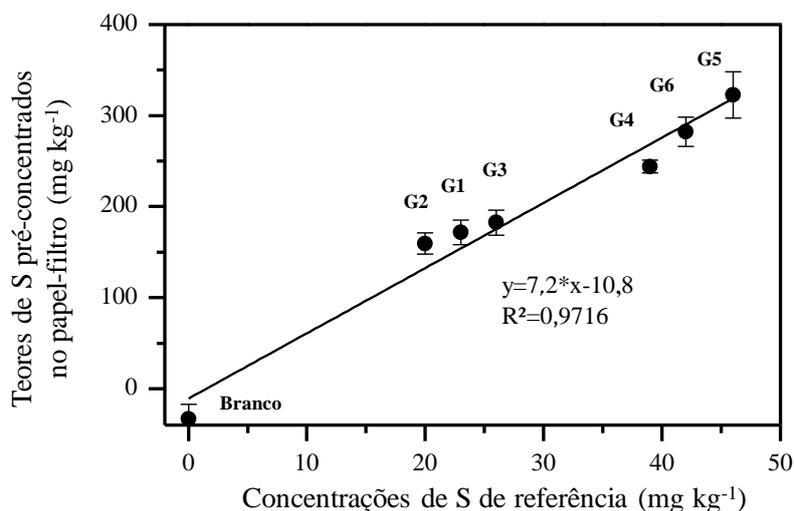
Como se pode verificar, todas as amostras apresentaram teores de S acima do LOQ do método, com concentrações entre 20 e 46 mg kg<sup>-1</sup> S. Como esperado, a precisão dos resultados foi melhor para o Procedimento B, visto que ocorre a homogeneização da amostra pela moagem (como discutido na seção 4.1.6).<sup>39</sup>

Os resultados obtidos para as seis amostras não mostraram diferença estatística ao nível de confiança de 95 % usando o teste t de Welch (procedimento A – para variâncias desiguais) ou o teste t de Student (procedimento B – para variâncias iguais)<sup>121</sup> quando comparados com os valores de concentração de S obtido pelo método de referência, corroborando, assim, com a avaliação da exatidão do método DMS.

Por fim, as concentrações de enxofre presentes em todas as amostras de gasolina automotiva analisadas ficaram estatisticamente abaixo do valor máximo permitido pela atual legislação brasileira de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  S (pelo teste t de Student ao nível de confiança de 95 %) estando aptas, nesse quesito, a serem comercializadas.<sup>18</sup>

#### 4.1.11. ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO ANALITO NO PAPEL-FILTRO

Como consideração final, avaliou-se o grau de pré-concentração do analito da fase líquida (gasolina) para a sólida (papel-filtro). Para esse estudo, os valores de referência das concentrações de S das amostras (obtidos pelo método ASTM D5453),<sup>82</sup> e os valores de S pré-concentrado no papel-filtro (medidos via HR-CS GF MAS) foram correlacionados mediante o emprego de um gráfico de dispersão e um modelo de regressão linear foi usado para a obtenção do fator de pré-concentração (FP) do método, sendo isso apresentado na Figura 20.



**Figura 20.** Determinação do fator de pré-concentração do analito (calculado usando as 6 amostras impregnadas no papel-filtro – do G1 ao G6). O primeiro ponto da curva correspondeu ao branco do papel-filtro pulverizado e impregnado apenas com a solução de Pd/Mg (procedimento B).

Como pode ser observado nesta Figura, o FP obtido foi  $7,2 \pm 0,5$ , o qual consiste no coeficiente angular do modelo de regressão. Esse valor de FP está de acordo com o valor calculado de  $7,5 \pm 0,9$ , o qual foi estimado usando parâmetros como: volume de amostra depositada, densidade da amostra e a massa média do disco papel-filtro de 20 mm impregnando com a amostra.

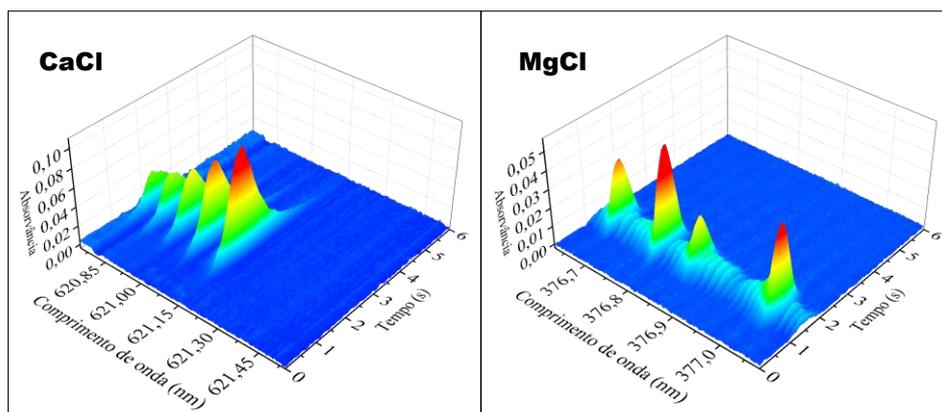
## PARTE 4.2: DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM ETANOL COMBUSTÍVEL

### 4.2.1. ESCOLHA DA MOLÉCULA-ALVO E SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Conforme a literatura, foram propostas seis moléculas diatômicas, até o momento, para a determinação de Cl<sup>-</sup> via absorção molecular, são elas: AlCl, InCl, SrCl, GaCl, CaCl e MgCl.<sup>10</sup> Neste trabalho, foram avaliadas as duas últimas como moléculas-alvos para a determinação de cloreto nas amostras de etanol combustível, pois são moléculas com elevada estabilidade térmica (temperatura de aparecimento acima de 1800 °C), seus reagentes formadores estarem (economicamente) acessíveis em elevada pureza e serem de fácil remoção do forno de grafite.<sup>107</sup>

Em virtude da concentração relativamente baixa de íons cloreto presente nas amostras, optou-se pelo monitoramento das regiões espectrais nas quais estão presentes as linhas de absorção mais sensíveis de cada molécula-alvo formada pelo analito e um outro elemento (coelemento), assim, permitindo a sua determinação na faixa de concentração da ordem de mg kg<sup>-1</sup>.

Para a molécula-alvo CaCl, foi monitorada a faixa de comprimentos de onda de 620,743 a 621,543 nm onde ocorre a transição  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma (0,0)$ , sendo escolhida a linha mais sensível de 621,145 nm, a qual não apresentava sobreposição espectral com outros elementos, para a medição do sinal analítico. Para a molécula-alvo MgCl, foi monitorado o intervalo de comprimentos de onda de 376,627 nm a 377,079 nm, onde ocorre a transição  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+ (0,0)$ . Neste caso, por apresentar menor sensibilidade, o sinal analítico para essa molécula-alvo foi obtido pela soma das áreas de absorção geradas pelo conjunto de comprimentos de onda de 376,6790 nm, 376,7881 nm e 377,029 nm, os quais correspondiam às linhas de absorção características mais sensíveis dessa molécula. Na Figura 21 são apresentados os espectros em função do tempo das moléculas diatômicas CaCl e MgCl nos intervalos de comprimentos de onda citados.<sup>107</sup>



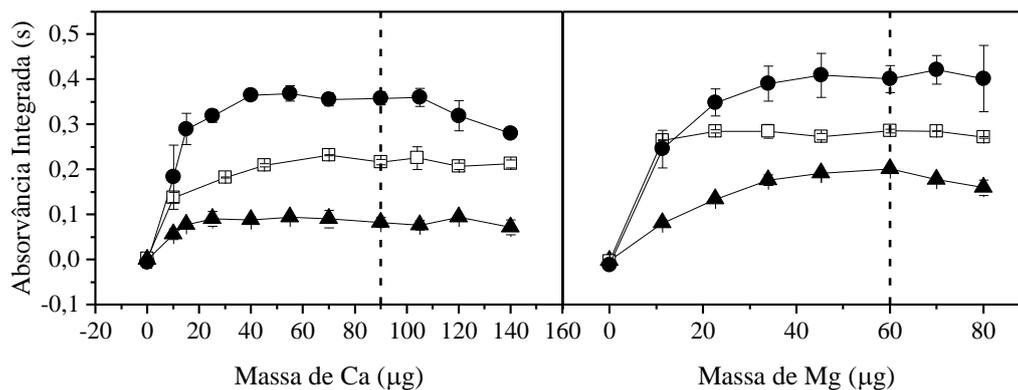
**Figura 21.** Espectros resolvidos no tempo das moléculas diatômicas CaCl e MgCl utilizando as condições otimizadas reportadas na seção experimental. Massa de reagente formador: 90  $\mu\text{g}$  Ca e 60  $\mu\text{g}$  Mg

#### 4.2.2. ESTUDO DE REAGENTE FORMADOR

O estudo de reagente formador foi realizado avaliando a formação das moléculas CaCl e MgCl para os três sistemas seguintes: solução-padrão etanólica de LiCl, solução-padrão aquosa de NaCl e amostra E1.

Para a determinação via molécula CaCl, estudou-se o emprego de solução aquosa de  $\text{CaCO}_3$  como fonte de Ca para a formação da molécula-alvo. Inicialmente, a quantidade necessária de Ca foi avaliada por meio do estudo de massa de reagente formador como demonstrado na Figura 22.a.

Neste estudo, onde a massa de Ca foi variada entre 0  $\mu\text{g}$  e 140  $\mu\text{g}$ , é demonstrada a necessidade de uma fonte desse elemento, visto que na condição em que não havia adição de Ca, a resposta instrumental era a mesma obtida para o branco analítico para os três sistemas avaliados (Figura 22.a). Ainda nesta Figura, observa-se que o sinal analítico apresentou um patamar entre 40  $\mu\text{g}$  e 100  $\mu\text{g}$  Ca para todos os sistemas avaliados (solução aquosa de NaCl, solução etanólica de LiCl e amostra E1). Além disso, acima desse último valor, o perfil do pico da molécula CaCl começava a apresentar um certo ruído durante as medidas das amostras devido ao espalhamento da radiação provocada pelo alto teor salino no interior do forno de grafite. Como constatado, a massa mínima de Ca de 40  $\mu\text{g}$  foi necessária para a realização das análises via CaCl; conseqüentemente, a razão molar mínima de Ca:Cl deve ser de, aproximadamente, 880:1. Desta forma, a massa de 90  $\mu\text{g}$  Ca foi escolhida, assim, permitindo a quantificação de até 6  $\text{mg kg}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  nas amostras (salvo outras limitações instrumentais ou químicas).



**Figura 22.** Estudo de massa de reagente formador para a determinação de cloreto em amostras de etanol combustível avaliando as moléculas-alvo: (a)  $\text{CaCl}$  e (b)  $\text{MgCl}$ . [●] Solução-padrão etanólica de  $\text{LiCl}$  (40 ng  $\text{Cl}^-$ ), [□] amostra E1, [▲] solução aquosa de  $\text{NaCl}$  (20 ng  $\text{Cl}^-$ ). As massas escolhidas de reagente formador estão destacadas no gráfico. Programa de aquecimento reportado na Tabela 1 (seção experimental). Fonte de Ca: solução aquosa de  $\text{CaCO}_3$ ; Fonte de Mg: solução etanólica de  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Para a determinação via molécula  $\text{MgCl}$ , avaliou-se o uso de  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em solução aquosa e etanólica, como fonte de Mg para a formação da molécula-alvo. Como primeiros resultados desse estudo preliminar, foi observado que essa fonte do reagente formador dissolvido em meio etanólico apresentava resultados mais reprodutíveis e com sinais analíticos mais elevados. Desta forma, foi descartado o uso dessa solução do reagente formador em meio aquoso, dando-se preferência para a solução em meio etanólico.

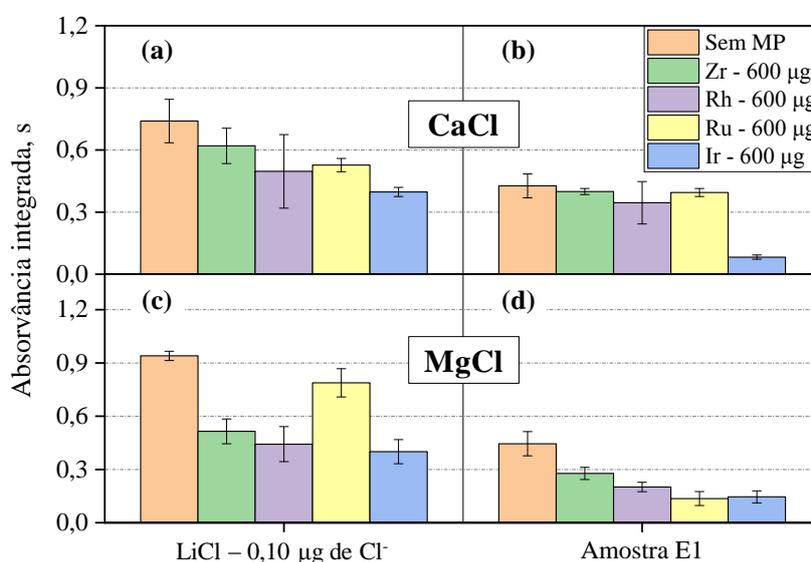
O estudo de massa de reagente formador foi realizado também para a molécula  $\text{MgCl}$ . Neste caso, a massa de Mg foi avaliada entre 0 µg e 80 µg, constatando-se também que sem a adição de Mg não houve a formação da molécula  $\text{MgCl}$ , gerando sinais analíticos equivalentes aos do branco. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Figura 22b. Nesta Figura, é possível identificar a formação de um patamar entre 35 µg e 60 µg de Mg para todos os sistemas avaliados. Ademais, acima de 60 µg de Mg houve a formação de ruído sobre o perfil de pico do sinal analítico da molécula  $\text{MgCl}$ , novamente devido ao espalhamento da radiação, como explicado anteriormente. Para a realização das análises via  $\text{MgCl}$ , a massa mínima de Mg (em meio etanólico) a ser empregada foi de 35 µg (Figura 22b), indicando que a razão molar mínima de  $\text{Mg}:\text{Cl}^-$  deve ser de 1460:1. Deste modo, para permitir a quantificação segura de  $\text{Cl}^-$  na amostra de etanol combustível via molécula  $\text{MgCl}$ , escolheu-se a massa de 60 µg Mg, a qual permitiria uma quantificação de até 4,0 mg  $\text{kg}^{-1}$   $\text{Cl}^-$  nas amostras. Essa massa de Mg

equivale à metade daquela usada por Oliveira *et al.*<sup>106</sup> na determinação de  $\text{Cl}^-$  em produtos derivados de petróleo.

#### 4.2.3. ESTUDO DE MODIFICADORES PERMANENTES

Com o objetivo de melhorar o desempenho do método proposto, foi avaliada a necessidade do uso de modificadores químicos permanentes, monitorando tanto a molécula  $\text{CaCl}$  quanto a molécula  $\text{MgCl}$ . Para isso, foram avaliadas uma solução padrão de  $\text{LiCl}$  ( $0,10 \mu\text{g}$  de  $\text{Cl}^-$ ) e uma amostra de etanol combustível (amostra E1). Soluções de Ir, Rh, Ru e Zr foram usadas para o recobrimento de plataformas de grafite com  $600 \mu\text{g}$  de cada um desses elementos, sendo esse recobrimento feito seguindo o programa de aquecimento apresentado nos Resultados Complementares na seção 7.2.2 (Tabela A.5 – Anexo II).

Na Figura 23 é mostrado o comportamento do sinal analítico das moléculas-alvo na presença de diferentes modificadores químicos permanentes. Por esta Figura, foi possível identificar a supressão dos sinais analíticos gerados pelas moléculas  $\text{CaCl}$  e  $\text{MgCl}$  quando comparado com a condição experimental, na qual não houve a adição desses modificadores.



**Figura 23.** Estudo de modificadores químicos permanentes para a avaliação das moléculas  $\text{CaCl}$  (a, b) e  $\text{MgCl}$  (c, d) como moléculas-alvos. Esse estudo foi realizado usando uma solução-padrão de  $\text{LiCl}$  (a, c) correspondendo a  $0,10 \mu\text{g}$  de  $\text{Cl}^-$  e a amostra E1 (b, d). Massa de  $600 \mu\text{g}$  de modificador permanente depositada sobre a plataforma de grafite. Massa de Ca:  $90 \mu\text{g}$ . Massa de Mg:  $60 \mu\text{g}$ .

Dentre os modificadores avaliados, o Ir foi o que apresentou a supressão mais acentuada, tanto para a solução-padrão quanto para a amostra E1 na avaliação de ambas moléculas-alvo (com uma supressão média de 63 % do sinal analítico, levando em conta as duas moléculas-alvo). Entretanto, o uso de Ru apresentou um comportamento desigual para a solução-padrão e para a amostra E1 quando avaliada a molécula MgCl (Figuras 23c e 23d). Observou-se, também, que a molécula diatômica MgCl foi a mais afetada (de forma negativa) pela presença dos modificadores, como pode ser visto pela comparação entre as Figuras 23a e 23c (solução-padrão de LiCl) e entre as Figuras 23b e 23d (amostra E1), apresentando uma supressão média de 50 % do sinal analítico (levando-se em consideração todos os modificadores).

Com base nesses resultados, o uso de modificadores químicos permanentes foi descartado, visto que não foi constatada uma melhora do desempenho analítico do método (como estabilização do analito, repetibilidade das respostas analíticas, aumento da frequência, etc), bem como, houve a diminuição significativa da sensibilidade do método para ambas moléculas-alvo avaliadas.

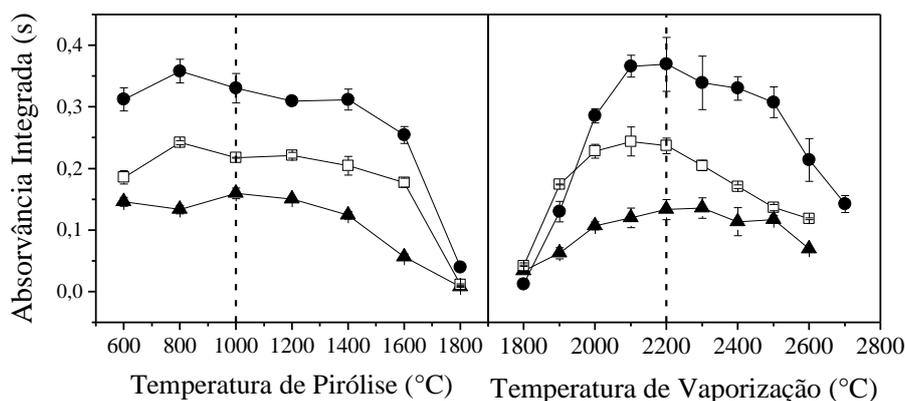
Por fim, a discussão apresentada nesta sessão foi baseada puramente nos dados experimentais obtidos, não sendo ainda possível apresentar uma justificativa do comportamento observado, visto que o mecanismo de formação das moléculas-alvo avaliadas precisa, ainda, ser investigado e esclarecido. Este é um passo crucial para compreender o papel dos modificadores permanentes na HR-CS GF MAS. Contudo, poucos trabalhos descrevem os mecanismos de formação de moléculas diatômicas em fornos de grafite, até o momento.<sup>108</sup>

#### 4.2.4. OTIMIZAÇÃO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA

O programa de temperatura do forno de grafite foi otimizado visando o melhor desempenho do método proposto. Para isso foram avaliadas a solução-padrão etanólica de LiCl, a solução-padrão aquosa de NaCl e a amostra E1.

Na Figura 24 são mostradas as curvas de pirólise e vaporização para a determinação via molécula CaCl. A temperatura de pirólise foi estudada no intervalo de 600 °C a 1800 °C, enquanto que a temperatura de vaporização foi avaliada entre 1800 °C e 2600 °C. Na Figura 24 se observa que, entre 1000 °C e 1400 °C, houve a estabilização do sinal analítico da molécula CaCl, para todas as amostras avaliadas, seguida do rápido decréscimo da resposta até chegar em valores de absorvância integrada equivalentes aos

do branco analítico. Tendo isso em conta, a temperatura de 1000 °C foi escolhida para a etapa de pirólise pois, uma vez que a matriz da amostra de etanol combustível é fácil de ser eliminada (não requerendo altas temperaturas de pirólise), buscou-se seguir essa condição, visando, principalmente, diminuir o desgaste térmico do forno de grafite e prolongar sua vida útil.



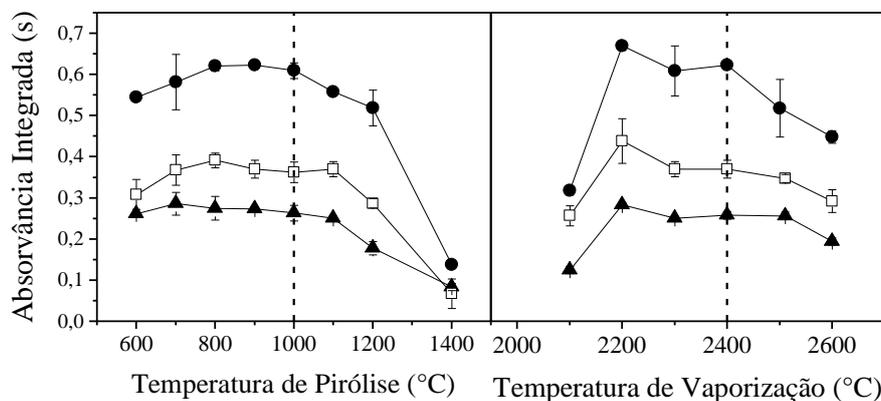
**Figura 24.** Otimização do programa de temperatura para a determinação de cloreto via CaCl. [●] Solução-padrão etanólica de LiCl (40 ng Cl<sup>-</sup>), [□] amostra E1, [▲] solução aquosa de NaCl (20 ng Cl<sup>-</sup>). Massa de Ca: 90 µg. Massa de Mg: 60 µg. As condições escolhidas estão destacadas no gráfico.

Na otimização da temperatura de vaporização para a molécula CaCl, as curvas apresentaram pontos de máxima resposta analítica entre 2100 °C e 2300 °C para todos os sistemas avaliados. De fato, os maiores valores de absorvância integrada e os melhores perfis de pico foram encontrados nesse intervalo de temperatura. A escolha da temperatura de 2200 °C foi feita baseada no perfil do pico de absorvância da molécula e nas melhores precisões apresentadas entre as medidas.

Para a determinação de cloreto via molécula MgCl, a otimização do programa de temperatura foi realizada variando a temperatura de pirólise de 600 °C até 1400 °C, enquanto a temperatura de vaporização foi estudada entre 2100 °C e 2600 °C. A variação da resposta analítica em função destas temperaturas, para essa molécula-alvo, é apresentada na Figura 25.

Durante a otimização da temperatura de pirólise, pôde-se perceber um perfil térmico muito similar entre o analito presente na amostra e o analito presente na solução de LiCl em etanol. Além disso, notou-se um incremento significativo do sinal analítico à partir da temperatura de 600 °C até 800 °C, tanto para a amostra quanto para a solução de LiCl em etanol. Possivelmente, esse incremento pode ser um indicativo de que um

mecanismo endotérmico (na etapa de pirólise) pode estar envolvido para a formação dessa molécula-alvo.<sup>108,122</sup> Observa-se nesta Figura 25 a formação de patamar entre 800 °C e 1000 °C, tanto para a amostra quanto para as soluções-padrão, sendo esta última temperatura escolhida para a realização das análises.



**Figura 25.** Otimização do programa de temperatura para a determinação de cloreto via MgCl. [●] Solução-padrão etanólica de LiCl (40 ng Cl<sup>-</sup>), [□] amostra E1, [▲] solução aquosa de NaCl (20 ng Cl<sup>-</sup>). Massa de Ca: 90 µg. Massa de Mg: 60 µg. As condições escolhidas estão destacadas no gráfico.

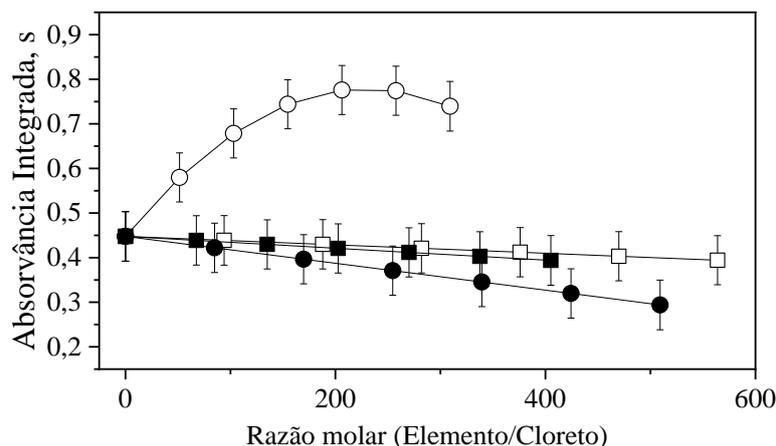
Outra observação que pode ser feita pela Figura 25 é o aparente decréscimo do sinal analítico da molécula MgCl em temperaturas de vaporização partindo de 2200 °C. Este comportamento pode ser explicado por meio do perfil de pico de absorvância deste analito. Os perfis de pico do sinal da molécula MgCl obtidos em temperaturas de vaporização inferior a 2300 °C, apesar de proporcionar áreas maiores, eram alargados e mal definidos, com formas assimétricas (não gaussianas) e prolongamento excessivo do pico (com presença de cauda). Na Figura 25, ressalta-se, também, a formação de patamar entre 2300 °C e 2500 °C para todos os sistemas estudados (com exceção da solução de LiCl) e, por conseguinte, uma diminuição do sinal de absorvância integrada a partir de 2500 °C. Desta forma, optou-se pela temperatura de 2400 °C para a realização das análises das amostras de etanol combustível devido à estabilidade apresentada pela resposta analítica nesta condição. As condições experimentais relacionadas aos programas de temperatura otimizados nesta seção estão resumidas na Tabela 1 da seção Experimental.

#### 4.2.5. ESTUDO DE POTENCIAIS INTERFERENTES QUÍMICOS

Foram realizados estudos buscando identificar os potenciais interferentes químicos para a formação das moléculas-alvo avaliadas. Para tanto, diferentes elementos químicos formadores de moléculas diatômicas com o analito (Al, Ga, In e Sr)<sup>9</sup> foram avaliados coletivamente por meio de um estudo multivariado.<sup>123</sup> Por uma questão de controle de variáveis, esse estudo foi realizado contaminando soluções-padrão de LiCl (mantendo a mesma concentração de cloreto em todos os casos) com esses elementos, e as moléculas CaCl e MgCl sendo monitoradas nos seus respectivos comprimentos de onda de trabalho.

Como base em estudos preliminares, foi realizado um planejamento Box-Behnken em diferentes faixas de concentração dos elementos avaliados, sendo as condições experimentais apresentadas junto às respectivas respostas analíticas nos Resultados Complementares (ver Tabela A.6 – Anexo II), monitorando tanto a molécula CaCl quanto a molécula MgCl.

Após a validação do modelo de regressão (ver Tabela A.7 – Anexo II) foi possível avaliar como cada elemento afeta a determinação do analito via molécula CaCl, sendo o comportamento da resposta analítica em função da razão molar (elemento:analito) apresentado na Figura 26. Por esta Figura, foi possível constatar que o Ga suprime, estatisticamente, a resposta analítica para a molécula CaCl a partir da razão molar de 250, sendo o Al e o Sr as espécies químicas que afetam a resposta em menor grau. Por outro lado, o In incrementou de forma acentuada a resposta para essa mesma molécula, sendo observado um aumento no sinal de absorvância integrada de, aproximadamente, 67 % até chegar em um patamar a partir da razão molar de 200.

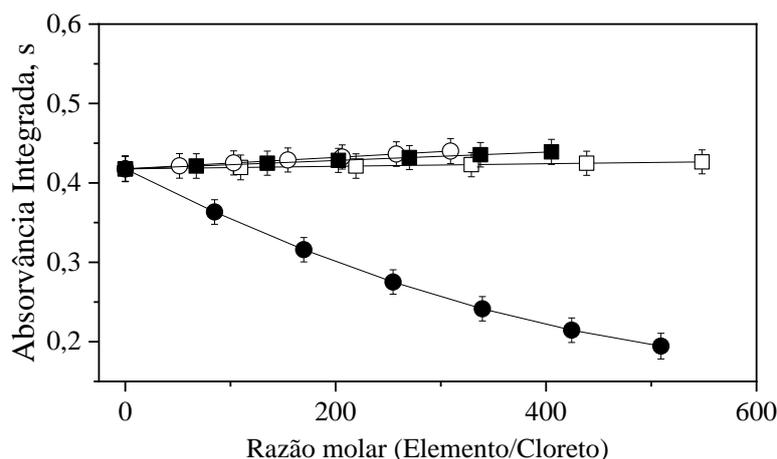


**Figura 26.** Estudo multivariado de potenciais interferentes na determinação de cloreto via molécula CaCl. O comportamento da resposta analítica em função da razão molar elemento:analito foi feita com base no modelo de regressão estabelecido pelo planejamento Box-Behnken. Os seguintes elementos químicos foram avaliados: Al [□], Ga [●], In [○] e Sr [■]. Massa de Ca: 90 µg.

Esse comportamento inesperado do In demonstra a sua futura aplicabilidade como um possível (e interessante) modificador químico para o cloreto, possibilitando a melhora dos parâmetros de mérito para a determinação desse analito via molécula CaCl. O gráfico de Pareto do modelo de regressão indicou, também, esses comportamentos de forma mais indireta (ver Figura A.8 – Anexo II), pelos valores de t positivo (e estatisticamente elevado) para o In e negativo para o Ga.

Na Figura 27 é apresentado esse mesmo estudo para a determinação de cloreto via molécula MgCl, usando o modelo de regressão obtido pelo planejamento Box-Behnken (ver Tabela A.7 e Tabela A.8 – Anexo II). Por essa Figura, foi possível constatar que apenas o Ga exerce um efeito negativo sobre a resposta analítica obtida monitorando a molécula MgCl. Os demais elementos (Al, In e Sr) não apresentaram efeitos significativos. Esse mesmo comportamento é representado no gráfico de Pareto (Figura A.9 – Anexo II).

Portanto, reações concomitantes na presença de Ga podem ser um potencial obstáculo na análise de cloreto por HR-CS GF MAS, suprimindo significativamente a sensibilidade do método quando as moléculas CaCl e MgCl são usadas como moléculas-alvo. De fato, essa interferência química dificilmente será um problema na área de combustíveis e biocombustíveis, visto que tal elemento não é tipicamente encontrado neste tipo de amostras.



**Figura 27.** Estudo multivariado de potenciais interferentes na determinação de cloreto via molécula MgCl. O comportamento da resposta analítica em função da razão molar elemento:analito foi feita com base no modelo de regressão estabelecido pelo planejamento Box-Behnken para soluções-padrão de LiCl (0,05 µg de cloreto). Os seguintes elementos químicos foram avaliados: Al [□], Ga [●], In [○] e Sr [■]. Massa de Mg: 60 µg.

#### 4.2.6. PARÂMETROS DE MÉRITO

Para a avaliação do método proposto para a análise de etanol combustível, parâmetros como sensibilidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), massa característica ( $m_0$ ) e faixas de trabalho foram calculados usando o método da calibração externa e comparando os dados obtidos para diferentes fontes de cloreto, conforme é apresentado na Tabela 7.<sup>55,69</sup>

**Tabela 7.** Parâmetros de mérito para diferentes fontes de cloreto usadas na determinação deste analito em amostras de etanol combustível por HR-CS GF MAS via moléculas diatômicas CaCl e MgCl.

Parâmetros	CaCl			MgCl		
	LiCl*	HCl	NaCl	LiCl*	HCl	NaCl
Sensibilidade, s/µg	7,2	7,2	7,6	9,4	9,7	9,7
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	0,9961	0,9910	0,9949	0,9941	0,9931	0,9972
LOD, mg/kg	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2
LOQ, mg/kg	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,5
$m_0$ , ng	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
Faixa linear, mg kg <sup>-1</sup>	0,5–7,3	0,5–4,8	0,5–10,4	0,8–3,8	0,8–2,8	0,5–5,1

\* Solução-padrão comercial em etanol

Com relação à sensibilidade, pode-se observar nesta tabela que os compostos avaliados (LiCl, HCl e NaCl) foram equivalentes entre si, quando a comparação é feita para uma mesma molécula (CaCl ou MgCl). Por outro lado, mesmo a molécula MgCl

apresentando uma maior sensibilidade que a molécula CaCl (para todas as fontes de cloreto), isso não se configurou em uma melhora significativa dos outros parâmetros, tais como a  $m_0$  e os LOD e LOQ. De fato, essa maior sensibilidade apresentada pela molécula MgCl é explicada pela necessidade de se empregar a soma das absorvâncias integradas de três conjuntos de comprimentos de onda distintos, como já explicado em seção anterior. O monitoramento de mais de uma linha de absorção para o aumento da sensibilidade do método é uma estratégia atrativa, mas deve ser feita com um certo cuidado visto que, quando em uso, a razão sinal-ruído pode ser deteriorada, afetando negativamente os valores de LOD e LOQ.<sup>12,23,124</sup>

Fazendo uma comparação entre os LOD e LOQ obtidos para as fontes de cloreto estudadas, notou-se que, tanto para a molécula CaCl quanto para a MgCl, não houve diferenças significativas entre os valores de LOD e LOQ obtidos. Além disso, as faixas de trabalho obtidas (indo do LOQ até a concentração onde há a perda de linearidade) para ambas as moléculas, foram adequadas para as análises, pois englobavam as concentrações de cloreto presentes nas amostras, bem como, abrangia a concentração máxima permitida pela legislação brasileira (1,0 mg kg<sup>-1</sup> de S).<sup>19</sup>

Os valores de LOD e LOQ obtidos foram melhores do que os reportados por Bechlin *et al.*<sup>125</sup> para o CaCl e por Oliveira *et al.*<sup>106</sup> para o MgCl (em pelo menos uma ordem de grandeza).

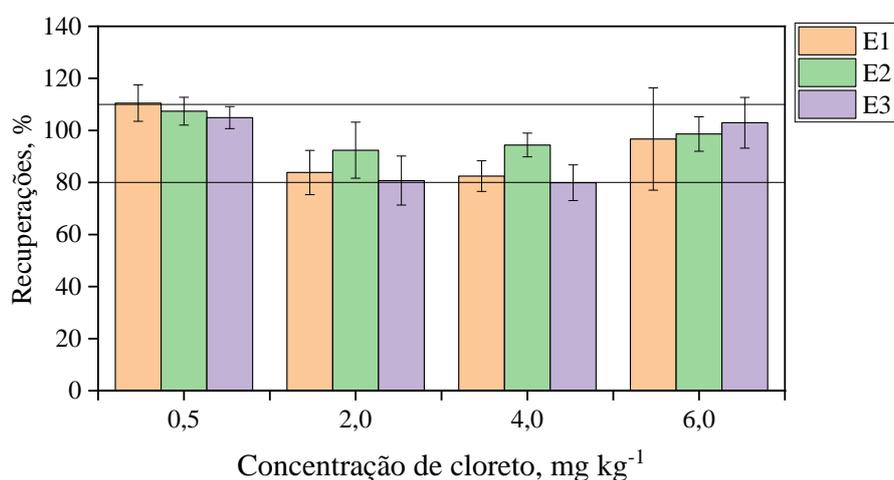
Por sua vez, os valores de  $m_0$  foram equivalentes tanto entre as fontes de cloreto quanto entre as moléculas avaliadas. No entanto, para a molécula MgCl, esses valores de  $m_0$  foram cinco vezes maiores do que aqueles reportados por Oliveira *et al.*<sup>106</sup>, para todos as fontes de cloreto avaliadas.

#### 4.2.7. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO

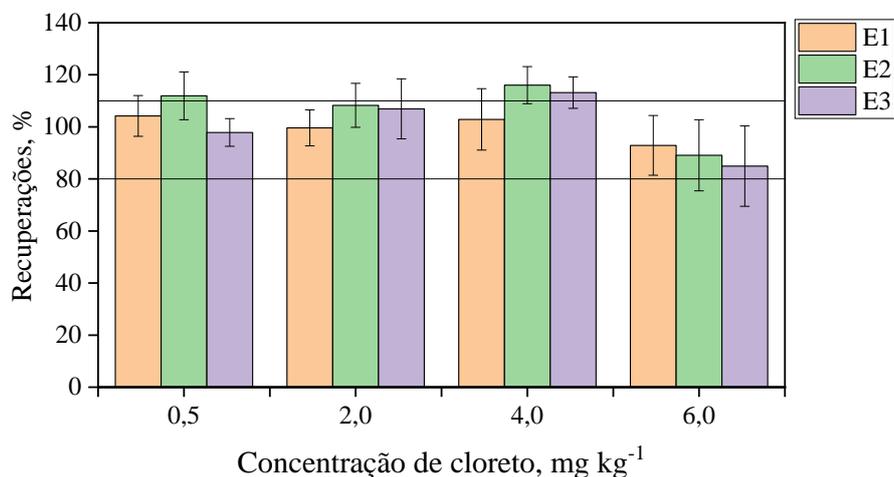
Para a avaliação da exatidão do método proposto, foi realizado o estudo de recuperação mediante a fortificação de três amostras de etanol combustível em quatro níveis de concentração, usando como fonte de cloreto a solução de LiCl. Nas Figuras 28 e 29 são apresentadas, graficamente, as recuperações obtidas empregando as moléculas CaCl e MgCl.

Usando a molécula CaCl como molécula-alvo (Figura 28), pode-se constatar que os valores de recuperação obtidos para as amostras fortificadas ficaram, em média, entre 80 % e 110 % para o intervalo de concentração avaliado entre 0,5 e 6,0 mg kg<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>.

Usando a molécula MgCl (Figura 29), as recuperações ficaram entre 85 % e 116 %. Esses valores podem ser considerados satisfatórios, visto que estão estatisticamente contidos na faixa aceitável de recuperação recomendada pela normativa brasileira, no intervalo de concentração avaliado.<sup>126</sup> Essas e outras concentrações avaliadas neste estudo podem ser conferidas nos Resultados Complementares (Tabela A.9 e Tabela A.10 – Anexo II).



**Figura 28.** Recuperações obtidas via CaCl para as amostras fortificadas de etanol combustível em quatro níveis de concentração. No gráfico são destacadas as faixas de recuperação (entre 80 % e 110 %) sugeridas pelo INMENTRO no intervalo avaliado de concentração do analito.<sup>126</sup> Para essa avaliação, foi usada a calibração com solução de LiCl.



**Figura 29.** Recuperações obtidas via MgCl para as amostras fortificadas de etanol combustível em quatro níveis de concentração. No gráfico são destacadas as faixas de recuperação (entre 80 % e 110 %) sugeridas pelo INMENTRO no intervalo avaliado de concentração do analito.<sup>126</sup> Para essa avaliação, foi usada a calibração com solução de LiCl.

Por fim, dentro do escopo da avaliação da exatidão, empregou-se um método de referência (NBR 10895) modificado por Avelar *et al.*<sup>28,29</sup> para a quantificação de cloreto nas sete amostras de etanol combustível. Usando-se o método de referência, os teores de Cl<sup>-</sup> nas amostras foram concordantes com os resultados obtidos pelo método proposto neste trabalho, como será discutido na próxima seção.

#### 4.2.8. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM AMOSTRAS REAIS DE ETANOL COMBUSTÍVEL

Para a determinação de cloreto, foram analisadas sete amostras de etanol combustível comparando os resultados obtidos pelas duas moléculas-alvo avaliadas (CaCl e MgCl). Os teores de cloreto mensurados nas amostras reais são apresentados na Tabela 8 e comparadas com as concentrações determinadas pelo método de referência NBR 10895 modificado.<sup>28,29</sup>

Todas as amostras continham concentração de cloreto acima do LOD do método, com exceção da amostra E7, a qual consistia na única amostra de etanol anidro combustível analisada (Tabela 8). Para as demais amostras de etanol hidratado combustível, o intervalo de concentração do analito ficou entre 0,6 mg kg<sup>-1</sup> e 2,0 mg kg<sup>-1</sup>, sendo os valores concordantes com os obtidos no método de referência ao nível de confiança de 95 %, conforme o teste t aplicado. Além disso, o teste t pareado indicou que tanto o método de referência quanto o método proposto foram equivalentes, para ambas as moléculas-alvo avaliadas (p-valor de 0,07 e 0,73 para as moléculas CaCl e MgCl, respectivamente).

**Tabela 8.** Determinação de cloreto (em mg/kg) em amostras reais de etanol combustível. Resultados expressos como média ± desvio-padrão. Valores de t calculado entre parênteses (t-crit.: 4,30)

Amostra	Referência*	CaCl	MgCl
E1	2,06±0,09	2,0±0,2 (0,52)	2,0±0,3 (0,35)
E2	0,66±0,02	0,6±0,1 (1,04)	<0,8‡
E3	0,92±0,09	0,7±0,1 (3,81)	0,9±0,4 (0,09)
E4	0,93±0,10	0,8±0,1 (2,25)	0,9±0,1 (0,52)
E5	0,64±0,07	<0,5‡	<0,8‡
E6	1,10±0,10	1,1±0,1 (1,73)	1,3±0,2 (1,73)
E7**	<0,45†	<0,2†	<0,3†

\* Método NBR 10895 modificado por Avelar *et al.*<sup>28,29</sup>; \*\* Etanol anidro combustível;

† LOD; ‡ LOQ

Ainda sobre os resultados apresentados na Tabela 8, duas amostras (E1 e E6) apresentaram concentrações de Cl<sup>-</sup> acima da permitida pela legislação brasileira vigente (estabelecida em 1,0 mg kg<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>), não sendo recomendada a sua venda em estabelecimento comerciais.<sup>19</sup>

Por fim, cabe salientar que as concentrações medidas para as amostras E2 e E5 ficaram abaixo do LOQ ao se empregar a molécula MgCl como molécula-alvo. Comportamento semelhante ocorreu para a amostra E5, no caso da molécula CaCl. Mesmo sendo possível quantificar o teor de analito nessas duas amostras pelo método de referência, o método aqui proposto é adequado para a quantificação desse analito em amostras de etanol combustível, visto que a faixa de trabalho (usando tanto a molécula CaCl quanto a molécula MgCl) abrange a concentração máxima estabelecida pela legislação brasileira.<sup>19</sup>

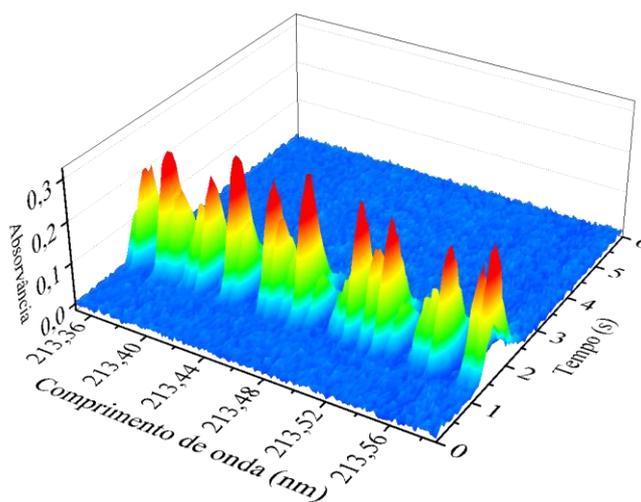
## PARTE 4.3: DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM ÓLEO LUBRIFICANTE AUTOMOTIVO

### 4.3.1. SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Na literatura, podem ser encontradas duas formas de determinação elementar de P usando o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução: uma por absorção atômica convencional (AAS) e outra por absorção molecular (MAS) pela formação *in situ* de moléculas diatômicas, como a molécula PO.<sup>9</sup>

A primeira via é a abordagem típica, sendo neste trabalho utilizado o comprimento de onda de 213,618 nm, uma vez que o comprimento de onda mais sensível ao fósforo atômico (linha de ressonância) se encontra abaixo de 190 nm (UV-vácuo).<sup>9,12</sup> Contudo, essa via é a mais complexa, visto que exige condições químicas propícias para a atomização completa do analito.<sup>9,127</sup>

A segunda via é, relativamente, menos sensível ao analito, mas mais suscetível a realização da análise, uma vez que o analito tem uma tendência de formar a molécula PO no vaporizador sob certas condições experimentais.<sup>12,127</sup> Neste caso, a baixa sensibilidade não pode ser considerada uma desvantagem, pois permite a determinação do analito na faixa de concentração da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ , a qual consiste na faixa de concentração em que o analito está presente nas amostras de óleo lubrificante.<sup>66</sup>



**Figura 30.** Perfil espectral da molécula PO resolvido no tempo empregando as condições otimizadas. Massa de P: 1.6  $\mu\text{g}$ . Massa de Mg: 100  $\mu\text{g}$ ; T-piro.: 1100 °C; T-vap.: 2200 °C.

Desta forma, para a determinação molecular, foi monitorada a transição  $D^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$  na faixa de comprimentos de onda de 213,347 nm a 213,588 nm, onde estão presentes um conjunto de estruturas hiperfinas da molécula PO (ver Figura 30), sendo escolhida a linha de 213,472 nm, a qual não apresentava sobreposição espectral com outros elementos.

#### 4.3.2. OTIMIZAÇÃO DO MODIFICADOR QUÍMICO

Para a determinação de fósforo pela abordagem atômica, é necessária uma seleção cuidadosa de modificadores químicos, como relatado na literatura.<sup>9,12</sup> Foi descrito que o La é o melhor modificador químico para a determinação de P por AAS. Todavia, o La apresenta um significativo caráter corrosivo, deteriorando o forno e a plataforma de grafite durante os ciclos de aquecimento.<sup>9,127</sup>

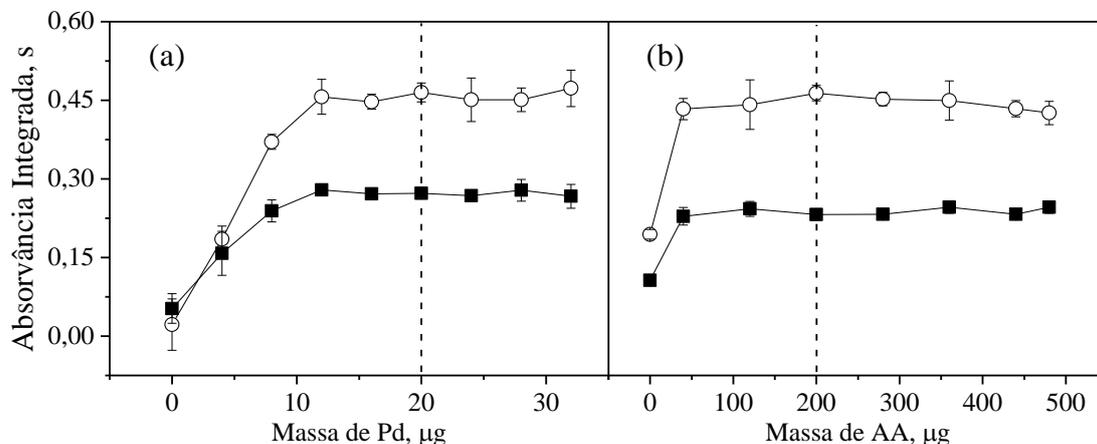
Dentre outras propostas de modificadores químicos, o uso de Pd e ácido ascórbico para a atomização do P foi extensivamente estudado nos trabalhos de Lepri *et al.*<sup>127</sup> e Resano *et al.*<sup>128</sup>. Desta forma, optou-se pelo uso destes dois modificadores químicos em conjunto devido à vantagens como o menor caráter corrosivo sobre o conjunto forno-plataforma e por serem frequentemente usados em laboratórios de rotina.<sup>127,129</sup>

Inicialmente, por se tratar de uma amostra oleosa, observou-se a necessidade de utilizar o etanol como solvente para o Pd, possibilitando uma maior interação desse modificador químico com a matriz da amostra. Em seguida, foi otimizada a massa de modificador a ser empregada no decorrer das análises. Para isso, foi realizado um estudo univariado, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 31. Para a realização deste estudo, foram utilizadas como condições iniciais aquelas apresentadas por Lepri *et al.*<sup>127</sup>

Neste estudo foram avaliadas massas de Pd na faixa de 0,0 µg a 32,0 µg (mantendo a massa de 200 µg de ácido ascórbico), sendo estas adicionadas sobre a solução-padrão de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ou amostra OL1) na plataforma de grafite. Na Figura 31a é possível observar o aumento da resposta analítica com o incremento na massa de Pd. A partir da massa de 10 µg de Pd houve a estabilização do sinal de absorvância integrada do analito, como verificado pela formação de um patamar tanto para a solução-padrão quanto para a amostra.

Em seguida, foram avaliadas massas de ácido ascórbico no intervalo entre 0,0 µg e 480,0 µg (Figura 31b). É relatado na literatura que o uso de ácido ascórbico evita a formação da molécula diatômica PO; conseqüentemente, aumentando a sensibilidade do método.<sup>127</sup> Assim, como condição experimental, foram escolhidas as massas de 20 µg de

Pd e 200 µg de ácido ascórbico para a realização da determinação de P pela via atômica, as mesmas usadas por Lepri *et al.*<sup>127</sup> Usando essa condição, o sinal analítico foi simétrico (gaussiano) e fornecia respostas reprodutíveis.



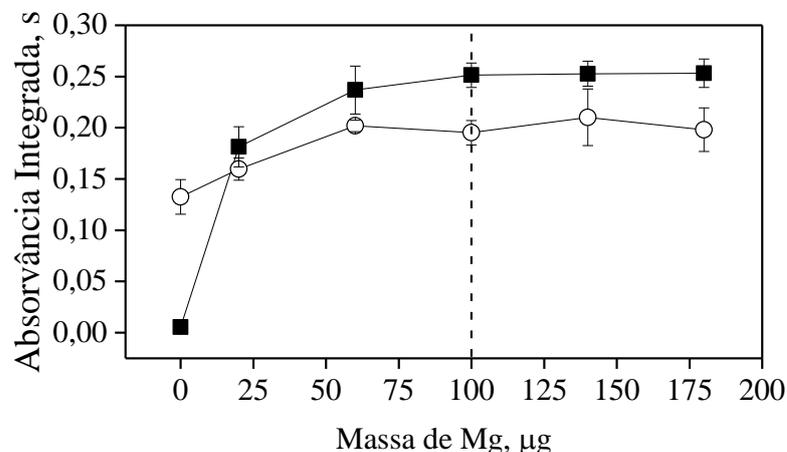
**Figura 31.** Estudo de otimização da massa de modificador químico para a determinação de P pela via atômica. (a) Otimização da massa de Pd e (b) otimização da massa de ácido ascórbico (AA). As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1,0 µg P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições iniciais: 200 µg de ácido ascórbico (na otimização da massa de Pd); 20 µg de Pd (na otimização da massa de ácido ascórbico); T-piro.: 1100 °C; T-atom.: 2650 °C.

Para a determinação de fósforo pela abordagem molecular (via molécula PO), foram propostos diferentes modificadores químicos (convencionais e permanentes), como encontrado na literatura.<sup>6,127,128,130</sup> Neste caso, avaliou-se o uso de Mg (tendo como fonte o Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O em solução etanólica) como modificador químico. Durante estudos preliminares, o uso deste modificador se mostrou eficiente uma vez que auxiliou na formação de sinais analíticos com picos mais simétricos e resultados mais precisos.

Primeiramente, foi realizado um estudo de otimização da massa de Mg necessária para a estabilização do analito até a etapa de vaporização. Para isso, foi avaliado o intervalo de massa de Mg entre 0,0 µg e 175 µg para a solução-padrão e a amostra OL1, sendo os resultados obtidos neste estudo apresentados na Figura 32.

Observa-se, nesta Figura, que houve um aumento significativo no sinal da absorvância integrada da solução-padrão com a adição de 25 µg de Mg em comparação com o sinal sem a adição desse modificador. Para essa solução, o patamar foi formado a partir de 50 µg de Mg. Esta massa equivale a uma razão molar Mg:P de, aproximadamente, 64:1. O mesmo comportamento foi observado para a amostra OL1.

Portanto, a partir desse estudo, a massa de Mg de 100  $\mu\text{g}$  foi escolhida para a realização da determinação via molécula PO, considerando o perfil mais simétrico dos picos e melhor precisão entre os resultados obtidos.



**Figura 32.** Estudo de otimização da massa de modificador químico para a determinação de P pela via molecular. As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2,0  $\mu\text{g}$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições iniciais: T-piro.: 1100 °C; T-vap.: 2200 °C.

#### 4.3.3. OTIMIZAÇÃO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA

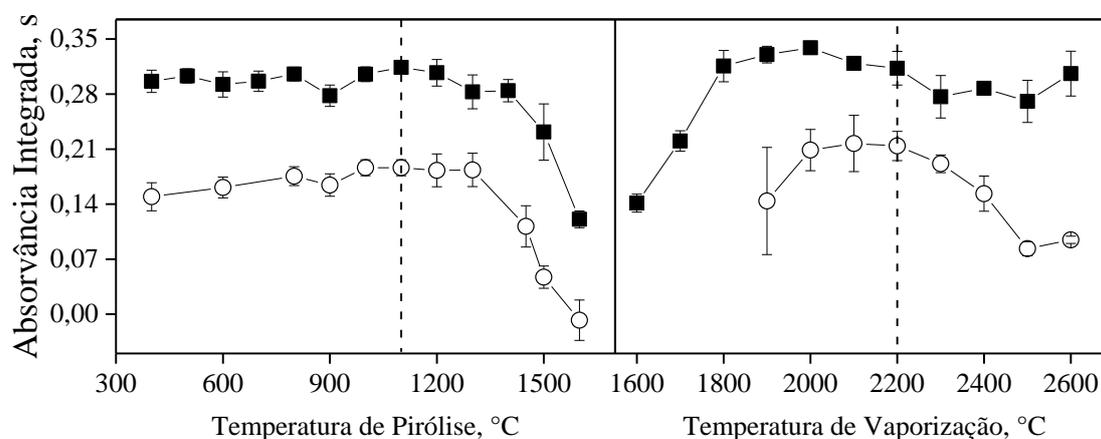
O estudo de otimização do programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de P avaliando as abordagens atômica e molecular foi realizado para a solução-padrão de P ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e a amostra OL1. Este estudo foi inicialmente feito de forma univariada, sendo os dados obtidos apresentados nas Figuras 33 e 34.

Para a determinação do analito via molécula PO (Figura 33), a temperatura de pirólise foi avaliada na faixa de 400 °C a 1600 °C, mantendo a temperatura de vaporização em 2300 °C. Observou-se um patamar até a temperatura de 1300 °C e, em seguida, a diminuição do sinal de absorvância integrada. Esse comportamento térmico foi observado tanto para a solução-padrão quanto para a amostra OL1. Assim, almejando garantir a máxima eliminação da matriz da amostra, foi escolhida a temperatura de pirólise de 1100 °C para a realização das análises.

A temperatura de vaporização foi avaliada na faixa de 1600 °C a 2600 °C, para a solução-padrão, e entre 1900 °C e 2600 °C, para a amostra OL1, como mostrado na Figura 33. Inicialmente, a temperatura de pirólise foi mantida em 1100 °C durante a realização

desse estudo. Avaliando a Figura 33, foi possível verificar que há a formação de patamar na faixa de 1800 °C a 2600 °C para a solução-padrão, enquanto a faixa onde esse patamar aparece se encontra entre 2000 °C e 2300 °C para a amostra OL1. Essa diferença de comportamento térmico entre o analito presente na solução-padrão e a amostra no estudo de otimização da temperatura de vaporização pode estar associado a forma química do analito presente na amostra, ou ainda, a um efeito de matriz associado a amostra de óleo lubrificante, que contém componentes de diferentes aditivos. No entanto, esse comportamento não foi um obstáculo para a realização das análises, visto que a quantificação do analito via molécula PO pode ser feita através da escolha de uma condição de temperatura adequada, em que o analito presente na amostra tenha um perfil térmico e temporal similar ao do analito presente na solução-padrão.

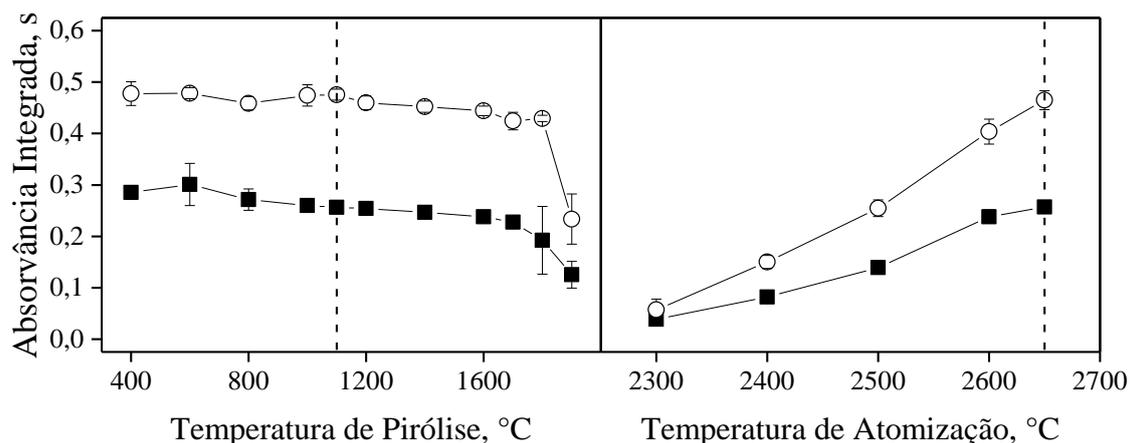
Desta forma, almejando empregar uma condição térmica em que o analito presente na solução-padrão e na amostra apresentassem comportamentos semelhantes e buscando minimizar o desgaste do forno de grafite, foi escolhida a temperatura de vaporização de 2200 °C para a realização da determinação pela via molecular.



**Figura 33.** Estudo do programa de aquecimento para a determinação de P via molécula PO. As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $H_3PO_4$  (2,0  $\mu g$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições experimentais iniciais: T-vap: 2300 °C (estudo da T-piro) e T-piro.: 1100 °C (para o estudo da T-vap.), massa de Mg: 100  $\mu g$ .

Para a determinação do analito pela via atômica (Figura 34), a otimização da temperatura de pirólise foi feita avaliando o intervalo de temperatura entre 400 °C e 1900 °C tanto para a solução-padrão quanto para a amostra OL1. Pela Figura 34, foi possível observar a formação de um patamar entre 400 °C e 1700 °C, ocorrendo, em

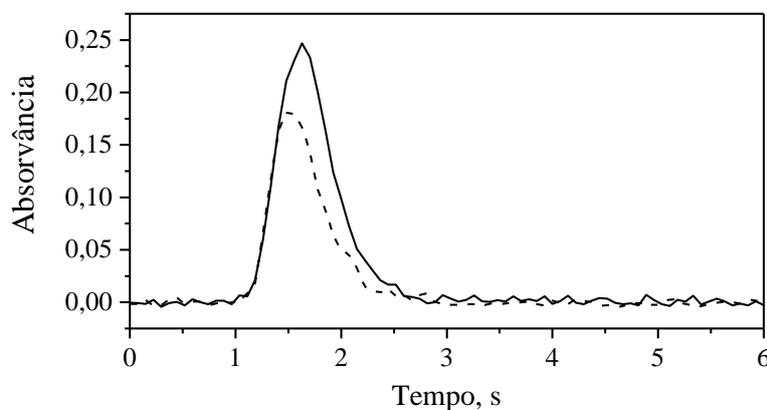
seguida, a diminuição do sinal de absorvância integrada para ambos, amostra e solução-padrão. Assim, foi escolhida como condição experimental (para a determinação pela via atômica) a temperatura de 1100 °C, a qual garantia a máxima eliminação da matriz da amostra com a mínima deterioração da plataforma e do forno de grafite. Além disso, nesta condição foram observadas as melhores precisões entre as medidas (como representado pela barra de erros na Figura 34).



**Figura 34.** Estudo do programa de aquecimento para a determinação de P via AAS. As condições otimizadas escolhidas estão destacadas pelas retas tracejadas. Estudo realizado para a solução-padrão de  $H_3PO_4$  (1,0  $\mu g$  P) [■] e a amostra OL1 [○]. A resposta analítica da amostra OL1 foi normalizada para a massa de 2,5 mg. Condições experimentais iniciais: T-atom.: 2650 °C (estudo da T-piro) e T-piro.: 1100 °C (para o estudo da T-atom.); massa de Pd: 20  $\mu g$ ; massa de ácido ascórbico: 200  $\mu g$ .

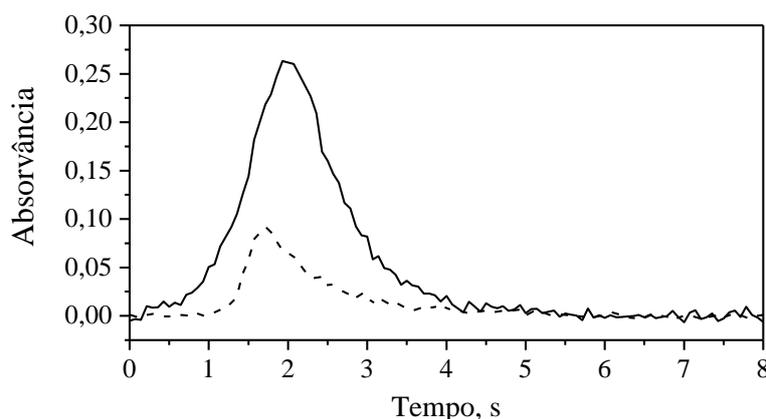
Para o estudo de otimização da temperatura de atomização, foi avaliado o intervalo de temperatura entre 2300 °C e 2650 °C, sendo o comportamento térmico do analito (tanto para a amostra quanto para a solução-padrão) exposto na Figura 34. Para a realização desse estudo, a temperatura de pirólise foi mantida em 1100 °C durante as medidas. Constatou-se pela Figura 34 que a atomização do fósforo exigia temperaturas bastante elevadas (acima de 2600 °C), uma vez que havia o aumento da resposta analítica com o incremento da temperatura, não sendo observado a formação de um patamar dentro das condições limites da instrumentação. Desta forma, e por se tratar de um elemento refratário,<sup>69</sup> foi escolhida a temperatura máxima de trabalho de 2650 °C para a etapa de atomização, assim, alcançando uma melhor sensibilidade para o método. Todavia, a necessidade do uso de temperaturas próximas a 2650 °C já se demonstra como uma desvantagem, dado que induz a uma diminuição no tempo de vida útil do conjunto forno

e plataforma de grafite devido a deterioração térmica provocada pelos ciclos de aquecimento.<sup>69</sup>



**Figura 35.** Perfil do sinal analítico da molécula PO para a solução-padrão (2,0 µg de P – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – representada pela linha sólida) e para a amostra OL1 (representada pela linha tracejada). Foram usadas as condições. T-piro.: 1100 °C; T-vap.: 2200 °C. Massa de Mg: 100 µg. Massa de amostra 2,5 mg.

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os perfis de pico (sinal de absorvância em função do tempo) para ambas solução-padrão e amostra, avaliando a determinação de P pelas vias molecular e atômica, respectivamente. Nestas Figuras é possível observar que as espécies químicas do analito presente tanto na amostra quanto na solução-padrão, apresentam o mesmo comportamento térmico na medida em que aparecem no mesmo intervalo de tempo (entre 1,0 e 3,0 s na via molecular e entre 0,5 e 4,0 s na via atômica).



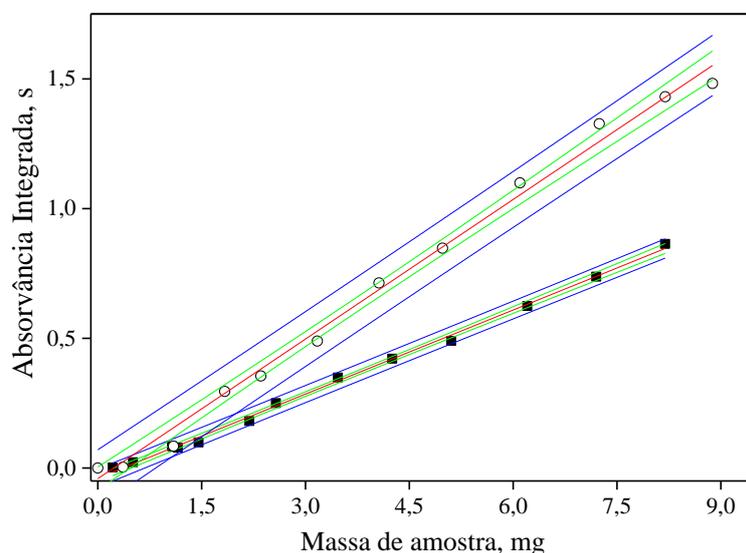
**Figura 36.** Perfil do sinal de absorvância em função do tempo para a determinação de P pela via atômica, avaliando a solução-padrão (1,0 µg de P – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – representada pela linha tracejada) e a amostra OL1 (representada pela linha sólida). Foram usadas as condições. T-piro.: 1100 °C; T-atom.: 2650 °C. Massa de Pd: 20 µg; Massa de ácido ascórbico: 200 µg.

Isso indica, com base nos respectivos programas de temperatura otimizados, que essas espécies químicas do analito podem estar apresentando o mesmo mecanismo de vaporização ou atomização, independente da espécie química em que o analito está presente. Por fim, os programas de temperatura otimizados para a determinação de P pelas duas abordagens avaliadas (e empregados no decorrer das análises) são apresentados na Tabela 1 da seção Experimental.

#### 4.3.4. ESTUDO DE MASSA DE AMOSTRA

Após a otimização do programa de temperatura, foi realizado o estudo de massa de óleo lubrificante. Este estudo visou identificar a faixa de massa de amostra adequada para a realização das análises, assim evitando que haja a quantificação do analito fora da faixa (de concentração) de trabalho do método. Além disso, esse estudo permitiu avaliar se havia a interferência da matriz da amostra (o que não foi observado) nas etapas de atomização (AAS) e vaporização (MAS) dentro do intervalo de massa estudado.

Para esse estudo, foram avaliadas massas de amostras de óleo lubrificante entre 0,2 e 8,8 mg. Os resultados obtidos avaliando a determinação tanto pela via atômica quanto pela via molecular são apresentados na Figura 37.



**Figura 37.** Estudo de massa de amostras de óleo lubrificante para a determinação de P (○) via AAS com  $R^2$  igual a 0,998 e (■) via MAS com  $R^2$  igual a 0,994. Foram usadas as condições experimentais otimizadas.

Através deste estudo, observou-se que houve linearidade da resposta analítica até 8,8 mg de amostra para a determinação pela via atômica e 8,2 mg de amostra para a determinação via molecular. Contudo, massas de amostra entre 2,5 até 4,0 mg foram as mais adequadas, sendo essa faixa de massa de amostra empregada no decorrer das análises. Massas de amostra abaixo desse intervalo eram difíceis de serem manuseadas (e pesadas) com precisão na balança. Além disso, massas maiores (acima de 6 mg) forneciam sinais analíticos correspondentes a massas de P acima do limite superior de quantificação estabelecido pela curva de calibração (seção 4.3.5), assim, extrapolando as faixas de trabalho dos métodos.

#### 4.3.5. PARÂMETROS DE MÉRITO

Para a avaliação dos métodos desenvolvido via AAS e via MAS, parâmetros como a sensibilidade, LOD e LOQ,  $m_0$  e faixas de trabalho foram calculados conforme descrito na seção Experimental. Esses dados foram calculados para as duas fontes de P avaliadas ( $H_3PO_4$  e  $NH_4H_2PO_4$ ) e reunidos na Tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetros de mérito para a determinação de P por HR-CS GF AAS/MAS comparando duas fontes do analito

Parâmetros	Via AAS		Via MAS	
	$H_3PO_4$	$NH_4H_2PO_4$	$H_3PO_4$	$NH_4H_2PO_4$
Sensibilidade, $s \mu g^{-1}$	0,264	0,259	0,143	0,148
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	0,9985	0,9933	0,9973	0,9969
LOD, $\mu g$	0,02	0,02	0,17	0,16
LOQ, $\mu g$	0,08	0,09	0,56	0,54
$m_0$ , ng	17	17	31	30
Faixa de trabalho, $mg kg^{-1}$	32-1420	33-1540	97-1118	89-1280

Pela Tabela 9, pode-se observar que, numericamente, os valores apresentados para a sensibilidade, o LOD, o LOQ e a massa característica foram equivalentes entre as duas fontes de P avaliadas tanto na via atômica quanto na via molecular.

Pelo teste de paralelismo, as sensibilidades entre as fontes de P não apresentaram diferença estatística significativa para ambas abordagens (AAS e MAS).<sup>119</sup> Além disso, a faixa linear de trabalho foi semelhante para todas as curvas. Isso demonstra que qualquer

um desses compostos contendo fósforo pode ser usado para a quantificação do analito. Contudo, optou-se por usar a solução de  $H_3PO_4$  para a quantificação do analito nas amostras por ser uma solução-padrão de P certificada e disponível comercialmente.

A massa característica ( $m_0$ ) pela via atômica foi mais baixa que a obtida pela via molecular, algo já esperado dado que a primeira abordagem é reconhecidamente mais sensível.<sup>127</sup> O valor obtido de  $m_0$  por via AAS foi concordante com o valor encontrado por Lepri *et al.*,<sup>127</sup> o qual reportou o valor de  $m_0$  igual a 16 ng para condições experimentais similares às usadas neste trabalho.

Pela literatura, pressupõe-se que o método proposto pela via atômica apresentou um desempenho inferior, na medida que não alcançou o valor reportado de  $m_0$  igual a 5 ng.<sup>12,69</sup> Contudo, para se chegar nesse valor de  $m_0$ , é descrito o uso de solução de La, o qual é conhecido por consumir quimicamente o forno de grafite, diminuindo a sua vida útil.<sup>69</sup>

Para a determinação de P via MAS, os valores de  $m_0$  utilizando as condições deste trabalho ainda não foram descritos na literatura, impedindo uma discussão mais precisa sobre o desempenho do método. No entanto, Resano *et al.*<sup>128</sup> reportaram o valor de  $m_0$  igual a 38 ng, avaliando o comprimento de onda de 213,561 nm, o qual possui sensibilidade semelhante ao comprimento de onda empregado neste trabalho para o monitoramento de molécula PO.

A faixa de trabalho obtida para ambas abordagens (AAS e MAS) foram equivalentes entre as fontes de P avaliadas e, como será discutido, foram adequadas visto que englobavam as concentrações de P presentes nas amostras reais de óleo lubrificante.

#### **4.3.6. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS DE ÓLEO LUBRIFICANTE**

Os métodos propostos pelas vias atômica e molecular foram empregados para a quantificação total de fósforo em sete amostras de óleo lubrificante, sendo os resultados expostos na Tabela 10.

Para a avaliação da exatidão, foi realizada a determinação do analito nas amostras de óleo lubrificante usando o método de referência ASTM D1091-11.<sup>96</sup> Por esse método, a concentração de P nas amostras estava no intervalo entre 0,049 % e 0,068 % (em massa) como apresentado na Tabela 10. Por essa mesma Tabela, é possível constatar que as

amostras apresentaram concentrações de P na faixa de 0,048 % a 0,069 % pela via atômica e entre 0,052 % e 0,059 % (em massa) pela via molecular.

**Tabela 10.** Concentração de P (mostrada como % em massa) nas cinco amostras de óleo lubrificante analisadas (de OL1 até OL5) avaliando as vias atômica (AAS) e molecular (MAS) pela molécula PO.

Amostra	Método de Referência*	via AAS	via MAS
OL1	0,067±0,002	0,067±0,004	0,069±0,006
OL2	0,049±0,003	0,048±0,005	0,052±0,003
OL3	0,056±0,005	0,056±0,006	0,054±0,004
OL4	0,068±0,003	0,069±0,006	0,067±0,009
OL5	0,055±0,002	0,053±0,005	0,052±0,004

\* ASTM D1091 - Standard Test Methods for Phosphorus in Lubricating Oils and Additives.<sup>96</sup>

As concentrações de P obtidas usando ambas abordagens não apresentaram diferença estatística através do teste t pareado (p-valor: 0,87), indicando que as determinações pela via atômica e pela via molecular foram equivalentes. Usando, individualmente, o mesmo teste t pareado, concluiu-se que tanto a determinação pela via atômica (p-valor: 0,68) quanto a determinação pela via molecular (p-valor: 0,78) não apresentaram resultados com diferença estatisticamente significativa quando comparados com os resultados do método de referência. Isso indicou que os métodos propostos (via AAS ou MAS) foram estatisticamente similares ao método ASTM D1091-11.

As concentrações de P encontradas estavam abaixo do limite reportado pela *American Petroleum Institute* (API) de 0,08 % em massa, sendo esse limite a partir do qual o sistema de exaustão do veículo começa a ser danificado.<sup>66</sup> A legislação brasileira não apresenta um limite máximo de concentração de P para amostras de óleo lubrificante, apenas o seu monitoramento, conforme a resolução ANP N° 804/2019.<sup>64</sup>

Por fim, os métodos propostos demonstram a viabilidade de se monitorar a concentração de P em amostras reais de óleo lubrificante por HR-CS GF AAS/MAS de forma direta sem a necessidade de um preparo de amostras.

## **5. CONCLUSÃO**

Até o momento, pode-se concluir que a técnica HR-CS GF MAS se mostra promissora para a determinação de não metais nas amostras analisadas (de forma direta ou pelo método DMS). Os métodos propostos mostraram exatidão adequada visto que apresentaram recuperações satisfatórias, resultados concordantes com os materiais certificados e concentrações de analitos equiparáveis às encontradas nos métodos de referência. O emprego da HR-CS GF MAS em conjunto com as vantagens inerentes da própria técnica, como a flexibilização dos parâmetros de mérito (englobando diferentes faixas de concentrações dos analitos), a possibilidade de reprocessamento dos dados já coletados e a capacidade de visualizar a região espectral em torno da linha analítica, abrem um leque de possibilidades para a quantificação de não metais em diferentes amostras de forma versátil e prática.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed.; Oxford University Press: New York, 2010.
- (2) Nadkarni, R. A. K. *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*; ASTM International: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2011. <https://doi.org/10.1520/MONO9-EB>.
- (3) Resano, M.; Flórez, M. R.; García-Ruiz, E. Progress in the Determination of Metalloids and Non-Metals by Means of High-Resolution Continuum Source Atomic or Molecular Absorption Spectrometry. A Critical Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406* (9–10), 2239–2259. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7522-9>.
- (4) Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, D. A. T. *Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed.; Adam Jaworski, Ed.; Pearson: New York, 2014.
- (5) "Ionization Energies of Atoms and Atomic Ions". Em *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2016; p 204.
- (6) Souza, L. R. R. Determination of Non-Metals by Molecular Absorption: A Minireview from the Beginning through Recent Developments in High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS MAS). *Anal. Lett.* **2021**, *54* (16), 2574–2589. <https://doi.org/10.1080/00032719.2021.1878526>.
- (7) Butcher, D. J. Molecular Absorption Spectrometry in Flames and Furnaces: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *804*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.056>.
- (8) Ferreira, H. S.; Lepri, F. G.; Welz, B.; Carasek, E.; Huang, M. D. Determination of Sulfur in Biological Samples Using High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry in a Graphite Furnace with Direct Solid Sampling. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25* (7), 1039–1045. <https://doi.org/10.1039/b925739j>.
- (9) Welz, B.; Lepri, F. G.; Araujo, R. G. O.; Ferreira, S. L. C.; 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. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *647* (2), 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.029>.
- (10) Resano, M.; García-Ruiz, E.; Aramendía, M.; Belarra, M. A. Quo Vadis High-Resolution Continuum Source Atomic/Molecular Absorption Spectrometry? *J. Anal. At. Spectrom.* **2019**, *34* (1), 59–80. <https://doi.org/10.1039/C8JA00256H>.
- (11) Heitmann, U.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Huang, M. D.; Okruss, M. Determination of Non-Metals via Molecular Absorption Using High-Resolution Continuum Source Absorption Spectrometry and Graphite Furnace Atomization. *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21* (11), 1314–1320. <https://doi.org/10.1039/b607384k>.
- (12) Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U. *High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry*, 1<sup>a</sup> ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527606513>.

- (13) Wuilloud, R.; Altamirano, J. Speciation Analysis of Non-Metallic Elements Using Plasma-Based Atomic Spectrometry for Detection. *Curr. Anal. Chem.* **2006**, 2 (4), 353–377. <https://doi.org/10.2174/157341106778520544>.
- (14) Kowalewska, Z.; Brzezińska, K.; Zieliński, J.; Pilarczyk, J. Method Development for Determination of Organic Fluorine in Gasoline and Its Components Using High-Resolution Continuum Source Flame Molecular Absorption Spectrometry with Gallium Fluoride as a Target Molecule. *Talanta* **2021**, 227 (February). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122205>.
- (15) Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 5<sup>a</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, 2014; Vol. 23. <https://doi.org/10.1201/b16559>.
- (16) Kavanagh, T. *International Fuel Quality Standards and Their Implications for Australian Standards*; Australia, 2014.
- (17) European Union. *DIRECTIVE (EU) 2016/802 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL Codification of 11 May 2016 - Amending Directive 98/70/EC as Regards the Specification of Petrol, Diesel and Gas-Oil and Introducing a Mechanism to Monitor and Reduce Greenhouse Gas Emi*; Publications Office of the European Union: EU, 2016; Vol. 25, pp 1–46.
- (18) ANP - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP N° 807, 23.1.2020 - DOU 24.1.2020*; Brasil, 2020.
- (19) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP N° 7, DE 21.2.2013 - DOU 22.2.2013*; Brasil, 2013.
- (20) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011*; Brasil, 2011.
- (21) Kowalewska, Z.; Laskowska, H. Comparison and Critical Evaluation of Analytical Performance of Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence and Ultraviolet Fluorescence for Sulfur Determination in Modern Automotive Fuels, Biofuels, and Biocomponents. *Energy and Fuels* **2012**, 26 (11), 6843–6853. <https://doi.org/10.1021/ef301113w>.
- (22) Huber, C. S.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Andrade, J. B.; Dessuy, M. B. Investigation of Chemical Modifiers for Sulfur Determination in Diesel Fuel Samples by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry Using Direct Analysis. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2015**, 108, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.03.013>.
- (23) Kowalewska, Z. Feasibility of High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry in Flame and Furnace for Sulphur Determination in Petroleum Products. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, 66 (7), 546–556. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.06.004>.
- (24) Hart Energy; MathPro Inc. *Technical and Economic Analysis of the Transition to Ultra-Low Sulfur Fuels in Brazil, China, India and Mexico*; Washington DC, 2012.
- (25) Nakadi, F. V.; Carcinoni Soares, A. L.; Mesquita Silva Da Veiga, M. A. Determination of Sulfur in Diesel via CS Molecule by High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry Applying Palladium Nanoparticles as Chemical Modifier. *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, 29 (10), 1871–1879. <https://doi.org/10.1039/C4JA00203B>.

- (26) Pereira, E.; Stevanato, A.; Cardoso, A.; Tavares, M. M. Indirect Determination of Chloride and Sulfate Ions in Alcohol Fuel by Capillary Electrophoresis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *380* (1). <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2725-8>.
- (27) Teixeira, L. S. G.; Chaves, T. J.; Guimarães, P. R. B.; Pontes, L. A. M.; Teixeira, J. S. R. Indirect Determination of Chloride and Sulfate Ions in Ethanol Fuel by X-Ray Fluorescence after a Precipitation Procedure. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *640* (1–2), 29–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.03.032>.
- (28) Avelar, H. de M.; Barbeira, P. J. S. Determinação Potenciométrica de Agentes Corrosivos Em Álcool Combustível. *Rev. Anal.* **2005**, *16*, 38–43.
- (29) Avelar, H. de M.; Barbeira, P. J. S. Conductometric Determination of Total Acidity and Chloride Content in Automotive Fuel Ethanol. *Fuel* **2007**, *86* (1–2), 299–302. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.018>.
- (30) Korn, M. das G. A.; Santos, D. S. S. dos; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. de C.; Ferreira, S. L. C. Atomic Spectrometric Methods for the Determination of Metals and Metalloids in Automotive Fuels - A Review. *Talanta* **2007**, *73* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.036>.
- (31) Becker, E.; Rampazzo, R. T.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Da Silva, M. M.; Welz, B.; Katskov, D. A. Direct Determination of Arsenic in Petroleum Derivatives by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Comparison between Filter and Platform Atomizers. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (5), 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.04.003>.
- (32) Tittarelli, P.; Priola, M.; Ricchiuto, S.; Katskov, D.; Ngobeni, P. Fuel Analysis by Filter Furnace Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. ASTM Int.* **2005**, *2* (7), 1–12. <https://doi.org/10.1520/JAI12976>.
- (33) Sánchez, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C.-P.; Mermet, J.-M. Determination of Trace Elements in Petroleum Products by Inductively Coupled Plasma Techniques: A Critical Review. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2013**, *88*, 104–126. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.005>.
- (34) Burguera, J. L.; Burguera, M. Analytical Applications of Emulsions and Microemulsions. *Talanta* **2012**, *96*, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030>.
- (35) Kowalewska, Z.; Laskowska, H.; Gzylewski, M. Application of High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry to Reveal, Evaluate and Overcome Certain Spectral Effects in Pb Determination of Unleaded Gasoline. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2017**, *132*, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.03.020>.
- (36) Burguera, J. L.; Burguera, M. Pretreatment of Oily Samples for Analysis by Flow Injection-Spectrometric Methods. *Talanta* **2011**, *83* (3), 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.018>.
- (37) Nomura, C. S.; Intima, D. P.; Oliveira, P. V.; Ruffini, I. A.; Krug, F. J. Feasibility of Using Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for Preparation of Spiked Filter Papers with Cu and Zn as Standards for Direct Solid Analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391* (4), 1135–1137. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1975-2>.

- (38) Teixeira, L. S. G.; Rocha, R. B. S.; Sobrinho, E. V.; Guimarães, P. R. B.; Pontes, L. A. M.; Teixeira, J. S. R. Simultaneous Determination of Copper and Iron in Automotive Gasoline by X-Ray Fluorescence after Pre-Concentration on Cellulose Paper. *Talanta* **2007**, 72 (3), 1073–1076. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.042>.
- (39) Kolling, L.; Zmozinski, A. V. A. V.; Rodrigues Vale, M. G. M. G.; Messias da Silva, M. The Use of Dried Matrix Spot for Determination of Pb and Ni in Automotive Gasoline by Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta* **2019**, 205, 120105. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.105>.
- (40) Yergin, D.; Gross, S.; Meyer, N.; Tillemann-Dick, L. Energy Vision 2013. Energy transitions: Past and future. World Economic Forum 2013 [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_EN\\_EnergyVision\\_Report\\_2013.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_EN_EnergyVision_Report_2013.pdf) (acessado em 23/08/2022).
- (41) Hanania, J.; Heffernan, B.; Jenden, J.; Leeson, R.; Mah, T.; Martin, J.; Stenhouse, K.; Donev, J. Fossil Fuel - Energy Education <http://energyeducation.ca/encyclopedia/Fuel> (acessado em 23/08/2022).
- (42) Haydon Armstrong, Jordan Hanania, Kailyn Stenhouse, J. D. Biofuel - Energy Education <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Biofuel>.
- (43) Dabelstein, W.; Reglitzky, A.; Schütze, A.; Reders, K. "Automotive Fuels". Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007; pp 413–454. [https://doi.org/10.1002/14356007.a16\\_719.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a16_719.pub2).
- (44) "Energy Content of Fuels". Em *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2016; p 68.
- (45) Brain, M. Como funcionam os motores de carros | ComotudoFunciona <http://carros.hsw.uol.com.br/motores-de-carros.htm> (acessado em 14/03/2016).
- (46) Allison Campbell; Jordan Hanania; James Jenden; Kailyn Stenhouse; Jason Donev. Gasoline - Energy Education <http://energyeducation.ca/encyclopedia/Gasoline> (acessado em 10/01/2022).
- (47) Hanania, J.; Heffernan, B.; Jenden, J.; Leeson, R.; Mah, T.; Martin, J.; Stenhouse, K.; Donev, J. Energy Density - Energy Education [http://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy\\_density](http://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy_density) (acessado em 10/01/2022).
- (48) US EPA, The Sources and Solutions: Fossil Fuels.
- (49) Environmental and Energy Study Institute - EESI. Fossil Fuels <https://www.eesi.org/topics/fossil-fuels/description> (acessado em 25/07/2022).
- (50) Maity, S.; Mallick, N. Trends and Advances in Sustainable Bioethanol Production by Marine Microalgae: A Critical Review. *J. Clean. Prod.* **2022**, 345 (Julho de 2021), 131153. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131153>.
- (51) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP Nº 40, de 25.10.2013 - DOU 28.10.2013 - REPUBLICADA DOU 30.10.2013*; Brasil, 2013.

- (52) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014*; Brasil, 2014.
- (53) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP N° 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013*; Brasil, 2013.
- (54) Heilmann, J.; Boulyga, S. F.; Heumann, K. G. Accurate Determination of Sulfur in Gasoline and Related Fuel Samples Using Isotope Dilution ICP-MS with Direct Sample Injection and Microwave-Assisted Digestion. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *380* (2), 190–197. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2658-2>.
- (55) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Couch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª ed.; Cengage Learning: São Paulo, 2013.
- (56) Chainet, F.; Lienemann, C. P.; Ponthus, J.; Courtiade, M.; Donard, O. F. X. Development of Heart-Cutting Multidimensional Gas Chromatography Coupled to Time of Flight Mass Spectrometry for Silicon Speciation at Trace Levels in Gasoline Samples. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1264*, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.09.020>.
- (57) Zhang, W.; Wen, H.; Lü, H.; Liu, H.; Lin, Z.; Wang, R. Determination of Silicon in Gasoline by Directly Measuring under Organic Phase Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi* **2015**, *35* (3), 760–764.
- (58) de Azerêdo Amaro, J. A.; Ferreira, S. L. C. Application of Factorial Design and Doehlert Matrix in the Optimisation of Instrumental Parameters for Direct Determination of Silicon in Naphtha Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19* (2), 246–249. <https://doi.org/10.1039/B312168B>.
- (59) Haydon Armstrong, Jordan Hanania, Kailyn Stenhouse, J. D. Lubricating oil - Energy Education [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Lubricating\\_oil](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Lubricating_oil) (acessado em 01/08/2022).
- (60) Kim, D.; Toops, T. J.; Nguyen, K.; Brookshear, D. W.; Lance, M. J.; Qu, J. Impact of Lubricant Oil Additives on the Performance of Pd-Based Three-Way Catalysts. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2020**, *6* (2), 139–150. <https://doi.org/10.1007/s40825-019-00138-x>.
- (61) Abdulfatai, U.; Uzairu, A.; Shallangwa, G. A.; Uba, S. Designing and Estimating Antioxidant Properties of Some Lubricant Additives via QSPR and MD Methodologies. *Sci. African* **2020**, *8*, e00451. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00451>.
- (62) Spikes, H. The History and Mechanisms of ZDDP. *Tribol. Lett.* **2004**, *17* (3), 469–489. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>.
- (63) Zmozinski, A. V.; De Jesus, A.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M. Determination of Calcium, Magnesium and Zinc in Lubricating Oils by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Three-Component Solution. *Talanta* **2010**, *83* (2), 637–643. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.013>.
- (64) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP N° 804, DE 20.12.2019 - DOU*; Brasil, 2019.

- (65) ANP - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Programa de Monitoramento de Lubrificantes [https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/programas-monitoramento/copy\\_of\\_programa-de-monitoramento-de-lubrificantes](https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/programas-monitoramento/copy_of_programa-de-monitoramento-de-lubrificantes) (acessado em 05/08/2022).
- (66) American Petroleum Institute. *API 1509 - Engine Oil Licensing and Certification System*; Washington DC, 2021.
- (67) Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos Da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução Com Fonte Contínua. *Rev. Anal.* **2005**, *1* (18), 58–67.
- (68) Welz, B.; Vale, M. G. R.; Castilho, I. N. B.; Dessuy, M. B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25* (5), 799–821. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140053>.
- (69) Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed.; Welz, B., Sperling, M., Eds.; Wiley: Weinheim, Germany, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527611690>.
- (70) Kolling, L. Desenvolvimento de Método Analítico Para Determinação de Elementos-Traço Em Gasolina Por Espectrometria de Absorção Atômica Com Forno de Grafite Utilizando Extração Em Papel-Filtro - Dissertação (Mestrado) - UFRGS, 2018.
- (71) Welz, B.; Vale, M. Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques. *Ewing's Anal. Instrum. Handbook*, 3<sup>a</sup> ed. **2005**, *44* (2420700), 75–124.
- (72) Jim, G.; Katskov, D.; Tittarelli, P. Sulfur Determination in Coal Using Molecular Absorption in Graphite Filter Vaporizer. *Talanta* **2011**, *83* (5), 1687–1694. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.074>.
- (73) Tittarelli, P.; Lavorato, G. Determination of Sulphur in Fuel Oils by Absorption Spectrometry of Electrothermally Generated Carbon Sulphide Molecules. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *201*, 59–65. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85324-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85324-6).
- (74) Nakadi, F. V. Desenvolvimento de Procedimentos Analíticos Para a Determinação de Não-Metals via Moléculas Diatômicas Por Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução Com Fonte Contínua - Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 2015.
- (75) De Campos, R. C.; Correia, C. L. T.; Vieira, F.; Saint’Pierre, T. D.; Oliveira, A. C.; Gonçalves, R. Direct Determination of P in Biodiesel by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (5), 352–355. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.05.003>.
- (76) Korn, M. G. A.; Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Barbosa, I. S.; Passos, M. L. C.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C. Evaluation of Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Ca, P, Mg, K and Na in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21* (12), 2278–2284. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010001200015>.
- (77) Saint’Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Maia, S. M.; Curtius, A. J. Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in Gasoline as Emulsion by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Analyte Addition and Isotope Dilution Calibration Techniques. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2004**, *59* (4), 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.12.025>.

- (78) ASTM D7212-13(2018). *Standard Test Method for Low Sulfur in Automotive Fuels by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry Using a Low-Background Proportional Counter*; West Conshohocken, PA, 2018. <https://doi.org/10.1520/D7212-13R18>.
- (79) ASTM D7220-12(2017). *Standard Test Method for Sulfur in Automotive, Heating, and Jet Fuels by Monochromatic Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*; West Conshohocken, PA, 2017. <https://doi.org/10.1520/D7220-12R17>.
- (80) D6334-12(2017)e1, A.; Fuels, M.; Measurement, V.; Products, P.; Polishes, W. F.; Colorimetry, R.; Spectroscopy, E. X. F.; ASTM D6334-12(2017)e1. *Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*; West Conshohocken, PA, 2017; Vol. 15. <https://doi.org/10.1520/D6334-12R17E01>.
- (81) ASTM D7039-15a. *Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*; West Conshohocken, PA, 2015. <https://doi.org/10.1520/D7039-15A>.
- (82) ASTM D5453-19a. *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*; West Conshohocken, PA, 2019. <https://doi.org/10.1520/D5453-19A>.
- (83) ASTM D3120 - 08(2019). *Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry*; West Conshohocken, PA, 2019. <https://doi.org/10.1520/D3120-08R19>.
- (84) ASTM D 129. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General High Pressure Decomposition Device Method)*. ASTM D129; 2011. <https://doi.org/10.1520/D0129-18>.
- (85) ASTM D1266 – 18. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)*; West Conshohocken, PA, 2018. <https://doi.org/10.1520/D1266-18>.
- (86) ASTM D3227 – 16. *Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)*; West Conshohocken, PA, 2008. <https://doi.org/10.1520/D3227-16>.
- (87) Butcher, D. J. Recent Highlights in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2017**, 4928 (March), 1–19. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1303504>.
- (88) Abad, C.; Florek, S.; Becker-Ross, H.; Huang, M.-D.; Lopez-Linares, F.; Poirier, L.; Jakubowski, N.; Recknagel, S.; Panne, U. Shake, Shut, and Go – A Fast Screening of Sulfur in Heavy Crude Oils by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry via GeS Molecule Detection. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2019**, 160, 105671. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105671>.
- (89) Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Abad, C.; Okruss, M. Investigation of High-Resolution Absorption Spectra of Diatomic Sulfides of Group 14 Elements in Graphite Furnace and the Comparison of Their Performance for Sulfur Determination. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2017**, 135, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.06.012>.

- (90) Passos, A. S. do.; Dessuy, M. B.; Nakadi, F. V.; de Andrade, J. B.; Vale, M. G. R. Investigation of Different Chemical Modifiers Based on the Pd/Mg Mixture for the Determination of Sulfur in Shale Oil by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry. *Talanta* **2019**, *204* (April), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.114>.
- (91) ASTM D6443-14(2019)E1. *Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction)*; West Conshohocken, PA, 2019.
- (92) ASTM D4927-15. *Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components— Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*; West Conshohocken, PA, 2008. <https://doi.org/10.1520/mnl10950m>.
- (93) ASTM D4971-16. *Standard Test Method for Determining In Situ Modulus of Deformation of Rock Using Diametrically Loaded 76-Mm (3-in.) Borehole Jack*; West Conshohocken, PA, 2006.
- (94) NBR 14786:2010 - Agência Brasileira de Normas Técnicas - ABNT - Óleos Lubrificantes - Determinação de Elementos Por Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma Indutivamente Acoplado; Brasil, 2010.
- (95) ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - RELATÓRIO TÉCNICO Nº 18/2015/SBQ/CPT – DF. PANORAMA DOS ÓLEOS BÁSICOS NO BRASIL-PROJETO: REVISÃO DAS PORTARIAS ANP Nº 129/99 e Nº 130/99 de 10/09/2015 [https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-previa/2015/arquivos/relatorio\\_tecnico\\_cpt\\_18-2015.docx](https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-previa/2015/arquivos/relatorio_tecnico_cpt_18-2015.docx).
- (96) ASTM D1091-11. *Standard Test Methods for Phosphorus in Lubricating Oils and Additives*; West Conshohocken, PA, 2021. <https://doi.org/10.1520/D1091-11R16>.
- (97) González, A. G.; Herrador, M. Á. A Practical Guide to Analytical Method Validation, Including Measurement Uncertainty and Accuracy Profile. *Trends Anal. Chem.* **2007**, *26* (3), 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.009>.
- (98) "Sensitivity". Em *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*; McNaught, A. D., Wilkinson, A., Eds.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997; Vol. 2167, p 5606. <https://doi.org/10.1351/goldbook.S05606>.
- (99) Cadorim, H. R.; Pereira, É. R.; Carasek, E.; Welz, B.; De Andrade, J. B. Determination of Sulfur in Crude Oil Using High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry of the SnS Molecule in a Graphite Furnace. *Talanta* **2016**, *146*, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.088>.
- (100) Ozbek, N.; Baysal, A. Determination of Sulfur by High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Review of Studies over the Last 10 Years. *Trends Anal. Chem.* **2017**, *88*, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.09.014>.
- (101) Pereira, É. R.; Welz, B.; Vieira, A. A. A Systematic Look at the Carbon Monosulfide Molecule and Chemical Modifiers for the Determination of Sulfur by HR-CS GF MAS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33* (8), 1394–1401. <https://doi.org/10.1039/c8ja00146d>.

- (102) Bajia, S. C.; Singh, R. J.; Bajia, B.; Kumar, S. Determination of Sulfur Content in Petroleum Products—an Overview. *J. Sulfur Chem.* **2017**, *38* (4), 450–464. <https://doi.org/10.1080/17415993.2017.1289530>.
- (103) Valerio, G.; Toulhoat, H. Atomic Sulfur and Chlorine Interaction with Pd<sub>n</sub> Clusters (n = 1–6): A Density Functional Study. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (10), 1969–1974. <https://doi.org/10.1021/jp9630028>.
- (104) Ferreira, S. L. C.; Walter, N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B.; Bosque-sendra, J. M. Doehlert Matrix: A Chemometric Tool for Analytical Chemistry — Review. **2004**, *63*, 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.015>.
- (105) Ferreira, S. L. C.; Lemos, V. A.; Carvalho, V. S. De; Erik, G. P.; Queiroz, A. F. S.; Felix, C. S. A.; Daniel, L. F.; Dourado, G. B.; Oliveira, R. V. Multivariate Optimization Techniques in Analytical Chemistry - an Overview. *Microchem. J.* **2018**, *140*, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.002>.
- (106) Oliveira, I. K. S.; Medeiros, R. L. S.; Silva, D. R.; Maranhão, T. A. Determination of Chlorine in Crude Oil Emulsified via the MgCl Molecule by HR - CS MAS. *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29* (3), 571–578. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170169>.
- (107) Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. . *The Identification of Molecular Spectra*, 4<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1976.
- (108) Abad, C.; Florek, S.; Becker-Ross, H.; Huang, M.-D.; Buzanich, A. G.; Radtke, M.; Lippitz, A.; Hodoroaba, V.-D.; Schmid, T.; Heinrich, H.-J.; Recknagel, S.; Jakubowski, N.; Panne, U. Zirconium Permanent Modifiers for Graphite Furnaces Used in Absorption Spectrometry: Understanding Their Structure and Mechanism of Action. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33* (12), 2034–2042. <https://doi.org/10.1039/C8JA00190A>.
- (109) Miller, J. Replacing Leaded Aviation Gasoline with Renewable Ethanol - The Energy Collective [http://www.theenergycollective.com/jemiller\\_ep/235571/draft-why-doesn-t-epa-replace-leaded-aviation-gasoline-renewable-ethanol](http://www.theenergycollective.com/jemiller_ep/235571/draft-why-doesn-t-epa-replace-leaded-aviation-gasoline-renewable-ethanol) (acessado em 13/03/2022).
- (110) US EPA - United States Environmental Protection Agency. *Lead Emissions from the Use of Leaded Aviation Gasoline in the United States: Technical Support Document*; 2008.
- (111) Pedrozo-peñañiel, M. J.; Doyle, A.; André, L.; Mendes, N.; Luiza, M.; Tristão, B.; Saavedra, Á.; Aucelio, R. Q. Methods for the Determination of Silicon and Aluminum in Fuel Oils and in Crude Oils by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Fuel* **2019**, *243* (Fevereiro), 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.144>.
- (112) Oliveira, L. C. C.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Lisboa, M. T.; Gonc, R. A.; Campos, R. C. De. Determination of Silicon in Vegetable Oil and Biodiesel by High- Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Sample Dilution with Xylene. **2012**, 3–6.
- (113) Pankratz, L. B.; Mah, A. D.; Watson, S. W. *Thermodynamic Properties of Sulfides*; Washington, D.C., 1987.
- (114) Aramendía, M.; Rello, L.; Vanhaecke, F.; Resano, M. Direct Trace-Elemental Analysis of Urine Samples by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Sample Deposition on Clinical Filter Papers. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (20), 8682–8690. <https://doi.org/10.1021/ac3018839>.

- (115) Rello, L.; Lapeña, A. C.; Aramendía, M.; Belarra, M. A.; Resano, M. A Dried Urine Spot Test to Simultaneously Monitor Mo and Ti Levels Using Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2013**, *81*, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.12.001>.
- (116) Nischkauer, W.; Vanhaecke, F.; Bernacchi, S.; Herwig, C.; Limbeck, A. Radial Line-Scans as Representative Sampling Strategy in Dried-Droplet Laser Ablation of Liquid Samples Deposited on Pre-Cut Filter Paper Disks. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2014**, *101*, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.023>.
- (117) Nunes, M. A. G.; Voss, M.; Corazza, G.; Flores, E. M. M.; Dressler, V. L. External Calibration Strategy for Trace Element Quantification in Botanical Samples by LA-ICP-MS Using Filter Paper. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *905*, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.049>.
- (118) Ren, X.; Paehler, T.; Zimmer, M.; Guo, Z.; Zane, P.; Emmons, G. T. Impact of Various Factors on Radioactivity Distribution in Different DBS Papers. *Bioanalysis* **2010**, *2* (8), 1469–1475. <https://doi.org/10.4155/bio.10.96>.
- (119) Andrade, J. M.; Estévez-Pérez, M. G. Statistical Comparison of the Slopes of Two Regression Lines: A Tutorial. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *838*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.057>.
- (120) Gunduz, S.; Akman, S. Sulfur Determination in Some Nuts and Dried Fruits Sold in Turkey by High Resolution Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry. *LWT - Food Sci. Technol.* **2014**, *59* (2P1), 718–723. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.022>.
- (121) Ruxton, G. D. The Unequal Variance T-Test Is an Underused Alternative to Student's t-Test and the Mann–Whitney U Test. *Behav. Ecol.* **2006**, *17* (4), 688–690. <https://doi.org/10.1093/beheco/ark016>.
- (122) Boschetti, W.; Frois, C. F. G.; Vale, M. G. R.; da Silva, M. M.; dos Santos, J. H. Z. Sulfur Determination Using the SiS Diatomic Molecule via HR-CS GF MAS and Direct Analysis of Solid Samples: A Versatile Method for Different Matrices. *Talanta* **2020**, *220*, 121337. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121337>.
- (123) Ferreira, S. L. C.; Lemos, V. A.; Carvalho, V. S. De; Erik, G. P.; Queiroz, A. F. S.; Felix, C. S. A.; Daniel, L. F.; Dourado, G. B.; Oliveira, R. V. Multivariate Optimization Techniques in Analytical Chemistry - an Overview. *Microchem. J.* **2018**, *140*, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.002>.
- (124) Welz, B.; Vale, M. G. R.; Florek, S.; Okruss, M.; Huang, M.; Becker-Ross, H. "High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry-Theory and Applications". Em *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; pp 1–34. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9124>.
- (125) Bechlin, M. A.; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Determination of Chlorine in Cement via CaCl Molecule by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry with Direct Solid Sample Analysis. *Microchem. J.* **2017**, *132*, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.019>.

- (126) Comissão Técnica de Química - (CT-05). *ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS*, Rev. 6: DOQ-CGCRE-008 - Coordenação Geral de Acreditação - INMETRO; Rio de Janeiro, Brazil, 2017.
- (127) Lepri, F. G.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Borges, D. L. G.; Welz, B.; Heitmann, U. Investigation of Chemical Modifiers for Phosphorus in a Graphite Furnace Using High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2006**, *61* (8), 934–944. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.08.001>.
- (128) Resano, M.; Briceño, J.; Belarra, M. A. Direct Determination of Phosphorus in Biological Samples Using a Solid Sampling-High Resolution-Continuum Source Electrothermal Spectrometer: Comparison of Atomic and Molecular Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24* (10), 1343. <https://doi.org/10.1039/b907937h>.
- (129) Resano, M.; Belarra, M. A.; Castillo, J. R.; Vanhaecke, F. Direct Determination of Phosphorus in Two Different Plastic Materials (PET and PP) by Solid Sampling-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15* (10), 1383–1388. <https://doi.org/10.1039/b005614f>.
- (130) Pomarolli, L. C.; da Veiga, M. A. M. S.; Resano, M.; Nakadi, F. V. Understanding Polyatomic Interference in the Determination of Phosphorus via PO Molecules Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry with Direct Solid Analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **2020**, *35* (10), 2305–2314. <https://doi.org/10.1039/D0JA00254B>.

## 7. ANEXOS

### 7.1. ANEXO I: PRODUÇÃO CIENTÍFICA (DOUTORADO)

#### 7.1.1. APRESENTAÇÕES ORAIS EM CONGRESSOS

KOLLING, L.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. *Total sulphur determination in automotive gasoline samples via CS diatomic molecule by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using dried-matrix spot sampling*. In: **15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry**, 2019, Mendoza. Argentina.

#### 7.1.2. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

- (1) L. Kolling, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. Proposta de método analítico para a determinação de sulfato em etanol combustível por HR-CS GF MAS Em: **7° Congresso Urugayo de Química Analítica**, 2022, Montevideo, Uruguai. 7°CUQA/2022
- (2) L. Kolling, J.L.C. Fernandes, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. Evaluation of MgCl and CaCl as target molecules for chloride determination in ethanol fuel samples using HR-CS GF MAS. Em: **20° Encontro Nacional de Química Analítica**, 2022, Bento Gonçalves/RS. 20°ENQA/8°CIAQA
- (3) L. Kolling, R.P.B.L. Piecas, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. Total phosphorus determination in lubricating oil by evaluating atomic and molecular approaches via HR-CS GF AAS/MAS Em: **20° Encontro Nacional de Química Analítica**, 2022, Bento Gonçalves/RS. 20°ENQA/8°CIAQA
- (4) C.H. Krause, A.B. Schneider, M.M. da Silva, M.B. Mazzei, L. Kolling, F.N. Leala. *Extraction Induced by Microemulsion Breaking for Voltammetric determination of Cd, Pb, and Cu in Biodiesel*. Em: **20° Encontro Nacional de Química Analítica**, 2022, Bento Gonçalves/RS. 20°ENQA/8°CIAQA

- (5) L. Kolling, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. *Determinação de F em gasolina automotiva via molécula diatômica MgF por Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução em Forno de Grafite*. Em: **XXVII Encontro de Química da Região Sul - SBQ-Sul**, Itajaí (SC), dezembro de 2021. ISBN: 978-87582-37-5
- (6) A.C.S. Boeira, L. Kolling, M.M. da Silva, L.A.M. Fontoura. *Desenvolvimento de método para a determinação de metais em biocombustíveis de aviação por HR-CS F AAS utilizando microemulsão para o preparo de amostras*. Em: **XXVII Encontro de Química da Região Sul - SBQ-Sul**, Itajaí (SC), dezembro de 2021. ISBN: 978-87582-37-5
- (7) L. Kolling, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. *Total sulphur determination in automotive gasoline samples via CS diatomic molecule by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using dried-matrix spot sampling*. Em: **15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry**, 2019, Mendoza. Argentina.
- (8) L. Kolling, A.V. Zmozinski, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. *Desenvolvimento de método analítico para determinação de Pb e Ni em gasolina por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite utilizando extração em papel-filtro*. Em: **19° Encontro Nacional de Química Analítica**, 2018, Caldas Novas/GO. 19°ENQA/7°CIAQA.

### 7.1.3. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO

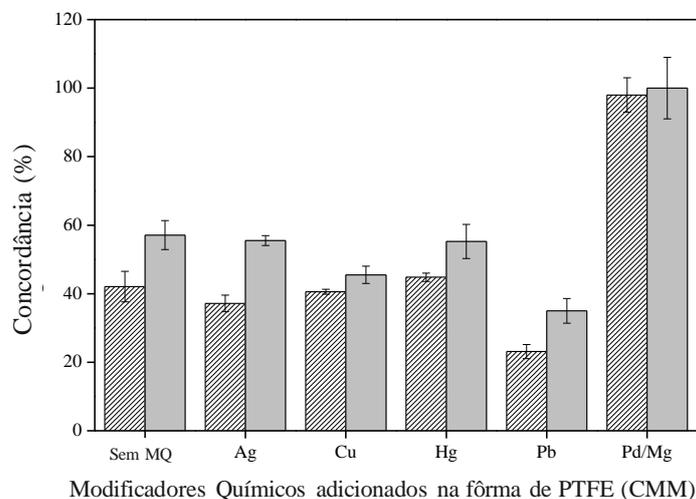
- (1) L. Kolling, M. B. Dessuy, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. *Evaluation of dried matrix spot sampling for total sulphur determination in automotive gasoline by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis*, **Talanta**, v. 238, p. 122998, 2022.
- (2) C.H. Krause, A.B. Schneider, M.M. da Silva, M.B. Mazzei, L. Kolling, F.N. Leala. *Extraction Induced by Microemulsion Breaking and Square Wave Voltammetry: A Promising Union to Monitor Cd, Pb and Cu in Biodiesel*. **J. Braz. Chem. Soc.** 2022. doi: 10.21577/0103-5053.20220142

(3) L. Kolling, A.V. Zmozinski, M.G.R. Vale, M.M. da Silva. *The use of dried matrix spot for determination of Pb and Ni in automotive gasoline by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. **Talanta**, v. 205, p. 120105, 2019.

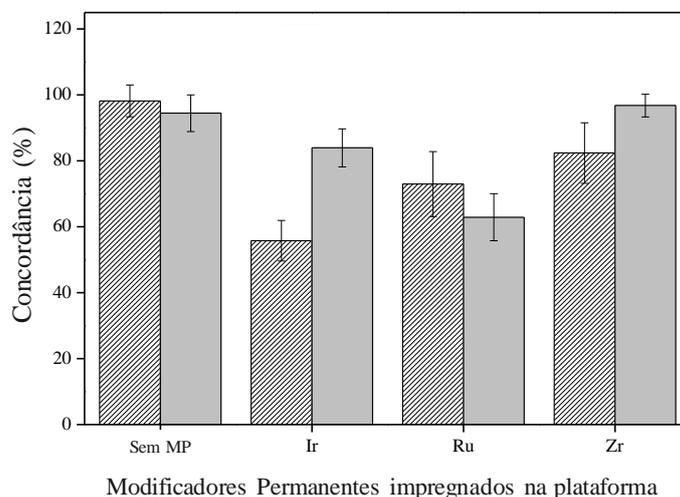
(4) C.C. Leite, A. de Jesus, L. Kolling, M.F. Ferrão, D. Samios, M. M. da Silva; *Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*, **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.** v. 142, p. 62-67, 2018. doi:10.1016/j.sab.2018.01.018.

## 7.2. ANEXO II: RESULTADOS COMPLEMENTARES

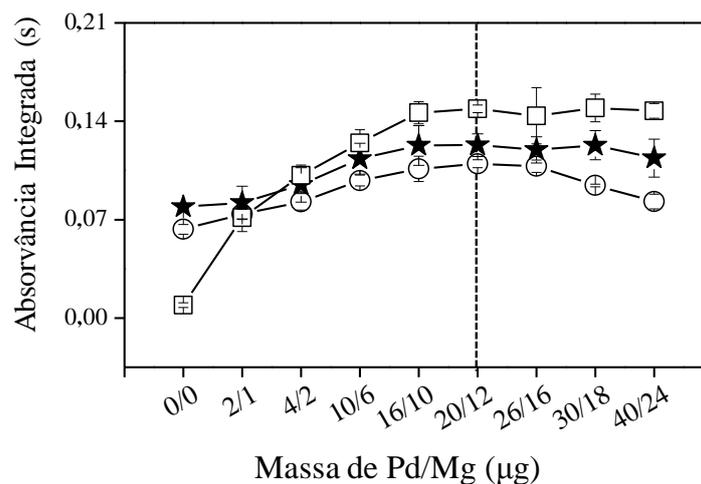
### 7.2.1. DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM GASOLINA VIA MOLÉCULA CS



**Figura A.1.** Avaliação de diferentes modificadores químicos (MQ) adicionados na fôrma de PTFE junto à amostra para a estabilização do analito na matriz do papel-filtro (CMM). Barras hachuradas: Amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento B); Barras cinzentas: CRM 2724b impregnado no papel-filtro (procedimento B). Massa de MQ avaliada: 400 µg (massas de Pd/Mg: 400/240 µg), sendo adicionado Pd/Mg (20/12 µg) sobre as amostras sólidas (papel pulverizado) na plataforma de grafite. As barras de erro correspondem aos desvios-padrão de 15 medidas (n=3, cinco replicatas cada).



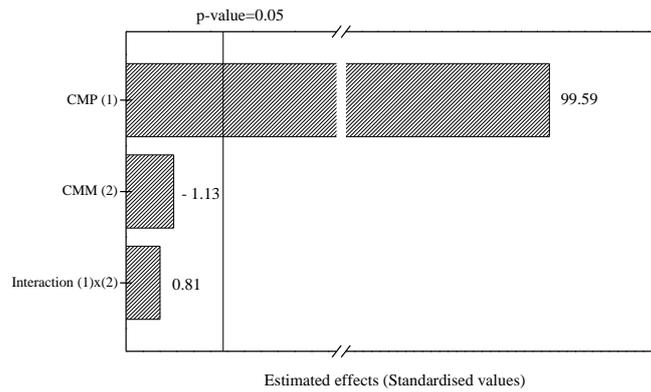
**Figura A.2.** Avaliação do uso de diferentes modificadores permanentes (MP) para a determinação de S via molécula diatômica CS. Barras hachuradas: Amostra G1 impregnada no papel-filtro (procedimento B); Barras cinzentas: CRM 2724b impregnado no papel-filtro (procedimento B). Massa de MP: 400 µg. Amostra G1 impregnada no papel-filtro (Procedimento B). O modificador químico Pd/Mg foi adicionado em todas as medidas (CMP: 20/12 µg Pd/Mg – CMM: 800/480 µg Pd/Mg). As barras de erro correspondem aos desvios-padrão de 15 medidas (n=3, cinco replicatas cada).



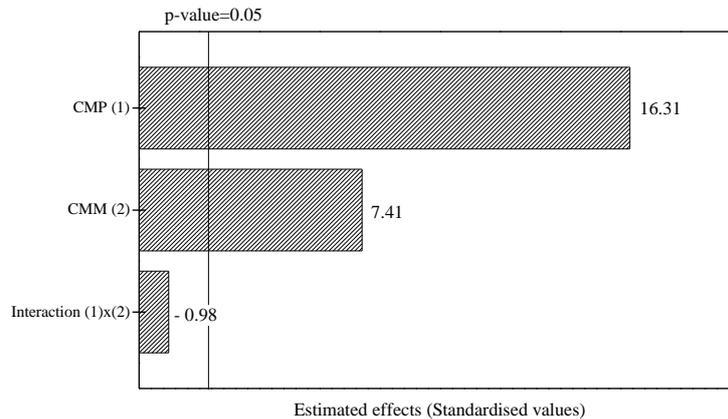
**Figura A.3** Avaliação da massa de modificador químico adicionado sobre a amostra na plataforma de grafite: [□] papel-filtro impregnado com solução de cisteína (20 mg kg<sup>-1</sup> S – procedimento B), [○] papel-filtro impregnado com amostra G1 (procedimento B), [★] papel-filtro impregnado com CRM 2724b (procedimento B). As massas de Pd/Mg de 800/480 µg foram adicionadas junto à amostra na fôrma de PTFE. A condição otimizada está destacada no gráfico.

**Tabela A.1.** Valores codificados das condições experimentais do planejamento fatorial completo 2<sup>k</sup> para o papel-filtro impregnado com a solução-padrão de cisteína ou impregnado com a amostra G1 (procedimento B). (CMP: modificador químico na plataforma sobre o papel pulverizado impregnado com a amostra; CMM: modificador químico na fôrma de PTFE junto à amostra). Os valores em parênteses na tabela correspondem à massa de Pd/Mg (em µg).

Replicata	Condição Experimental		Absorvância Integrada (s)	
	CMP	CMM	Solução de Cisteína	Amostra G1
1	-1 (0/0)	-1 (0/0)	0,00607	0,00503
	1 (40/24)	-1 (0/0)	0,15729	0,07554
	-1 (0/0)	1 (1000/600)	0,00112	0,04783
	1 (40/24)	1 (1000/600)	0,15079	0,09012
2	-1 (0/0)	-1 (0/0)	0,00271	0,00828
	1 (40/24)	-1 (0/0)	0,15087	0,07722
	-1 (0/0)	1 (1000/600)	0,00178	0,03270
	1 (40/24)	1 (1000/600)	0,15207	0,10580
3	-1 (0/0)	-1 (0/0)	0,00439	0,00178
	1 (40/24)	-1 (0/0)	0,15408	0,07638
	-1 (0/0)	1 (1000/600)	0,00145	0,03842
	1 (40/24)	1 (1000/600)	0,15789	0,11277



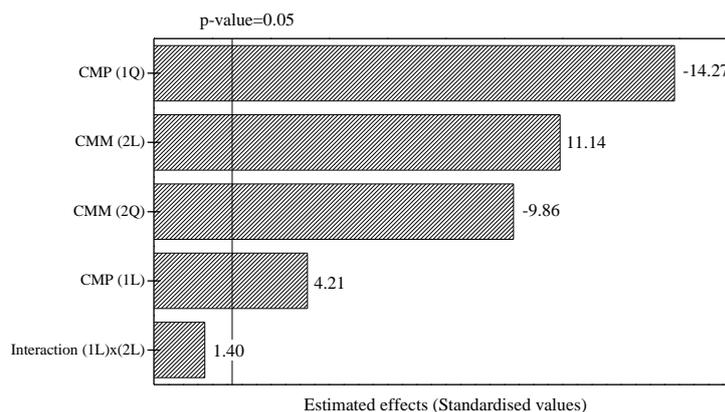
**Figura A.4.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial completo  $2^k$  para o papel-filtro impregnado com solução-padrão de cisteína ( $20 \text{ mg L}^{-1}$  de S). Os valores descritos ao lado das barras correspondem aos valores de t calculados para 8 graus de liberdade. Efeitos avaliados foram: modificador químico na plataforma (CMP); e modificador químico no papel-filtro (CMM).



**Figura A.5.** Gráfico de Pareto dos efeitos normalizados para o papel-filtro impregnado com a amostra G1 (Procedimento B) pelo planejamento fatorial completo  $2^k$ . Os valores de t expressos ao lados das barras foram calculados para 8 graus de liberdade.

**Tabela A.2.** Valores codificados das condições experimentais da matriz Doehlert empregadas para o papel-filtro impregnado com a amostra G1 (procedimento B). Os sinais analíticos foram normalizados para uma massa de 1,0 mg de amostra sólida. (CMP: modificador químico na plataforma sobre o papel-filtro impregnado com a amostra e pulverizado; CMM: modificador químico na fôrma de PTFE junto à amostra). Os valores em parênteses na tabela correspondem à massa de Pd/Mg (em µg).

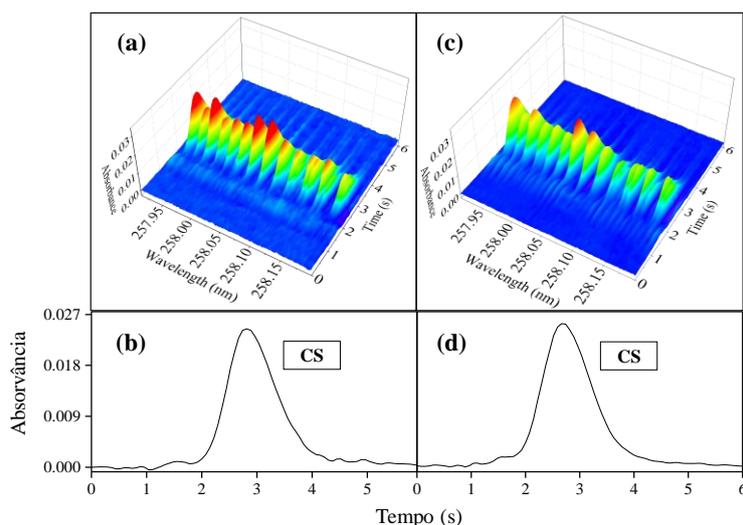
Replicata	Condição Experimental		Absorvância Integrada (s)
	CMP	CMM	
1	0 (20/12)	0 (500/300)	0,09785
	1 (40/24)	0 (500/300)	0,05257
	0,5 (30/18)	0,866 (1000/600)	0,08888
	-0,5 (10/6)	0,866 (1000/600)	0,07314
	-1 (0/0)	0 (500/300)	0,04298
	-0,5 (10/6)	-0,866 (0/0)	0,03871
	0,5 (30/18)	-0,866 (0/0)	0,04300
2	0 (20/12)	0 (500/300)	0,10465
	1 (40/24)	0 (500/300)	0,05260
	0,5 (30/18)	0,866 (1000/600)	0,09134
	-0,5 (10/6)	0,866 (1000/600)	0,06673
	-1 (0/0)	0 (500/300)	0,03464
	-0,5 (10/6)	-0,866 (0/0)	0,04133
	0,5 (30/18)	-0,866 (0/0)	0,04740
3	0 (20/12)	0 (500/300)	0,09823
	1 (40/24)	0 (500/300)	0,05205
	0,5 (30/18)	0,866 (1000/600)	0,07077
	-0,5 (10/6)	0,866 (1000/600)	0,06592
	-1 (0/0)	0 (500/300)	0,04480
	-0,5 (10/6)	-0,866 (0/0)	0,03609
	0,5 (30/18)	-0,866 (0/0)	0,04520



**Figura A.6.** Gráfico de Pareto dos efeitos visando a otimização da quantidade de Pd/Mg para a estabilização do analito no papel-filtro até a etapa de medição no forno de grafite usando a matriz de Doehlert (Papel-filtro impregnado com a amostra G1 – procedimento B). Os valores de t próximos às barras foram calculados para 14 graus de liberdade

**Tabela A.3** Tabela de análise de variâncias (ANOVA) para a validação do modelo pela matriz Doehlert (p-valor < 0,05, efeitos significativos)

Fonte	Efeito	SQ	G.L.	QM	F	p-valor
Regressão	CMP (1L)	0,000501	1	0,000501	17,7305	0,001
	CMP (1Q)	0,005754	1	0,005754	203,7184	0,000
	CMM (2L)	0,003504	1	0,003504	124,0588	0,000
	CMM (2Q)	0,002746	1	0,002746	97,2255	0,000
	1L x 2L	0,000055	1	0,000055	1,9531	0,184
Residual	Falta de Ajuste	0,000050	1	0,000050	1,7567	0,206
	Erro Puro	0,000395	14	0,000028		
Total		0,010411	20			



**Figura A.7.** Supressão das interferências espectrais causadas pelas moléculas diatômicas MgF (a, b) e MgCl (c, d) sobre o sinal da molécula diatômica CS através do uso da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC). Avaliando o procedimento B (a, b), e o procedimento A (c, d) para a análise da amostra G1.

**Tabela A.4.** Determinação total de S (em mg kg<sup>-1</sup>) nos materiais de referência certificado por HR-CS GF MAS usando o método DMS (procedimento B). Os valores em parênteses correspondem ao valor de t calculado (t-crítico: 2,14)

	Materiais de Referência Certificado			
	SRM 2723a		SRM 2724b	
Solvente	Tolueno	Amostra G1*	Tolueno	Amostra G1*
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	11,0 ± 0,3 (0,86)	11,2 ± 0,4 (1,53)	437 ± 19 (1,18)	437 ± 25 (0,87)
Tiouréia	10,5 ± 0,4 (2,05)	10,7 ± 0,6 (0,73)	416 ± 27 (0,82)	416 ± 34 (0,66)
KSCN	10,7 ± 0,3 (1,21)	10,9 ± 0,5 (0,01)	424 ± 27 (0,18)	424 ± 35 (0,15)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,9 ± 0,3 (0,10)	11,1 ± 0,5 (1,00)	432 ± 20 (0,60)	433 ± 26 (0,57)
BeSO <sub>4</sub>	10,6 ± 0,4 (1,55)	10,8 ± 0,6 (0,38)	420 ± 22 (0,62)	420 ± 29 (0,50)
S (xileno)	11,0 ± 0,3 (0,60)	11,2 ± 0,5 (1,36)	436 ± 18 (1,12)	437 ± 24 (0,93)
Equiparação de matriz	10,9 ± 0,3 (0,21)	11,1 ± 0,4 (0,89)	431 ± 22 (0,46)	431 ± 28 (0,34)
Valor Certificado	10,9 ± 0,31		426,5 ± 5,7	

\*Quantidade de S presentes na amostra G1 foram subtraídos dos resultados

### 7.2.2. DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM ETANOL COMBUSTÍVEL VIA MOLÉCULAS CaCl E MgCl

**Tabela A.5.** Programa de aquecimento do forno de grafite para o recobrimento da plataforma com diferentes modificadores químicos permanentes para a determinação de cloreto via CaCl ou MgCl.

Etapa	Temperatura, °C			Rampa, °C/s			Permanência, s		
	Ru ou Rh	Ir	Zr	Ru ou Rh	Ir	Zr	Ru ou Rh	Ir	Zr
<b>Secagem I</b>	100	150	80	10	30	7	10	30	2
<b>Secagem II</b>	150	200	95	30	10	3	20	30	40
<b>Secagem III</b>	-	300	-	-	30	-	-	5	-
<b>Pirólise I</b>	250	300	350	30	0	50	20	5	20
<b>Pirólise II</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Vaporização</b>	1000	1000	1100	50	1000	300	10	10	15
<b>Limpeza</b>	2000	2000	2450	1000	100	1500	5	5	4

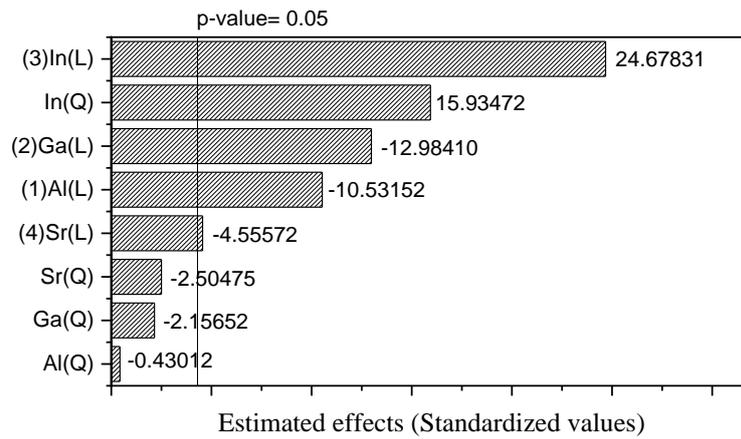
Ru ou Rh = 600 µg (15 x 40 µL – solução 1 g L<sup>-1</sup> Ru ou Rh)

Ir = 600 µg (15 x 40 µL – solução 1 g L<sup>-1</sup> Ir)

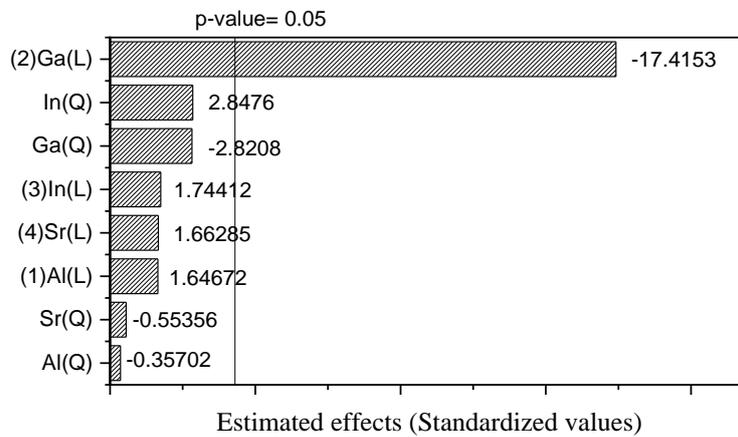
Zr = 600 µg (15 x 40 µL – solução 1 g L<sup>-1</sup> Zr)

**Tabela A.6.** Valores codificados das condições experimentais do planejamento Box-Behnken para o estudo multivariável de interferentes na determinação de cloreto via molécula CaCl e MgCl. Os valores entre parênteses na tabela correspondem a razão molar elemento:analito. Elementos avaliados: Al, Ga, In e Sr.

Ensaio	Condição Experimental				Absorvância Integrada Média, s	
	Al	Ga	In	Sr	via CaCl	via MgCl
1	0 (658)	0 (255)	0 (155)	0 (203)	0,53107	0,29951
2	-1 (0)	-1 (0)	0 (155)	0 (203)	0,71001	0,42892
3	0 (658)	-1 (0)	0 (155)	-1 (0)	0,75906	0,45409
4	0 (658)	0 (255)	0 (155)	0 (203)	0,55984	0,34235
5	0 (658)	-1 (0)	-1 (0)	0 (203)	0,23756	0,35444
6	0 (658)	1 (509)	0 (155)	-1 (0)	0,54198	0,25301
7	1 (1316)	0 (255)	0 (155)	1 (405)	0,44852	0,34160
8	0 (658)	0 (255)	0 (155)	0 (203)	0,57071	0,31078
9	0 (658)	0 (255)	-1 (0)	-1 (0)	0,30903	0,28023
10	1 (1316)	0 (255)	1 (309)	0 (203)	0,56171	0,33798
11	-1 (0)	1 (509)	0 (155)	0 (203)	0,61164	0,29418
12	0 (658)	1 (509)	1 (309)	0 (203)	0,46690	0,22097
13	0 (658)	0 (255)	1 (309)	1 (405)	0,52928	0,32331
14	1 (1316)	-1 (0)	0 (155)	0 (203)	0,58037	0,49432
15	0 (658)	0 (255)	-1 (0)	1 (405)	0,24960	0,30895
16	-1 (0)	0 (255)	-1 (0)	0 (203)	0,36645	0,31633
17	0 (658)	-1 (0)	0 (155)	1 (405)	0,77914	0,55729
18	0 (658)	-1 (0)	1 (309)	0 (203)	0,60191	0,41152
19	1 (1316)	0 (255)	0 (155)	-1 (0)	0,54069	0,33475
20	1 (1316)	0 (255)	-1 (0)	0 (203)	0,26115	0,29837
21	-1 (0)	0 (255)	1 (309)	0 (203)	0,65544	0,29924
22	-1 (0)	0 (255)	0 (155)	-1 (0)	0,60478	0,27072
23	0 (658)	0 (255)	1 (309)	-1 (0)	0,62584	0,28682
24	1 (1316)	1 (509)	0 (155)	0 (203)	0,38001	0,19234
25	-1 (0)	0 (255)	0 (155)	1 (405)	0,57148	0,26329
26	0 (658)	1 (509)	0 (155)	1 (405)	0,48007	0,21309
27	0 (658)	1 (509)	-1 (0)	0 (203)	0,26609	0,18737



**Figura A.8.** Gráfico de Pareto do estudo multivariado de potenciais interferentes na determinação de cloreto via molécula CaCl usando o planejamento de Box-Behnken. Os valores de t próximos às barras foram calculados para 2 graus de liberdade



**Figura A.9.** Gráfico de Pareto do estudo multivariado de potenciais interferentes na determinação de cloreto via molécula MgCl usando o planejamento de Box-Behnken. Os valores de t próximos às barras foram calculados para 2 graus de liberdade

**Tabela A.7.** Tabela de análise de variâncias (ANOVA) para a validação do modelo pelo planejamento Box-Behnken (p-valor < 0,05, efeitos significativos) no estudo de potenciais interferentes sobre a determinação de cloreto via CaCl (Intercepto: 0.48975 s).

Fonte	Efeito	Coefficientes	SQ	G.L.	QM	F	p-valor
Regressão	Al(1L)	-0,062278	0,046542	1	0,046542	110,91	0,009
	Al(1Q)	-0,001908	0,000078	1	0,000078	0,18	0,709
	Ga(2L)	-0,076781	0,070743	1	0,070743	168,59	0,006
	Ga(2Q)	-0,009564	0,001952	1	0,001952	4,65	0,164
	In(3L)	0,145934	0,255560	1	0,255560	609,02	0,002
	In(3Q)	0,070672	0,106550	1	0,106550	253,92	0,004
	Sr(4L)	-0,026940	0,008709	1	0,008709	20,75	0,045
	Sr(4Q)	-0,011109	0,002633	1	0,002633	6,27	0,129
Residual	Falta de Ajuste		0,000050	1	0,000050	1,76	0,206
	Erro Puro		0,000395	14	0,000028		
Total			0,010411	20			

**Tabela A.8.** Tabela de análise de variâncias (ANOVA) para a validação do modelo pelo planejamento Box-Behnken (p-valor < 0,05, efeitos significativos) no estudo de potenciais interferentes sobre a determinação de cloreto via MgCl (Intercepto: 0,32321 s).

Fonte	Efeito	Coefficientes	SQ	G.L.	QM	F	p-valor
Regressão	Al(1L)	0,010556	0,001337	1	0,001337	2,71	0,241
	Al(1Q)	-0,001716	0,000063	1	0,000063	0,12	0,755
	Ga(2L)	-0,111634	0,149546	1	0,149546	303,29	0,003
	Ga(2Q)	-0,013561	0,003923	1	0,003923	7,96	0,106
	In(3L)	0,011180	0,001500	1	0,001500	3,04	0,223
	In(3Q)	0,013690	0,003998	1	0,003998	8,11	0,104
	Sr(4L)	0,010659	0,001363	1	0,001363	2,76	0,238
	Sr(4Q)	-0,002661	0,000151	1	0,000151	0,31	0,636
Residual	Falta de Ajuste		0,030873	16	0,001930	3,91	0,222
	Erro Puro		0,000986	2	0,000493		
Total			0,197713	26			

**Tabela A.9.** Valores de concentração de cloreto (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) encontrados (via  $\text{CaCl}$ ) nas amostras de etanol combustível fortificadas para o teste de recuperação em 4 níveis. Calibração pelo método das adições múltiplas de analito. Fonte de cloreto: Solução etanólica de  $\text{LiCl}$ . Resultados expressos como média  $\pm$  desvio-padrão.

Adicionado	Amostras de etanol combustível					
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
0,0	1,7 $\pm$ 0,7	0,7 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,1
3,0	5,0 $\pm$ 0,6	3,4 $\pm$ 0,2	4,2 $\pm$ 0,4	3,9 $\pm$ 0,5	3,4 $\pm$ 0,4	4,4 $\pm$ 1,1
6,0	7,1 $\pm$ 0,8	5,9 $\pm$ 0,3	6,9 $\pm$ 0,6	6,7 $\pm$ 0,4	6,4 $\pm$ 0,1	6,6 $\pm$ 1,2
9,0	9,9 $\pm$ 0,9	8,6 $\pm$ 0,3	9,1 $\pm$ 1,4	9,5 $\pm$ 0,2	9,6 $\pm$ 0,4	9,4 $\pm$ 0,7
12,0	11,6 $\pm$ 1,9	10,7 $\pm$ 0,2	12,9 $\pm$ 0,8	12,1 $\pm$ 1,8	12,1 $\pm$ 1,0	10,9 $\pm$ 0,6

**Tabela A.10.** Valores de concentração de cloreto (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) encontrados (via  $\text{MgCl}$ ) nas amostras de etanol combustível fortificadas para o teste de recuperação em 4 níveis. Calibração pelo método das adições múltiplas de analito. Fonte de cloreto: Solução-padrão etanólica de  $\text{LiCl}$ . Resultados expressos como média  $\pm$  desvio-padrão.

Adicionado	Amostras de etanol combustível					
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
0,0	2,0 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,1	0,8 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,3
2,0	4,1 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,3	3,4 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,2	2,8 $\pm$ 0,4	3,3 $\pm$ 0,2
4,0	6,4 $\pm$ 0,9	5,3 $\pm$ 0,3	5,8 $\pm$ 0,3	5,5 $\pm$ 0,3	5,1 $\pm$ 0,4	5,2 $\pm$ 0,2
6,0	9,1 $\pm$ 0,9	7,2 $\pm$ 1,0	7,3 $\pm$ 1,2	8,3 $\pm$ 1,1	7,8 $\pm$ 0,7	7,8 $\pm$ 0,8
8,0	11,3 $\pm$ 0,8	9,5 $\pm$ 0,4	9,2 $\pm$ 0,5	10,2 $\pm$ 0,9	8,7 $\pm$ 0,1	10,6 $\pm$ 1,1