

Tese de Doutorado

Determinação de mercúrio total por CV AFS e enxofre via molécula de CS por HR-CS MAS em amostras de coque verde de petróleo: uma abordagem metrológica

Adriana Simane Camera

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química

Adriana Simone Camera

Determinação de mercúrio total por CV AFS e enxofre via molécula de CS por HR-CS MAS em amostras de coque verde de petróleo: uma abordagem metrológica

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, do Centro de Ciências Física e Matemática da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Química

Florianópolis
2015

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

Camera, Adriana Simone
Determinação de mercúrio total por CV AFS e enxofre via
molécula de CS por HR-CS MAS em amostras de coque verde de
petróleo: uma abordagem metrológica / Adriana Simone Camera
; Orientadora, Vera Lucia A. Frescura Bascuñan -
Florianópolis, SC, 2015.
190 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas. Programa
de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Coque verde de petróleo. 3. Borra e lodo
oleosos. 4. Mercúrio e enxofre. 5. Validação de métodos. I.
, Vera Lucia A. Frescura Bascuñan. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

Adriana Simane Camera


DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL POR CV AFS E ENXOFRE VIA MOLÉCULA DE CS POR HR-CS MAS EM AMOSTRAS DE COQUE VERDE DE PETRÓLEO: UMA ABORDAGEM METROLÓGICA

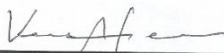
Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina


Florianópolis, 02 de setembro de 2015.

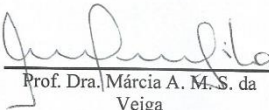

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

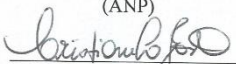
BANCA EXAMINADORA

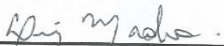

Prof. Dr. Fernando J. S. de Oliveira
(Universidade Petrobrás)


Prof. Dra. Vera L. A. Frescura Bascuñan
Orientadora


Dr. Waldemar de Oliveira Pacheco Filho
(ANP)


Prof. Dra. Márcia A. M. S. da Veiga
(FFCLRP-USP)


Prof. Dra. Cristiane Luisa Jost
(DQ-UFSC)


Prof. Dr. Luiz A. dos S. Madureira
(DQ-UFSC)

Dedico ao meu filho Eduardo, razão de tudo e à minha orientadora Vera pela sua confiança.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades, permitindo que chegasse até aqui.

Ao meu filho Eduardo que mesmo ausente, esteve tão presente em meu coração e pensamentos, me inspirando e dando forças para continuar.

À minha orientadora e amiga Vera pelo suporte, incentivo, dedicação, zelo, confiança e carinho.

Aos meus pais, Modesto e Inês, pelo incentivo e apoio incondicional.

À minha irmã Gabriela por sua admiração, amizade e carinho.

Ao Gustavo, pela compreensão, apoio e companheirismo.

À esta Universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram essa etapa importante em minha vida.

Aos amigos presentes do laboratório e aos que já seguiram seu caminho, os quais se tornaram minha segunda família.

Aos meus amigos distantes que sempre torceram por mim.

À Graziela, Juliano, Tarcísio e Daiane pela amizade extra laboratório e poder sempre contar com eles.

À Jessee e professora Tatiane pelo suporte científico.

Ao colega Waldemar Pacheco de Oliveira Filho pela ajuda na parte metrológica e pelo apoio incondicional.

Aos respeitáveis e excepcionais membros da banca pelo conhecimento compartilhado.

Ao CNPq, Petrobrás e INCT pelo suporte financeiro.

E a todos que de maneira direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho desenvolveu e validou dois métodos analíticos: um para a determinação de mercúrio (Hg) total e outro para enxofre (S), ambos em amostras de coque verde. O Hg também foi determinado na borra oleosa devido a sua adição ao coque verde. Para a determinação de Hg total, as amostras de coque verde foram maceradas e trituradas. Frente a complexidade da matriz, sete diferentes procedimentos de preparos foram avaliados empregando material de referência certificado (CRM) BCR 181 ($0,138 \pm 0,011 \mu\text{g g}^{-1}$): cinco digestões assistidas por micro-ondas, variando-se o meio reacional, e duas extrações: a temperatura ambiente e a $85 \text{ }^\circ\text{C}$. O melhor resultado foi de $0,134 \pm 0,036 \mu\text{g g}^{-1}$ obtido pela digestão assistida por micro-ondas (4 mL HNO_3 , 1 mL HCl e 0,5 mL HF) e este procedimento então foi empregado para o preparo das amostras de coque verde e CRM, que posteriormente foram utilizadas para a otimização dos reagentes (HCl 3% v/v, SnCl_2 3% m/v e KMnO_4 0,04% m/v). Com o preparo definido e melhores condições obtidas para os reagentes, determinou-se a concentração de Hg total por CV AFS. Apenas cinco amostras apresentaram concentrações entre 0,110 a $0,201 \mu\text{g g}^{-1}$ e outras cinco amostras ficaram abaixo do LD. O preparo de amostra adotado para a borra foi o método EPA 3052 para posterior determinação de Hg total. Duas técnicas foram empregadas: CV AFS e CV AAS. A faixa de concentração de Hg total foi de 42,5 a $376,6 \mu\text{g g}^{-1}$ e, das nove amostras analisadas, quatro obtiveram resultados concordantes pelas duas técnicas. Para a determinação de S via molécula de CS, foi empregada a técnica de HR-CS MAS, utilizando a linha do tálio, que corresponde a um comprimento de onda 258,033 nm. As amostras foram primeiramente maceradas e trituradas e posteriormente preparadas na forma de suspensão. O estudo da concentração ácida mostrou que não é necessário a adição de HNO_3 , porém o uso de Triton X-100 (0,05% v/v) foi importante para estabilizar a suspensão. Foi necessário recobrir a plataforma do forno de grafite com tungstênio ($1\text{g L}^{-1}\text{W}$) e o modificador KOH 1% m/v usado em solução. A programação de temperaturas foi otimizado para: sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia, NIST 2718 e amostra (T_p : $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, T_v : $2600 \text{ }^\circ\text{C}$), assim como curvas de calibração aquosas foram construídas para os três compostos, com ácido e sem. A tioureia sem adição de HNO_3 foi escolhida para a construção da curva de calibração e posterior quantificação. As amostras de coque verde apresentaram S na concentração de 6,2 à $9,4 \text{ mg g}^{-1}$. Os parâmetros de validação examinados, seguindo critérios internacionais para ambos os

métodos, foram: exatidão, precisão, linearidade, limite de detecção e quantificação, sensibilidade, seletividade, robustez (apenas para o enxofre), faixa de trabalho e incerteza de medição. Após avaliação para o uso dos LDs e LQs, o emprego de MMQO foi recomendado para o Hg e MMQP para o S. Para ambos os métodos desenvolvidos, a validação comprovou que os métodos propostos são satisfatórios e adequados.

Palavras-chave: Coque verde de petróleo. Mercúrio total. Enxofre. Validação de método.

ABSTRACT

This work developed and validated of two analytical methods: one for determination of total mercury and another for sulfur, both in green coke samples. The Hg was also determined in oily sludge due to its addition to the green coke. For the determination of total Hg, the green coke samples were macerated and mashed. Faced the complexity of the sample matrix, seven different preparation procedures were evaluated using certified reference material BCR 181 ($0.138 \pm 0.011 \mu\text{g g}^{-1}$): five digestions assisted by microwave, varying the reaction medium, and two extractions: a room temperature and the other at 85°C . The best result was $0.134 \pm 0.036 \mu\text{g g}^{-1}$ obtained by the digestion assisted by microwave (4 ml HNO_3 , 1 ml HCl and 0.5 mL HF) and adopted to prepare the green coke sample and CRM, which were later used for the optimization of reagents (HCl 3 % v/v, SnCl_2 3% m/v and KMnO_4 0.04 % m/v). With the defined preparation and better conditions for reagents obtained, it was determined by Hg concentrations CV AFS. Only five samples had concentrations of from 0.110 to 0.201 g^{-1} g and five samples were below the LD. The sample preparation adopted for the sludge was the EPA 3052 method for subsequent determination of total mercury concentration. Two techniques were employed: CV AFS and CV AAS. The range of total Hg concentration was 376.6 g of the 42.5 g^{-1} , and, the nine samples, four concordant results obtained by the two techniques. For determination of sulfur via the CS molecule, was technique employed CS-HR MAS, using the line of thallium, which corresponds to a wavelength of 258.033 nm. The samples were first crushed and then macerated and prepared in suspension form. The study showed that the concentration of acid is not necessary to add HNO_3 , but the use of Triton X-100 (0.05 % v/v) was important to stabilize the suspension. It was necessary to coat the graphite furnace platform with tungsten ($\text{W } 1 \text{ g L}^{-1}$) and KOH modifier 1 % w/v in solution used. A temperature program optimized for ammonium sulfate, chloride L-cysteine, thiourea, NIST 2718 e sample ($T_p: 1100^\circ\text{C}$, $T_v: 2600^\circ\text{C}$), as well as aqueous calibration curves were constructed for the three compounds, with and without acid. The thiourea without the addition of HNO_3 was chosen for the construction of calibration and quantification curve. The green coke samples had S at a concentration of 6.2 to 9.4 mg g^{-1} . The validation parameters examined, following international criteria for both methods were: accuracy, precision, linearity, detection limit and quantification limit, sensitivity, selectivity, robustness (only sulfur), linear range and measurement uncertainty. After

evaluation to the use of LDs and LQs, the use of MMQO recommended for Hg and MMQP for S. For both developed methods, validation parameters showed that the proposed methods are satisfactory and adequate.

Keywords: Green coke petroleum. Total mercury. Sulfur. Validation method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de refino do petróleo.....	22
Figura 2 - Imagem do coque verde.....	23
Figura 3 - Esquema ilustrativo e simplificado de: a) espectrômetro de absorção atômica e b) espectrometria de fluorescência atômica.	34
Figura 4 - Exemplo de (a) curva de pirólise e (b) de atomização obtidas por GF AAS.	39
Figura 5 - Arranjo esquemático de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [96].....	42
Figura 6 – Sistema ótico da Mercur Duo. 1: lâmpada de Hg de baixa pressão; 2: lentes de quartzo biconvexa; 3: célula de quartzo; 4: lentes de quartzo biconvexa; 5: detector PMT.	47
Figura 7 – Esquema operacional do sistema Mercur Duo. AS: amostrador automático; P1: bomba para conduzir a amostra; V2: grupo de válvulas 2; BS: sensor para bolhas; ST: secador tubular; P4: bomba reagente; R: reator PEEK; S: separador gás-líquido; V4: grupo de válvulas 4; G1: coletor de ouro 1 (Au-Pt); G2 coletor de ouro 2 (Au-Pt); Ar: cilindro de gás argônio; GB: caixa de gás; K: célula de quartzo.....	48
Figura 8 – Procedimentos e meios reacionais usados para o material certificado BCR 181.....	56
Figura 9 – Modelo genérico e simplificado do diagrama de Ishikawa empregado na estimativa de incerteza da determinação de Hg total e S em amostra de coque verde.	65
Figura 10 – Efeito da concentração de HCl (% v/v) no sinal de intensidade de fluorescência integrada de Hg total por CV AFS (-■- Solução de padrão aquoso monoelementar (0,1 µg L ⁻¹ Hg); -●- coque verde digerido (+ 0,1 µg L ⁻¹ Hg); -▲- BCR 181 digerido).....	70
Figura 11 – Efeito da concentração de SnCl ₂ (% m/v) no sinal de intensidade de fluorescência integrada de Hg total por CV AFS (-■- Solução de padrão aquoso monoelementar (0,1 µg L ⁻¹ Hg); -●- coque verde digerido (+ 0,1 µg L ⁻¹ Hg); -▲- BCR 181 digerido).....	71
Figura 12 – Efeito da concentração de KMnO ₄ (% m/v) no sinal de intensidade de fluorescência integrada de Hg total por CV AFS (-■- Solução de padrão aquoso monoelementar (0,1 µg L ⁻¹ Hg); -●- coque verde digerido (+ 0,1 µg L ⁻¹ Hg); -▲- BCR 181 digerido).....	72

Figura 13 – Método do cruzamento das curvas de previsão e analítica para a obtenção dos LD e LQ para o padrão aquoso monoelementar de Hg. LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior, obtidas pelo MMQO.	84
Figura 14 – Utilização do método do cruzamento das curvas de previsão e analítica para a obtenção do LD e LQ para o padrão aquoso monoelementar de Hg. LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior, obtidas pelo MMQO.	86
Figura 15 – Regressão de quarto grau para obtenção da previsão do desvio padrão instrumental da amostra	87
Figura 16 – Diagrama de Ishikawa para a metodologia proposta para o Hg total. LEGENDA: C : resultado da concentração de Hg total determinada na amostra, em ng g^{-1} ; D : Repetibilidade; M : incerteza da solução padrão estoque monoelementar de Hg; m_{am} : massa de amostra, engloba resolução, calibração e deriva da balança; P : Combinação dos padrões de calibração; S1 a S5 : Padrões de calibração de 1 a 5; SS1 : Incerteza da concentração da solução estoque 1; SS2 : Incerteza da concentração da solução estoque 2; V_{F1} : volume de diluição da amostra, engloba enchimento; V_{F2} : enchimento do tubo Falcon usando para preparar os padrões; V_p : Volume medido na micropipeta e engloba resolução, calibração, deriva e repetibilidade de micropipeta; V_{pip} : Incerteza do volume da micropipeta quando usado para medir a alíquota da amostra a ser diluída e engloba resolução, calibração, deriva e repetibilidade; V_T : incerteza do volume final da solução (tubo Falcon de 50 mL); V₁ : Incerteza do volume das soluções (tubo Falcon de 15 mL); W : Regressão linear que fornece a concentração de Hg total em ng L^{-1}	90
Figura 17 – Relação entre a concentração final de Hg total determinada em cinco amostras de coque verde e BCR 181 com a incerteza final obtida para cada amostra.....	109
Figura 18 - Avaliação da estabilidade da suspensão empregando o material certificado (NIST 2718), com e sem agitação.....	112
Figura 19 – Estudo das curvas de pirólise e vaporização para o material certificado NIST 2718 ($m = 10 \text{ mg}$; $V = 25 \text{ mL}$) na obtenção da molécula de CS, em meio 3% v/v HNO_3 e Triton X-100 com e sem recobrimento na plataforma de grafite e modificador em solução.	114
Figura 20 – Estudo das curvas de pirólise e vaporização para o coque verde (36 mg em 0,01 L), em meio 3% v/v HNO_3 e Triton X-100, com plataforma de grafite recoberta com W e modificador KOH em solução.	116

Figura 21 – Estudo do efeito da concentração de HNO_3 nas soluções de sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia, com concentração de 15 mg L^{-1} cada, na obtenção do sinal de absorvância integrada para a molécula de CS.	118
Figura 22 – Fórmula estrutural: a) Sulfato de amônio; b) cloreto de L-cisteína monohidratada; c) tioureia.	119
Figura 23 – Construção das curvas de pirólise e vaporização para as soluções aquosas de sulfato de amônio; cloreto de L-cisteína; tioureia (todas 15 mg L^{-1} de S) e suspensão do material certificado ($m = 10 \text{ mg}$, $V = 25 \text{ mL}$), com Triton X-100, sem HNO_3 . Plataforma de grafite recoberta com W e modificador KOH em solução.	120
Figura 24 – Espectro 3D da molécula de CS obtidos para as soluções de: a) sulfato de amônio (15 mg L^{-1}); b) cloreto de L-cisteína (15 mg L^{-1}); c) tioureia (15 mg L^{-1}); d) suspensão do material certificado ($m = 10 \text{ mg}$, $V = 25 \text{ mL}$). Tp: $1000 \text{ }^\circ \text{C}$; T _{vap} : $2600 \text{ }^\circ \text{C}$. TI = $258,03 \text{ nm}$ ABSORVÂNCIA INTEGRADA,S.....	121
Figura 25 – Utilização do método do cruzamento das curvas de previsão e analítica por MMQO para a obtenção dos LD e LQ usando a tioureia sem HNO_3 . LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior.....	132
Figura 26 – Regressão polinomial de quarto grau para obtenção da previsão do desvio padrão da amostra.....	133
Figura 27 – Utilização do método do cruzamento das curvas de previsão e analítica por MMQP para a obtenção dos LD e LQ usando a tioureia sem HNO_3 . LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior.....	134
Figura 28 – Gráfico 3D: a) coque verde; b) branco da curva analítica.	136
Figura 29 – Diagrama de Ishikawa para a metodologia proposta. LEGENDA. C : resultado da concentração de S via molécula de CS determinada na amostra, em mg g^{-1} ; m_{am} : massa de amostra, engloba resolução, calibração e deriva da balança; V_{FI} : incerteza do volume de diluição da amostra, engloba enchimento; D : Repetibilidade; S1 a S5 : Padrões de calibração de 1 a 5; F : incerteza da heterogeneidade da suspensão; m_c : massa dos compostos usada para o preparo da solução estoque; SS1 : Concentração da solução estoque; V_p : Volume da micropipeta, engloba resolução, calibração, deriva e repetibilidade; V_t : Incerteza do volume do tubo Falcon usado para preparo das soluções de calibração (15 mL); V_T : incerteza do volume do tubo Falcon usado para	

o preparo da solução estoque (50 mL); P : Combinação das soluções de calibração; p : pureza dos compostos; w : Regressão linear.....	140
Figura 30 – Relação entre a concentração final de S determinada em dez amostras de coque verde e NIST 2718 com a incerteza final obtida para cada amostra.....	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de Hg e seus respectivos limites de detecção [41].	28
Tabela 2 – Condições de operação do sistema CV AFS.	49
Tabela 3 - Programa de temperatura utilizado para a deposição térmica do modificador tungstênio (W) sobre a plataforma do forno de grafite para a análise de coque verde por suspensão*.	51
Tabela 4 - Programa de temperatura de forno de grafite para padrões externos aquosos e suspensão de material certificado e coque verde usando plataforma recoberta com W para a determinação de S via CS; vazão do gás argônio 2,0 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa da vaporização.	51
Tabela 5 - Programa de temperatura usado para o procedimento de digestão assistida por micro-ondas para as amostras de coque verde e borra na determinação de Hg total por CV AFS.	57
Tabela 6 – Protocolo de validação para o Hg total.....	67
Tabela 7 – Protocolo de validação para o S via molécula de CS.	68
Tabela 8 – Parâmetros de mérito para as curvas de calibração por padrão aquoso e adição de analito utilizando coque verde e material certificado BCR 181, pela técnica CV AFS.	73
Tabela 9 – Valores encontrados experimentalmente para o material certificado BCR 181. O meio reacional de cada procedimento se encontra na Figura 8 (valor certificado: 0,138 ± 0,011 µg g ⁻¹)*	75
Tabela 10 – Valores encontrados experimentalmente com suas respectivas incertezas finais para dez amostras de coque verde aplicando a digestão empregando a técnica de CV AFS.	76
Tabela 11 – Valores encontrados experimentalmente para Hg total em nove amostras de borra oleosa com seus respectivos RSDs, empregando o preparo do método da EPA 3052, através de duas técnicas analíticas.	77
Tabela 12 – Resultados da validação para o Hg total determinado por CV AFS	79
Tabela 13 - Comparação da linearidade, LD e LQ utilizando diferentes métodos de regressão linear.	88
Tabela 14 - Comparação da incerteza da regressão linear e incerteza final para a BCR 181 utilizando diferentes métodos de regressão linear. ...	105
Tabela 15 – Ensaio de repetibilidade para o BCR 181	106

Tabela 16 – Concentrações de Hg total encontrada experimentalmente com suas respectivas incertezas finais em amostras de coque verde e BCR 181* empregando suspensão pela técnica CV AFS.....	108
Tabela 17 – Valores obtidos experimentalmente para o material certificado NIST 2718 através das curvas de calibração com padrão aquoso, com e sem HNO ₃ . Temperatura de pirólise e vaporização: 1000 °C e 2600 °C, respectivamente. Valor certificado para o NIST 2718: 47,03 ± 0,079 mg g ⁻¹	125
Tabela 18 - Resultados da validação para o S via molécula CS (* sulfato de amônio; ** cloreto de L-cisteína; *** tiourea)	127
Tabela 19 - Comparação da linearidade, LD e LQ utilizando diferentes métodos de regressão linear para a tiourea sem HNO ₃	135
Tabela 20 – Ensaio de repetibilidade para a NIST 2718* aplicando a tiourea sem HNO ₃	154
Tabela 21 – Concentrações de S via molécula de CS encontrada experimentalmente com suas respectivas incertezas finais em amostras de coque verde e NIST 2718* empregando suspensão pela técnica HR-CS MAS.....	157

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT-NBR – Associação Brasileira de Normas e Técnicas – Norma Brasileira
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
BCR – *Community Bureau of Reference*
CLC – curvas limite de confiança
CLP – curvas limite de previsão
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM – *Certified Reference Material*
CV AAS – *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*
CV AFS – *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry*
EPA – *Environmental Protection Agency*
FBR – *Fast Baseline Return*
FP – *Full Power*
GF AAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
HR-CS AAS – *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*
HR-CS MAS – *High Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry*
IBC – *Internal Background Correction*
ICP OES – *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO/IEC – *International Organization for Standardization/ International Electrotechnical Commission*
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LD – limite de detecção
LPI – limite de previsão inferior
LPS – limite de previsão superior
LQ – limite de quantificação
MeHg – metil mercúrio
MMQO – método dos mínimos quadrados ordinários
MMQP – método dos mínimos quadrados ponderados
NIST – *National Institute of Standards and Technology*
PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
SARM – *South African Reference Materials*
WDXRF – *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 COQUE VERDE DE PETRÓLEO	22
2.2 BORRAS E LODOS OLEOSOS	26
2.3 MERCÚRIO	27
2.4 ENXOFRE	31
2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS	33
2.5.1 Espectrometria de fluorescência atômica (AFS)	33
2.5.1.1 <i>Geração química de vapor frio</i>	36
2.5.2 Espectrometria de absorção atômica (AAS)	37
2.5.2.1 <i>Aspectos gerais</i>	37
2.5.2.2. <i>Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)</i>	38
2.5.2.3. <i>Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)</i>	41
2.5.2.4. <i>Espectrometria de absorção molecular (MAS)</i>	43
3 OBJETIVOS	45
3.1 OBJETIVO GERAL	45
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	47
4.1.1 Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CV AFS)	47
4.1.2 Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS)	49
4.1.3 Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite como atomizador (HR-CS GFMAS)	50
4.1.4 Outros equipamentos e acessórios	52
4.2 REAGENTES, PADRÕES E AMOSTRAS	53
4.2.1 Para a determinação de Hg total	53
4.2.2 Para a determinação de S via CS	54
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	55
4.3.1 Hg total por CV AFS	55
4.3.2 S via molécula de CS por HR-CS MAS	58
4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	59
4.4.1 Validação	59
4.4.1.1 <i>Exatidão</i>	61

4.4.1.2 Precisão.....	62
4.4.1.3 Linearidade	62
4.4.1.4 Limite de detecção e quantificação	62
4.4.1.5 Sensibilidade	63
4.4.1.6 Seletividade	63
4.4.1.7 Faixa de trabalho (ou intervalo de aplicação).....	63
4.4.1.8 Robustez	64
4.4.1.9 Incerteza de medição.....	64
(Continuação Tabela 7) - Protocolo de validação para o S via molécula de CS.	69
PARTE I.....	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O Hg	70
5.1 OTIMIZAÇÕES DOS REAGENTES PARA A GERAÇÃO DO VAPOR DE Hg	70
5.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO..	73
5.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE COQUE VERDE E BORRA.....	73
5.4 EMPREGO DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS NAS AMOSTRAS	75
5.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	78
5.5.1 Exatidão	81
5.5.2 Precisão	81
5.5.3 Linearidade.....	81
5.5.4 Limite de detecção e quantificação	82
5.5.5 Sensibilidade	88
5.5.6 Incerteza de medição.....	89
5.6 APLICAÇÃO DO MÉTODO	108
PARTE II	111
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O ENXOFRE	111
6.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO FORNO DE GRAFITE .	111
6.2 AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE INTERFEREM NA ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO	111
6.3 OTIMIZAÇÕES NO HR-CS MAS.....	113
6.3.1 Estudo das curvas de pirólise e vaporização para o material certificado e coque verde	113
6.3.2 Curvas de pirólise e vaporização para o sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia	117
6.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	126
6.4.1 Exatidão	131
6.4.2 Precisão	131

6.4.3 Linearidade	131
6.4.4 Limite de detecção e quantificação	131
6.4.5 Sensibilidade	135
6.4.6 Seletividade	135
6.4.7 Faixa de trabalho	138
6.4.8 Robustez	138
6.4.9 Incerteza de medição	138
6.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO	156
7 CONCLUSÕES	160
7.1 PARTE I.....	160
7.2 PARTE II	162
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
ANEXO A - Equações	177
APÊNDICE A – Tabelas de repetibilidade	179
APÊNDICE B – Pirólise e vaporização dos compostos inorgânicos	181
APÊNDICE C – Pirólise e vaporização do dioctil	182
APÊNDICE D – Incerteza final para Tioureia com ácido	183
APÊNDICE E – Incerteza final para cloreto de L-cisteína com ácido	184
APÊNDICE F – Incerteza final para sulfato de amônio com ácido ...	185
APÊNDICE G – Incerteza final para cloreto de L-cisteína sem ácido	186
APÊNDICE H – Incerteza final para sulfato de amônio sem ácido ..	187
APÊNDICE I – Artigo publicado	188

1 INTRODUÇÃO

No panorama atual em que vivemos, busca-se alternativas que supram a demanda cada vez maior de energia. Nesse contexto, novos produtos como o coque verde são explorados e consumidos na indústria para este fim e, conseqüentemente, há a necessidade de se conhecer a sua composição química para que, eventualmente, elementos nocivos como o Hg e S sejam identificados [1]. O interesse em se reduzir ou tratar possíveis substâncias que causam malefícios à saúde humana e ao meio ambiente é de importância global.

A contaminação por elementos traço como o mercúrio (Hg) e alguns danos causados pelos não metais como o enxofre (S), recebem especial atenção no que diz respeito a essa questão, impulsionando o desenvolvimento de metodologias analíticas precisas e robustas, com preparos de amostras que sejam céleres e simples, os quais se tornam atrativos quando há a exigência de qualidade aliada à rapidez das análises. Concentrações de Hg e S encontram-se naturalmente no petróleo, causando também impacto negativo na indústria [2,3,4,5,6,7]

O crescente uso e investigação de campos à busca do petróleo tem aumentado e, conseqüentemente, há um aumento da produção do coque verde, que é obtido no refino. Nesse contexto, resíduos também são gerados, como, por exemplo, a borra oleosa, a qual é preciso se dar um descarte adequado [1].

Frente a persistência no meio ambiente e toxicidade do Hg [8] presente tanto no coque verde como na borra, é imprescindível uma técnica adequada para se conhecer a concentração de Hg e assim aplicar um tratamento adequado.

Na literatura há vários trabalhos com o coque verde e o emprego de diversas técnicas [9,10,11,12], porém, para a determinação de Hg total em coque verde, não há métodos conhecidos ou citados na ASTM [1] e, frente a isso, surgiu a necessidade de propor um novo método, onde um adequado preparo de amostra, aliado à técnica de espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio - CV AFS (do inglês, *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry*), demonstraram ser úteis, adequados e acessíveis [13].

Para a determinação de alguns elementos tendo como matriz o lodo, solo, sedimentos ou óleos, com matrizes orgânicas, sílicas e, neste caso, a borra oleosa, a norma da EPA (*Environmental Protection Agency*) 3052 [14], reporta as metodologias de preparo e análise a serem empregadas. Uma das técnicas recomendadas é a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio - CV AAS (do inglês, *Cold*

Vapour Atomic Absorption Spectrometry), a qual foi utilizada. CV AFS também foi empregada para a quantificação de Hg total na borra.

No que se refere ao S, a regulamentação de limites de emissão desse poluente é justificada em muitos países pelo fato do conjunto de substâncias que contem S serem precursores da chuva ácida, que pode trazer impacto adverso à produção de alimentos e também acelerar processos de deterioração de bens com valores intangíveis, como, por exemplo, monumentos de relevância histórica [15].

A quantidade de S presente no coque verde é um dos parâmetros que definem a sua qualidade, pureza e parte dos seus potenciais danos à saúde humana e ao meio ambiente [15], sendo que o S deve ser determinado antes da venda ou uso deste produto. Os métodos para a análise de S são indicados pela ASTM (D-1552, D-3177 e D-4239) [1].

A dificuldade no preparo das amostras e uma eventual indisponibilidade dos equipamentos a alguns laboratórios para os procedimentos analíticos indicados pela ASTM levam a inconvenientes que impossibilitam a análise, justificando assim a pesquisa de uma nova alternativa analítica versátil e eficaz para a quantificação de S nessa importante matriz.

Uma técnica relativamente nova, atrativa e promissora para a determinação de S, é a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua - HR-CS MAS (do inglês, *High Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry*), a qual vem sendo investigada com êxito em diferentes matrizes [16,17,18,19,20], onde o S é determinado via molécula de CS (monossulfeto de carbono) [21] e, que foi adotado nesta pesquisa para determinar S em coque verde.

Em relação a qualidade dos resultados emitidos, há uma série de exigências acerca dos resultados de ensaio quando se trata de validação do método. Tais exigências seguem como referências diretivas internacionais, baseadas em normas de qualidade para laboratórios de ensaio e calibração. Dentre essas diretivas, está a devida validação de métodos, a qual, ao ser proposta, deve cumprir etapas específicas para ser avaliada [22,23,24].

Enfim, diante da dificuldade em transformar a matriz do coque verde em uma solução que possibilita a análise, sem perder suas características, também o número limitado de técnicas para analisar o Hg total e S, além da preocupação com questões ambientais e comerciais e, consequentemente, à saúde humana, foram desenvolvidos e devidamente validados métodos para a quantificação de Hg total e S no coque verde, empregando as técnicas de CV AFS e HR-CS MAS, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COQUE VERDE DE PETRÓLEO

Ou coque verde, que será nominado dessa forma, é um resíduo carbonáceo sólido preto, obtido a partir da coluna de destilação do petróleo durante um processo de refino (Figura 1). É um combustível fóssil, com estrutura granular (Figura 2) e insolúvel em solventes orgânicos. Representa de 5% a 10% do petróleo total que entra na refinaria. Assemelha-se basicamente com o carvão, diferenciando-se na retirada dos compostos voláteis [25,26].

Figura 1 – Processo de refino do petróleo.

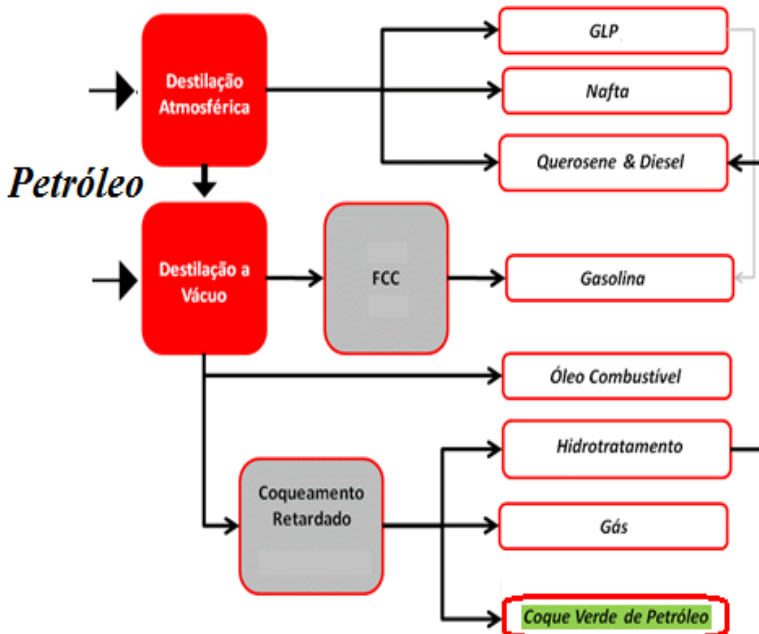


Figura 2 - Imagem do coque verde.



Fonte: própria

A caracterização do coque verde como combustível é em função da sua capacidade de liberação de energia térmica no processo de combustão e existe em quatro formas básicas [1,27]:

- *Coque verde*: é o primeiro produto obtido do processo semi-contínuo de craqueamento e tem uma quantidade de hidrocarbonetos bastante significativa, algo em torno de 15%, inclusive hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, conhecidos como PAHs. As refinarias brasileiras produzem dois tipos de coque verde, diferenciados por grau ânodo ou grau siderúrgico.

- *Coque calcinado*: é derivado do coque verde de grau ânodo e passa por um processo de aquecimento (temperatura acima de 1200 °C) em condições redutoras, onde os hidrocarbonetos são retirados. Sua aparência é em pó.

- *Coque fluído*: é obtido num processo contínuo de destilação utilizando o leito fluidizado, tem menos compostos voláteis que o coque verde e sua granulometria é menor que 6 mm.

- *Flexicoke*: também é obtido através de um processo contínuo em leito fluidizado (coluna), mas a maioria do coque é gaseificado, com objetivo de obter um gás de baixo poder calorífico na própria refinaria, tendo menos compostos voláteis que coque fluído e granulometria ainda menor.

Muitas refinarias produzem o coque verde via unidades de coqueamento retardado (UCR), que usam como matéria prima as correntes pesadas do refino, de mais baixo valor agregado - em geral, produzidas pelas unidades de destilação atmosférica e de destilação a vácuo. Nesse contexto, o coque verde surge como um combustível

eficiente e de menor custo para as indústrias metalúrgicas, de materiais cerâmicos e de produção de energia, sobretudo quando comparado aqueles obtidos das frações diesel [28].

Além disso, o coque verde é diferenciado pelo grau siderúrgico ou grau ânodo [28]. O primeiro é utilizado como combustível, como já mencionado. O segundo tipo, o de grau ânodo, é utilizado como matéria prima na fabricação de ânodos (eletrodos), depois de calcinado em uma faixa de temperatura entre 1300-1400 °C, contendo menos de 0,5% de voláteis, o qual serve para a indústria de alumínio. Também é utilizado na produção de produtos químicos, agregando maior valor econômico. O que define se o coque vai servir como combustível ou servir para outras utilizações mais rentáveis são as especificações que são regidas por regulamentos ambientais, não pelo comprador ou fornecedor do coque [26].

A composição do coque verde varia com a fonte de onde o óleo bruto é retirado. Em geral, a maior proporção são de hidrocarbonetos complexos de alto peso molecular (rico em carbono, pobres em hidrogênio) [26]. No caso do coque verde, que é o primeiro a ser obtido, na sua composição são encontrados carbono (84 - 97%); S (0,2 - 6%); matéria volátil (2 - 15%); hidrogênio (até 5%) (todos em porcentagem de massa) ferro (50 - 2000 mg kg⁻¹); vanádio (5 - 5000 mg kg⁻¹); boro (0,1 - 0,5 mg kg⁻¹) e níquel (10 - 3000 mg kg⁻¹) [25]. O Hg não foi citado na literatura como componente do coque, porém, no óleo cru, a variação da concentração de Hg encontra-se entre 0,001 a 12 mg kg⁻¹ dependendo das características geológicas do depósito, assim como idade e outros fatores [29].

Devido ao coque ter o carbono como o principal constituinte, este subproduto serve como fonte deste elemento. Em relação as cinzas do coque, estas podem conter compostos indesejáveis e processos de tratamento têm por finalidade eliminar essas impurezas, como, compostos de S e nitrogênio (N), que conferem às frações do petróleo propriedades indesejáveis como odor desagradável, acidez, formação de compostos poluentes, alteração de cor e efeitos danosos sobre os catalisadores usados em processos industriais [1,25,26].

No que diz respeito à saúde pública, altas concentrações de coque até mesmo do calcinado no ambiente, podem gerar resíduos desagradáveis depositando-se nos olhos, narinas e ouvidos causando irritação na pele ou nas membranas mucosas, originando doenças por inalação da poeira [30]. As implicações para a saúde humana podem variar em função da composição química e de suas propriedades físico

químicas, segundo apresentado pela *Environmental Protection Agency* – EPA [31].

Um sistema de classificação para o coque verde em relação a saúde humana é adotado, de acordo com a Norma ABNT-NBR 14725-2:2009 (versão corrigida 2:2010), onde é inserido no Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, na qual descreve que a classificação de perigo do produto é a toxicidade para certos órgãos-alvo específicos, quando em exposição repetida – Categoria 2. Pode provocar danos ao pulmão por exposição repetida ou prolongada, irritação ocular, causar irritação às vias aéreas com tosse, falta de ar e dermatite após exposição repetida ou prolongada [28].

As considerações sobre o destino final do coque verde e o método recomendado para tratamento e disposição segue legislações federais, estaduais e municipais, dentre Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 005/1993, Lei nº12.305, de 02 de agosto de 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos) [32].

Métodos são indicados pela ASTM para a amostra de coque verde como o ensaio ASTM D-5056, na qual amostra é calcinada e analisada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) para determinar metais como alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), níquel (Ni), sódio (Na), vanádio (V) e silício (Si) na amostra. No entanto, podem ocorrer interferências espectrais quando se utiliza diferentes comprimentos de onda dos recomendados para análise, ou quando do uso de lâmpadas de cátodo oco multielementares. Os métodos ASTM D-5600 e D-6357 são complementares ao método utilizando espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [1].

O método ASTM D-6376 que emprega a técnica de espectroscopia de raios X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF) fornece uma maneira rápida de medir elementos metálicos em coque e um guia para determinar a conformidade com as especificações de material. Uma vantagem deste método é que o teor de S também pode ser utilizado para avaliar a formação potencial de óxidos de enxofre. Este método de ensaio, além do S, determina especificamente Na, Al, Si, Ca, titânio (Ti), (V), manganês (Mn), Fe e Ni [1].

Em contraste com a análise elementar, a análise para estimar a quantidade de cinza mineral é a ASTM D-3174, matéria volátil ASTM D-3175, a porcentagem de água (humidade) ASTM D-3173. O carbono fixado na cinza é calculado e o resultado é a soma de cinza mineral (% em peso), matéria volátil (% em peso) e água (% em peso) subtraído 100. Para a determinação da composição física do coque pode ser empregado os métodos ASTM D-4072, ASTM D-4312 [1].

2.2 BORRAS E LODOS OLEOSOS

A indústria do petróleo e do gás natural gera muitos tipos de resíduos, em grande quantidade. De forma geral, considerando a presença de hidrocarbonetos, os resíduos são agrupados em duas categorias: os oleosos (contendo hidrocarbonetos) e os não-oleosos. Os resíduos oleosos são considerados, por sua vez, os mais críticos desse setor produtivo, por apresentarem risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre os resíduos oleosos, destacam-se as borras e os lodos oleosos e, pela quantidade gerada, presença de elementos químicos tóxicos e substâncias orgânicas tóxicas e/ou inflamáveis também estão presentes em grandes quantidades [1].

Em ambos casos, são multifásicos, compostos por diferentes emulsões entre água, óleo e sólidos. São gerados desde as etapas de produção, de transporte e de refino do petróleo e podem se apresentar como materiais nos estados líquido, semissólido ou sólido.

As borras oleosas são resultante da instabilidade do armazenamento e/ou da instabilidade térmica do petróleo e de seus produtos. Já os lodos oleosos são gerados unicamente nas etapas de tratamento dos efluentes industriais. Esse grupo de resíduos apresenta, como constituintes sólidos: materiais inorgânicos - oriundos das rochas de formação do petróleo - e materiais biológicos, ou seja, microrganismos empregados no tratamento dos efluentes. Porém, todos os resíduos devem ser descartados periodicamente e de forma ambientalmente adequada, de acordo com as legislações vigentes [1].

Muitos tratamentos e aplicações tem sido propostos para dar orientação quanto ao adequado manuseio desses resíduos, proteção dos trabalhadores, além de auxiliar na escolha do destino adequado e eficaz. Por isso, a caracterização completa, incluindo os potencialmente tóxicos, são imprescindíveis [33,34,35].

É importante conhecer o teor de água e dos sedimentos, para que se possa determinar com precisão o volume líquido de petróleo bruto em vendas, no qual incide tributação, intercâmbios e transferência de custódia. A borra precisa ser removida do óleo combustível para atender as especificações de venda e consumo [1].

A borra seca é definida como o material separado a partir da massa do petróleo por filtração e que é insolúvel em heptano. É obtida após o envelhecimento e pela adição de produtos químicos ou temperatura elevada [1].

A borra formada é geralmente atribuído à oxidação direta dos constituintes de hidrocarbonetos para produtos petrolíferos insolúveis. A

estabilidade da oxidação pode ser avaliada por vários testes, como: ASTM D-943, IP 114, IP 157, ASTM D-4310 [1].

Há também a borra ácida, que um resíduo gerado após o tratamento do petróleo com ácido sulfúrico para a remoção de impurezas, com característica viscosa, de cor preta, contendo o ácido utilizado e impurezas [1].

2.3 MERCÚRIO

O elemento químico Hg é um metal de transição e se encontra no grupo 12 da Tabela Periódica, número atômico 80 e massa molar $200,59 \text{ g mol}^{-1}$. Na natureza é encontrado sob a forma do minério cinábrio (HgS) [36] ou sulfeto de mercúrio (II) e ocorre em várias formas: metálico, inorgânico e orgânico [8].

O cinábrio, quando oxidado a sulfato de Hg (II), HgSO_4 , é altamente tóxico. A baixa pressão do Hg^0 torna-o muito perigoso, pois os átomos neutros atravessam facilmente as membranas. Mais perigosos ainda que o vapor de Hg são os organomercuriais, particularmente o metilmercúrio, CH_3Hg^+ , que é absorvido pelo intestino, o qual também atravessa as membranas e, uma vez dentro das células, se acumula [37].

De acordo com uma lista organizada bianualmente desde 1991 pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), o Hg ocupa a terceira posição entre as 275 substâncias mais perigosas para a saúde humana [8], estando atrás somente do arsênio (As) e chumbo (Pb), e os malefícios causados pelo Hg são severos.

Fontes antropogênicas também contribuem drasticamente para a emissão de Hg e afetam o seu ciclo natural [38]. Este elemento está naturalmente presente no petróleo bruto e gás natural, cuja concentração é altamente dependente da localização geológica [3,4].

O Hg é um problema global [37] e para satisfazer as regulamentações mundiais, inclusive no Brasil, as concentrações de interesse estão na faixa de partes por trilhões ou menores nas mais variadas matrizes, inclusive as do coque verde e borra oleosa. Porém, os métodos analíticos convencionais como a espectrometria de absorção atômica por chama, a emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado não podem atingir limites de detecção de partes por trilhão.

A presença de Hg no petróleo se deve exclusivamente a fatores geológicos da sua formação. Estudos têm demonstrado que, ao serem processadas correntes oleosas contendo Hg, esse elemento tende a ser transferido para correntes mais pesadas, como, por exemplo, o coque ou

para as borras e lodos oleosos, justificando, dessa forma, o desenvolvimento de métodos robustos e eficientes para a sua determinação nos resíduos citados e também no coque [39].

A Tabela 1 apresenta os métodos mais frequentes utilizados para a quantificação de Hg e seus respectivos limites de detecção. Cabe aqui ressaltar que os limites de detecção são fortemente dependentes de toda a marcha analítica, que inclui desde sua amostragem, armazenamento, preparo até a etapa final de quantificação [40,41].

Tabela 1 – Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de Hg e seus respectivos limites de detecção.

Método	Limite de Detecção Relatado
Método Colorimétrico	0,01-0,1 µg/g
Espectrometria de Absorção Atômica	
- Forno de grafite (GF AAS)	1 ng/g
- Vapor frio (CV AAS)	0,01 - 1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica	
- Vapor frio (CV AFS)	0,001 – 0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons	
- Instrumental (INAA)	1 – 10 ng/g
- Radioquímica (RNAA)	0,01 – 1 ng/g
Cromatografia Gasosa	
- Detector de Captura Eletrônica	0,01 -0,05 ng/g
- Detector de Emissão Atômica	~ 0,05 ng/g
- Espectrometria de Massa	0,1 ng/g
- CV AAS/ CV AFS	0,01 – 0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
- Detector de ultra-violeta	1 ng/mL
- CV AAS	0,5 ng/mL
- CV AFS	0,08 ng/mL
- Eletroquímico	0,1 – 1 ng/mL
Plasma Acoplado Indutivamente	
- Espectrometria de Massa (ICP MS)	0,01 ng/mL
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP OES)	2 ng/mL
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio-X	5 ng/g – 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos	0,1 - 1 µg/g
Analizador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

Fonte: [42]

Para a determinação de Hg total, os métodos que podem ser empregados são o colorimétrico, a espectrometria de absorção atômica

(forno ou vapor frio), espectrometria de fluorescência atômica e absorção atômica por ativação de nêutrons. A espectrometria de absorção atômica por ativação de nêutrons e a espectrometria de fluorescência atômica ainda podem ser utilizados para a especificação do Hg, no caso, o metilmercúrio (MeHg), além da cromatografia gasosa com captura de elétrons, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de absorção molecular [43].

O método colorimétrico é considerado o mais habitual para determinação de mercúrio e tem sido bastante utilizado devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez. Porém este método sofre interferência de diversos metais, como o cobre (Cu), que por acaso possa estar presente na matriz, exigindo várias etapas de separação [42,43].

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico e sensível para a determinação de Hg, no entanto, é morosa e tem alto custo [42].

O método de absorção atômica convencional utilizando chama é bastante simples e é baseado na absorção da radiação pelos átomos de Hg num comprimento de onda 253,65 nm, porém é pouco sensível e alguns interferentes espectrais como o cobalto (Co) podem comprometer o resultado analítico [42].

A CV AFS se tornou uma técnica atrativa na determinação de Hg por ter um limite de detecção de partes por trilhão além da amostra ser 100% introduzida.

Em relação às legislações ambientais aqui no Brasil, o Conama estabelece os limites máximos de Hg para pilhas e baterias, que são os principais produtos comercializados, além de termômetro e outras aplicações no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Em águas para o consumo doméstico, a saber, classes 1, 2 e 3 (vide Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005), o valor máximo estipulado para o Hg é 0,0002 mg L⁻¹ Hg (classe 1) e de 0,002 mg L⁻¹ Hg (classe 2 e 3) [44,45].

O método que contempla a determinação de Hg na água é o EPA 245.7 [46] e 1631 [47]. O Hg também é medido no gás natural pelos métodos ASTM D-6350 e D-5954, no carvão ASTM D-6414-14 [1]. O método para avaliar o Hg nas emissões atmosféricas segue a norma ou procedimento EPA Método 101 A, que diz respeito a amostragem para determinação de Hg em efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias [48]. Para determinar Hg em sedimentos e tecidos, o método EPA 7474 [49] é indicado, porém não contempla o coque verde.

Os métodos aplicáveis ao coque verde para alguns elementos traços são indicados pela ASTM, mas não determinam o Hg [1]. Além disso, a literatura reporta trabalhos desenvolvidos para a determinação de Hg total em variadas matrizes como, por exemplo, peixe, camarão, urina, entre outros, porém em matrizes como o coque verde trabalhos não foram encontrados em relação a validação de método, sendo um campo a ser investigado [50,51].

Em relação ao preparo de amostra para a determinação de Hg total em coque verde, os métodos reportados na literatura como a digestão, a qual tem sido amplamente utilizada e envolve a utilização de agentes oxidantes, tais como ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) além do uso do forno de micro-ondas [52]. Essas estratégias se tornam uma alternativa interessante, pois este meio reacional aliado a eficiência da radiação das ondas de micro-ondas, transformam a matriz deixando livres os analitos [9], permitindo extrair diversos metais, mesmo sem a dissolução total da amostra [53].

Além do desafio da técnica de CV AFS apenas permitir a introdução de amostras líquidas para se determinar Hg, é preciso ter cuidado durante o tratamento da amostra para evitar perdas desse analito, que é bastante volátil e instável, levando a alteração da sua concentração real na amostra, necessitando assim estabilizar o Hg [54,55].

Os mecanismos mais comuns de perda do Hg são por volatilização, pela redução dos compostos seguidos pela vaporização, pela adsorção do metal nas paredes do frasco, pela adsorção do metal na superfície de partículas presentes na solução e inclusão do Hg em complexos e metais formando amálgamas [55].

O uso combinado de HNO_3 e permanganato de potássio (KMnO_4) pode ser empregado para a extração e a estabilização do Hg em solução, respectivamente, porém, o permanganato pode formar dióxido de manganês (MnO_2) se exposto a luz por um grande período de tempo ou se estiver em excesso, além de produzir brancos elevados [55]. Este primeiro problema pode ser contornado, quando, logo após a agitação da solução, cloridrato de hidroxilamina (HONH_2Cl) é adicionado para reagir com o excesso de permanganato, evitando assim a formação de dióxido de manganês (MnO_2).

Além do HNO_3 , o HCl extrai o metal na amostra e o estabiliza. Agentes oxidantes como KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, evitam a redução à Hg elementar (Hg^0), impedindo sua volatilização [56,57]. Um agente redutor é necessário durante a análise, o qual o cloreto estânico (SnCl_2) pode ser empregado, reagindo com o vapor Hg dentro da célula

de reação, o reduzindo de Hg^{2+} para Hg^0 , possibilitando a sua detecção [49,57].

2.4 ENXOFRE

O elemento químico S é um ametal e se encontra no grupo 16 da Tabela Periódica, de número atômico 16 e massa molar $32,06 \text{ g mol}^{-1}$. Na natureza ocorre sob a forma de depósitos de elemento nativo, nos meteoritos, nos vulcões e nas fontes termais de galena, PbS , barita, BaSO_4 , e como sal de Epson, MgSO_4 . A forma sulfeto de hidrogênio (H_2S) ou gás sulfídrico ocorre no gás natural e sob a forma de compostos organossulfurados no petróleo [37].

A principal fonte antrópica de dióxido de enxofre, SO_2 , é a combustão de carvão, que pode conter de 1 a 9% de S dependendo da área geográfica que é extraído. No petróleo cru, o S está em menor quantidade, mas é reduzido para níveis de 50 ppm em produtos como a gasolina [15].

Na produção e no refino do petróleo e no processamento do gás natural, a indústria do petróleo e gás emite diretamente no ar SO_2 ou indiretamente H_2S . Quantidades importantes de H_2S obtidas de sua remoção do petróleo e do gás natural são com frequência convertidas em S elementar sólido. É muito importante remover H_2S dos gases antes de sua dispersão no ar, pois trata-se de uma substância altamente venenosa, mais do que o próprio SO_2 [37].

Vários outros gases de forte odor contendo S em estado altamente reduzido são emitidos como poluentes atmosféricos nos processos petroquímicos; entre esses, estão hidrogenossulfeto metil, ou ainda metil mercaptano ou simplesmente metanotiol (CH_3SH), sulfeto dimetil ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) e dissulfeto dimetil (CH_3SSCH_3), além do H_2S gasoso. Essas substâncias são, em sua grande maioria removidas antes que o petróleo seja vendido para uso [15].

Tipicamente, o teor de S (exceto o H_2S) das frações de petróleo aumenta com o ponto de ebulição, assim a fração de diesel e as frações que irão compor o coque verde são as mais concentradas desse elemento. As considerações econômicas e ambientais relacionadas com o controle das emissões de SO_x impulsionam o emprego de unidades de remoção de enxofre (unidades de hidrodessulfurização) das frações diesel durante o refino do petróleo. No entanto, esse processo industrial não pode ser aplicado ao coque verde devido ao seu estado físico, logo é de se esperar teores mais elevados de S nesse tipo de combustível sólido [1].

Considerando as fontes naturais e antropogênicas, os limites ambientais aceitáveis são regidos pela CONAMA, RESOLUÇÃO/CONAMA/ N° 008 de 06 de dezembro de 1990, Art. 2, onde:

“Ficam definidos os limites máximos de emissão para particular totais e dióxido de S (SO_2), expressos em peso de poluente por poder calorífico superior do combustível e densidade colorimétrica consoante a classificação de usos pretendidos pelo PRONAR (Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar, Conama, 1990).”

Os métodos analíticos para se avaliar o S seguem a norma ou procedimento ABNT NBR 9546: 1986, MF 605 (amostragem para determinação de SO_2 no ar); EPA Método 16 A (amostragem para determinação de S total reduzido (TRS) em efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias); EPA Método 6 e ABNT NBR 12019:1990 - MB 3355 (determinação de SO_2 em efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias); EPA Método 6:2000, ABNT NBR 12021:1990 e CETESB L9. 228:1992 (para determinação de SO_2 , trióxido de S (SO_3) e névoas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de fontes estacionárias advindas de emissões atmosféricas) [48].

No coque verde, os métodos aplicáveis para a determinação de S, os quais são usados antes da venda ou uso, são indicados pela ASTM (D-1552, D-3177 D-4239, D 6349-09 e D-6376) utilizando as técnicas de WDXRF, sistemas de detecção com iodo ou infravermelho e ICP OES [1].

Métodos normalizados para o S ainda são poucos [58,59,60,61], necessitando desse modo, o desenvolvimento de um método validado para a determinação de S em coque verde.

No que diz respeito ao preparo dessa amostra quando se deseja determinar S, a análise direta de sólidos, seja na forma de suspensão ou amostragem direta, é uma atraente proposta. Este preparo de amostra pode ser empregado utilizando diversos métodos analíticos [62,63,64] e, aliado a técnica de HR-CS AAS, tem se mostrado eficiente para matrizes complexas como a do coque verde [65].

A análise direta remete a tratamentos mais simples e é muito hábil, ao que diz respeito a eficiência de transporte, permitindo analisar pequenas massas de amostra. Adicionalmente, um programa de temperatura adotado em GF AAS possibilita a remoção da matriz, o que

diminui os problemas de interferência [66] além de boa seletividade e sensibilidade [67].

Nesse contexto, quando se emprega suspensões geralmente ocorre a decantação das partículas quando o meio está em repouso e quando não são usados agentes estabilizantes [68]. Essas dificuldades precisam ser contornadas, pois possuem características restritivas, como a falta de homogeneidade, dificuldade para encontrar material certificado adequado para a calibração, alto sinais de fundo, diminuição na precisão das medidas, efeitos da matriz potencializados, formação de resíduos carbonáceos, diminuição da interação do analito como o modificador permanente e a diminuição da vida útil do atomizador [66].

A calibração é um outro desafio, pois, embora soluções de referência possam ser empregadas nas calibrações, em muitos casos, os materiais de referência certificados (CRMs) são necessários [66], porém, essas dificuldades podem ser minimizadas e as vantagens se sobrepõem a tais dificuldades.

Outro ponto importante a ser observado nas suspensões é o tamanho da partícula, pois tem papel decisivo na estabilidade das suspensões durante a aspiração e introdução da amostra, assim como na eficiência da atomização. Para garantir que uma alíquota representativa da amostra seja introduzida no tubo de grafite, a suspensão deve ser homogeneizada imediatamente antes da análise, senão as partículas sólidas suspensas facilmente precipitam. Esta precipitação depende da viscosidade e densidade do meio diluente, do tamanho e da densidade das partículas [69,70].

2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.5.1 Espectrometria de fluorescência atômica (AFS)

Utilizada para fins analíticos, a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) foi empregada pela primeira vez em 1964 por Winefordner e Vickers. Esta técnica se caracteriza pela emissão atômica, onde os elétrons são promovidos a um nível energético excitado através da absorção da radiação proveniente de uma fonte, para em seguida retornarem a um estado de menor energia, emitindo uma radiação de comprimento de onda idêntico ou diferente do comprimento de onda emitido pela fonte [71,72,73,74,75,76].

Devido à essas maneiras pelas quais o átomo pode absorver e emitir a radiação, a fluorescência pode ser classificadas em diferentes

tipos [71,73,76]: fluorescência de ressonância; fluorescência de linha direta; fluorescência de linha direta de Stokes; fluorescência linha direta anti-Stokes; fluorescência de linha passo-a-passo e sensitized.

Assim como na AAS, na AFS os elétrons do analito são promovidos a estados de maior energia através da radiação de uma fonte externa. Essa excitação provocada por essa fonte externa sofre menos interferências espectrais quando confrontadas com a técnica de espectrometria de emissão ótica (OES) [75].

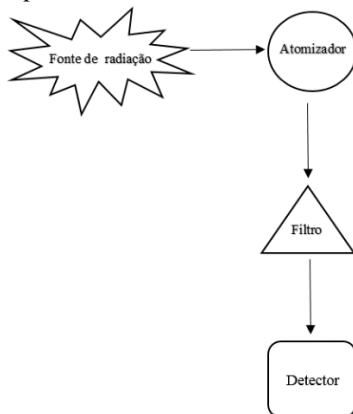
Na AAS é medida a razão da radiação resultante do processo de absorção atômica, enquanto na AFS, é medida a intensidade total emitida a partir de um valor nulo, resultando numa maior sensibilidade em comparação com outras técnicas [71,72,73]. Os equipamentos de fluorescência atômica são comumente equipados por uma fonte de radiação, atomizador, filtro de comprimento de onda e detector. Para efetuar as medidas, o detector deve estar perpendicular ao eixo da fonte de radiação, diferente da técnica de AAS, na qual o detector e a fonte devem estar alinhados [75,74]. A Figura 3 ilustra de forma simples, a disposição dos componentes em ambas as técnicas.

Figura 3 - Esquema ilustrativo e simplificado de: a) espectrômetro de absorção atômica e b) espectrometria de fluorescência atômica.

a) Espectrometria de absorção atômica



b) Espectrometria de fluorescência atômica



Uma das características mais relevantes da AFS é que a intensidade fluorescente é proporcional a intensidade da fonte de radiação utilizada. Para isso, podem ser empregadas fontes de radiação diferentes, que podem ser lâmpadas de cátodo oco, plasmas e lasers [71,72,75,76,77,78].

Em relação as interferências encontradas em AFS, a supressão da fluorescência e o espalhamento da radiação são as mais destacadas. O espalhamento provoca sinais com intensidades maiores que os valores reais, acarretado tanto por partículas não volatilizadas na matriz da amostra como por componentes do próprio instrumento. Neste tipo de interferência, ocorre a reflexão da radiação emitida pela fonte diretamente ao detector, levando assim a um sinal maior do que o real [71,72,74].

Para a correção do espalhamento da radiação ocasionado pelos componentes do aparelho, a medida do branco é suficiente. No caso do espalhamento ocasionado por partículas, outras estratégias precisam ser adotadas, como a substituição do gás utilizado como combustível da chama e até mesmo, a troca do atomizador [71,72,73,74].

Quando o sinal de fluorescência é menor do que os valores reais, caracteriza-se a supressão, que ocorre pela colisão dos átomos excitados do analito com outras moléculas ou até átomos presentes no atomizador. Após a colisão entre estes, é promovida a desativação do estado excitado, suprimindo assim a emissão da radiação [71,72,73].

Assim como o espalhamento da radiação, a supressão depende bastante do modelo de atomizador empregado, sendo muito usual em atomizadores em chama, devido a não volatilização completa da amostra ou a partículas presentes no gás que podem se chocar com os átomos do analito excitado, impedindo a emissão de radiação [71,72,76].

Devido à alta volatilidade do Hg, é possível dispensar o uso do atomizador. Para garantir que o Hg esteja em seu estado elementar, é empregada a geração química de vapor, descrita a seguir. Quando determinado por AFS, o Hg é geralmente excitado por uma radiação de comprimento de onda específico do estado excitado 6^3P_1 , que retorna ao estado fundamental 6^1S_0 , emitindo uma linha de transição de comprimento de 253,7 nm [73,42].

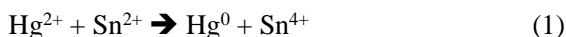
A fluorescência atômica também possui instrumentação de baixo custo, tempo de aquecimento rápido, facilidade de uso e determinação simples [42,78]. O equipamento utilizado nesta pesquisa, descrito na seção dos instrumentos, tem uma faixa de medidas que se estende de $\eta\text{g g}^{-1}$ até pg g^{-1} e é adequado para análises de líquidos e amostras dissociadas, como águas e águas residuais, respectivamente.

2.5.1.1 Geração química de vapor frio

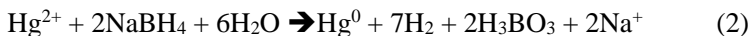
A geração química de vapor frio, ou simplesmente geração de vapor frio (do inglês *could vapor generation, CVG*) é uma técnica que pode ser acoplada tanto na AFS como na AAS, além de propiciar uma alta sensibilidade e que busca a transformação de espécies químicas em compostos voláteis à temperatura ambiente [42].

Esta transformação ocorre através de reações químicas, envolvendo um ácido, um agente redutor (que pode ser o SnCl_2 ou borohidreto de sódio, NaBH_4), além do analito, para que posteriormente o vapor formado (espécie volátil do analito) seja conduzido à uma cela (ou célula) de absorção conservada a temperatura ambiente ou aquecida [76,79].

O SnCl_2 embora seja um redutor mais fraco e não permite a redução do Hg em sua forma orgânica, admite o uso da pré-concentração alcançando assim uma maior sensibilidade do que quando empregado NaBH_4 [79]. Além disso, o SnCl_2 permite a quantificação de amostras em meio salino sem a presença de um elevado valor de branco [80]. A reação entre o SnCl_2 e o Hg está representada a seguir:



O uso de NaBH_4 como agente redutor, apesar de bem difundido por ser eficaz e proporcionar uma redução rápida à Hg elementar e suas espécies orgânicas [79], origina elevado valor de branco por produzir juntamente com os vapores de Hg, gás hidrogênio e vapor de água. A reação que ocorre entre esse agente redutor e o Hg é:



Outro problema decorrente do uso do NaBH_4 , são que alguns metais em solução como o Fe e Cu são reduzidos, constituindo amálgamas com Hg, além da provável geração de hidretos com outros metais como o Se(IV), causando as interferências características da técnica [80]. Também ao utilizá-lo, há formação de bolhas no separador gás/líquido, podendo ocasionar medidas errôneas ou então evitar o correto funcionamento da armadilha de ouro (sistema de pré-concentração) devido aos produtos da reação gasosa ou por gotículas gasosas que ali se depositam [81].

O vapor atômico do Hg é formado diretamente, não havendo a necessidade de um atomizador, simplificando a instrumentação [82,83].

As vantagens da geração de vapor são:

- Separação do analito da matriz;
- Alta eficiência de introdução da amostra podendo chegar a 100%;
- Aumento da seletividade pela redução de interferentes;
- Possibilidade de estudos de especiação;
- Obtenção de melhores limites de detecção através da pré-concentração;
- Pode ser utilizada em conjunto com técnicas diferentes.

No entanto, como toda a técnica, há desvantagens como:

- Está sujeita a interferências não espectrais;
- O estado de oxidação do analito, assim como a forma do composto são críticos;
- O pH da solução e a concentração dos reagentes podem ser críticos;
- A cinética da reação e a liberação dos vapores podem ser afetadas por fatores físicos da solução;
- Utiliza um grande volume de solução.

Usando a geração química de vapor frio é possível aumentar a sensibilidade dos métodos contornando os problemas já citados [84].

2.5.2 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

2.5.2.1 Aspectos gerais

A AAS é uma técnica amplamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço em diversos tipos de amostra [17,18,85,86]. Esta técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos no estado gasoso (átomos livres), gerados em um atomizador, são adequados para absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte de radiação, obedecendo ao princípio da Lei de Beer [87].

Em instrumentos convencionais, comumente uma fonte de radiação específica para cada elemento, designada fonte de linha, é utilizada e implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte [87].

Devido ao surgimento de alguns inconvenientes e a substituição das fontes de emissão de linhas por uma fonte de emissão contínua, houve um grande desafio desde os primeiros experimentos envolvendo o fenômeno de absorção atômica realizada no século XIX. Por fim, na década de 1990, as dificuldades associadas ao uso de fontes contínuas em AAS foram suplantadas e o primeiro modelo comercial de um instrumento deste tipo foi lançado em 2004 [86].

2.5.2.2. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)

A técnica de AAS que emprega o forno de grafite como atomizador foi desenvolvida por L'vov em 1959. Na determinação de um elemento por esta técnica, a célula de absorção, que é um tubo de grafite, tem como função converter a amostra em átomos livres, capazes de absorver radiação de frequência específica emitida pela fonte espectral, sendo a absorção proporcional à concentração dos átomos livres presentes no caminho ótico [82].

Uma pequena quantidade definida da amostra é introduzida diretamente no forno de grafite através de um pipetador automático (ou mesmo manual), onde a temperatura vai aumentado gradualmente para remoção da matriz e do solvente antes da atomização do analito. A alíquota introduzida dentro do tubo de grafite é atomizada em um tempo muito curto e um sinal transiente é estabelecido, cuja área (absorvância integrada) é proporcional à massa do analito na solução medida [82].

O aquecimento da amostra dentro do tubo de grafite é realizado através de um programa de temperaturas com etapas definidas, as quais devem ser seguidas: *secagem*, na qual a temperatura fica em torno do ponto de ebulição do solvente para que este seja eliminado; *pirólise*, etapa usada para destruir, pelo menos parcialmente, a matriz (componentes orgânicos e inorgânicos) sem causar perda do elemento a ser determinado; *atomização*, que produz o vapor atômico do analito e, por último, a *limpeza*, que tem a função de remoção dos resíduos [82].

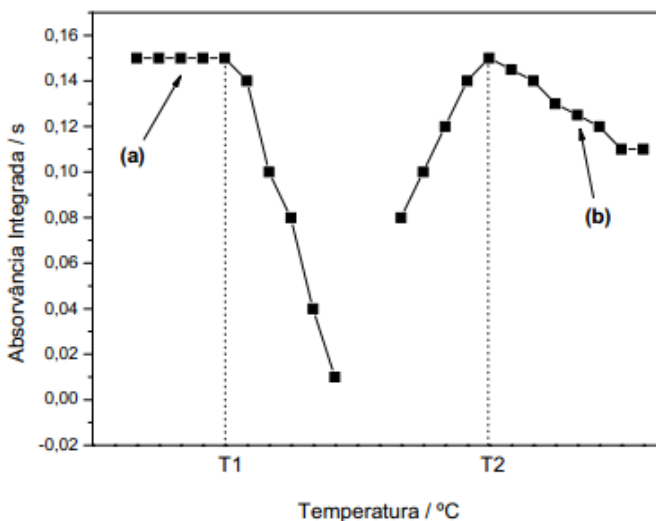
Para otimizar estas temperaturas são construídas curvas de pirólise e atomização, que se fundamentam na avaliação do sinal analítico em função da alteração da temperatura empregada na etapa. É comum observar um platô do sinal analítico em função do aumento da temperatura [82].

A temperatura ideal de pirólise é aquela na qual o sinal do analito permanece constante em relação às menores temperaturas investigadas e a temperatura maior possível para eliminar ao máximo a matriz da amostra no interior do forno, sem a perda do analito. Essa etapa de pirólise é importante devido a eliminação de concomitantes proveniente da matriz, como moléculas e partículas, as quais absorvem e espalham a radiação, respectivamente, caracterizando o chamado “fundo” [82].

A temperatura de atomização ótima é estabelecida como aquela em que o máximo do sinal analítico é obtido, levando em consideração a forma do sinal transiente [82]. A Figura 4 representa de forma análoga as curvas de pirólise e atomização.

De acordo com a matriz, se esta for de maior complexidade, as curvas de pirólise obtidas podem diferir do exemplo apresentado na Figura 4 (a). Neste caso, baixas temperaturas de pirólise não conseguem eliminar de maneira quantitativa a matriz complexa, podendo esta ser vaporizada durante a etapa de atomização e conduzindo a erros de medida [82].

Figura 4 - Exemplo de (a) curva de pirólise e (b) de atomização obtidas por GF AAS.



Em relação a atomização, geralmente apresenta um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 4 (b), o qual o aumento de temperatura nesta etapa gera o aumento do sinal de absorção até um valor máximo. Temperaturas mais altas do que a ótima, levam a um aumento na difusão dos átomos para fora do forno, diminuindo o tempo de permanência destes no volume de absorção e, conseqüentemente, diminuição na sensibilidade da medida [82].

Com a introdução do forno de grafite pirolítico, as perdas do vapor a ser gerado diminuíram aproximadamente em 30%. Para se obter uma boa análise usando o forno de grafite, deve-se obedecer às condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*) que foram introduzidas por Slavin em 1981 [82].

O uso do forno de grafite como atomizador é de fácil operação e medidas rápidas, além de oferecer limites de detecção de 2-3 ordens de grandeza menores que a espectrometria de absorção atômica com chama

(F AAS). Esses melhores limites de detecção devem-se ao maior tempo de permanência do analito no atomizador e maior percentagem de atomização da amostra introduzida, virtualmente 100% para GF AAS, enquanto que para F AAS apenas 5% da solução aspirada que chega à chama [82].

Embora essa técnica seja bastante confiável, ela sofre interferências que são classificadas em interferências espectrais e não espectrais [87].

As interferências espectrais ocorrem quando a linha analítica emitida pela fonte é absorvida por outra espécie que não é o analito; ou quando uma radiação, que não aquela emitida pela fonte primária, alcança o monocromador e não pode ser compensada [87].

Exemplos dessas interferências são: a ocorrência da sobreposição de linhas atômicas, o espalhamento por partículas e a absorção molecular. Para minimizar esses problemas, utiliza-se um programa adequado de temperaturas e um corretor de fundo, que pode ser corretor contínuo ou corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. Em todos os sistemas convencionais de correção de fundo são realizadas duas medidas: a absorbância total e a absorbância de fundo. Dessa forma, alternando-se, rapidamente, a medida da absorbância total e a do fundo, por diferença, é possível determinar a absorbância correspondente aos átomos do analito [82,87].

As interferências não espectrais ocorrem quando há alteração no número de átomos capazes de absorver a radiação. Suas causas são: composição muitas vezes desconhecida da amostra; recombinação de átomos e interação da amostra com a superfície do grafite, formando carbetos.

Essas interferências não espectrais podem ser contornadas, usando-se grafite recoberto piroliticamente, plataforma de L'vov juntamente com modificadores químicos, preferencialmente em tubo aquecido transversalmente e uso de padrões e amostras com a mesma matriz. Vale ressaltar, no entanto, que as recomendações STPF normalmente são suficientes para evitar esse tipo de interferência [82].

O uso de modificadores tornou-se parte essencial na técnica GF AAS com a introdução do conceito STPF. O modificador químico é um reagente que é adicionado em excesso à solução e serve para converter o analito a uma forma menos volátil (de tal modo que maiores temperaturas de pirólise possam ser utilizadas) e/ou aumentar a volatilidade de concomitantes. Ambas ações servem para realizar uma separação mais efetiva do analito e de seus concomitantes durante o pré-tratamento térmico [88,89] onde Schlemmer e Welz listaram critérios a serem

observados para a seleção de um modificador químico ideal em GF AAS [82].

Alternativamente ao uso de modificadores na forma de solução, estes podem estar presentes na plataforma de grafite na forma de um revestimento, que constitui os chamados modificadores permanentes. Esse revestimento pode ser formado por pulverização catódica, pela introdução da solução modificadora dentro do tubo ou plataforma seguida de um tratamento térmico do tubo, ou ainda pela eletrodeposição [90,91].

A modificação da superfície de um atomizador de grafite apresenta muitas vantagens, seja pelo aumento de vida útil, seja pela estabilidade operacional dos tubos atomizadores. Estes pontos positivos maximizam a sensibilidade na determinação de muitos elementos, além disso, há a melhora da precisão dos dados obtidos e a eliminação das impurezas voláteis presentes nos modificadores [82,90]. Há também as vantagens da simplificação do programa de temperatura, o qual torna a corrida analítica mais rápida, poucos problemas de contaminação, melhora na retenção de hidretos e baixos valores de absorvância para ensaios em branco, levando a melhora dos limites de detecção [92,93,94].

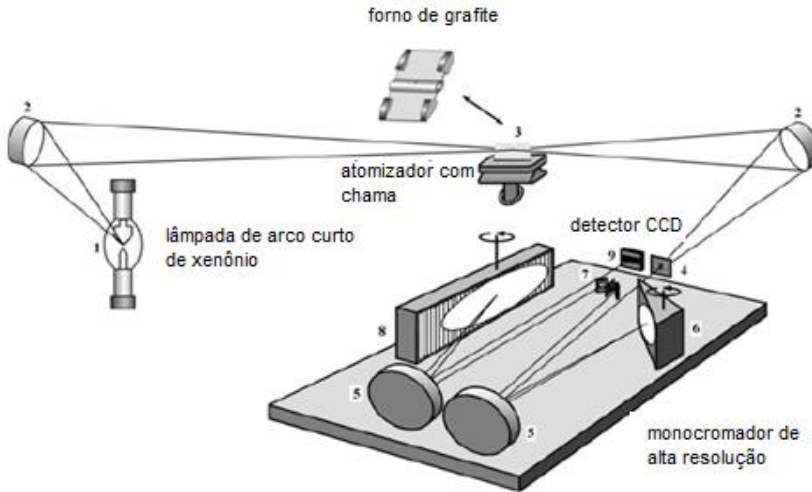
A AAS é uma alternativa interessante para a classificação de resíduos, já que como os limites de concentração de acordo com a Classificação de Resíduos Sólidos - Norma ABNT NBR 10.004:2004, são da ordem de mg kg^{-1} , normalmente acima dos limites de detecção obtido por esta técnica e, aliada a HR-CS AAS, traz vantagens adicionais por possibilitar a operação seqüencial e a capacidade de correção de fundo e a visibilidade espectral.

2.5.2.3. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

Um dos primeiros instrumento HR-CS AAS resultou num modelo comercial descrito em 1996 [95]. O equipamento contém uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão que opera em modo “hot spot” cuja emissão compreende a faixa espectral entre 190 e 900 nm. A intensidade de emissão excede a de uma lâmpada de cátodo oco em pelo menos 1 a 3 ordens de magnitude. Embora os arcos sejam instáveis, seu posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador, que move um espelho de forma a garantir que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador (forno de grafite ou chama) e, portanto, na fenda de entrada do monocromador [96,97]. A configuração do instrumento pode ser vista na Figura 5.

O instrumento também tem um monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator) de forma que a radiação incide em um prisma e em uma rede de difração Echelle, ambos em arranjo do tipo Littrow. O detector é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD). Cada pixel é equipado com um amplificador individual, sendo assim o instrumento opera com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos [98].

Figura 5 - Arranjo esquemático de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [97].



Outro ponto vantajoso no uso do HR-CS AAS, são as características do software, o qual possibilita a correção para todos os “eventos” que são contínuos dentro da faixa espectral observada (190-900nm), ou seja, influenciam todos os pixels do detector CCD da mesma maneira.

A hipótese mais importante para este tipo de correção é que as variações na intensidade da fonte contínua, bem como a absorção do fundo contínuo, são perfeitamente correlacionadas no tempo dentro da faixa espectral que é gravada. Isto é garantido pelo fato de que os pixels

convertem os fótons incidentes em fotoelétrons e são registrados simultaneamente, de maneira que variações proporcionais na intensidade são precisamente convertidas em variações proporcionais nos sinais digitalizados para cada pixel individual [97].

No entanto, há a absorção proveniente de outros átomos ou moléculas gasosas que exibem uma estrutura fina na posição da linha analítica e não são corrigidos. A sobreposição direta de duas linhas atômicas dentro de uma pequena faixa espectral de três pixels, que tipicamente são usados para a medida, é extremamente rara em absorção atômica. Nesse sentido, a alta resolução do espectrômetro evita essas sobreposições, e até mesmo no caso de uma absorção molecular [97].

Entretanto, se não há a possibilidade de separação espectral no tempo entre o pulso de absorção do analito e absorção do fundo, é possível corrigir as interferências espectrais sob a linha analítica, pois o software oferece a possibilidade de medir e armazenar o espectro de referência dos átomos e moléculas, que pode ser descontado do espectro medido para uma amostra real, usando o método de algoritmo dos mínimos quadrados [99,97].

Com este processo, parte do fundo estruturado será eliminado, fundo este que corresponde à estrutura fina do espectro de referência. Uma combinação linear de mais de um espectro de referência pode ser empregado com o mesmo objetivo. Ao usar esta opção, além de corrigir o fundo estruturado até mesmo sob a linha analítica, dispomos de uma ferramenta preciosa na identificação de fonte de interferências espectrais [97].

Diante deste contexto, é visível a vantagem que a técnica de HR-CS AAS oferece para a correção de fundo. A combinação de uma fonte contínua, um monocromador de alta resolução e um detector CCD, possibilitam a visualização do ambiente espectral em 3D e em alta resolução, facilitando o desenvolvimento de métodos analíticos devido à grande quantidade de informações que geram [97,100].

2.5.2.4. Espectrometria de absorção molecular (MAS)

Em HR-CS AAS, com o emprego do software que possibilita a medição e armazenamento dos espectros de átomos e moléculas, é plausível, em princípio, a medida de absorção em qualquer comprimento de onda dentro da faixa utilizada pela AAS. A radiação provocada por espécies moleculares também pode ser empregada para a determinações de alguns analitos que constituem moléculas diatômicas, como, por exemplo, moléculas de AgH, AlCl, AlF, PO, SiO, CS, entre outras. Para

isso, este tipo de absorção deve ter uma largura espectral que seja comparável às das linhas atômicas, como é o caso da absorção causada por essas moléculas diatômicas com estrutura fina rotacional [97].

Os espectros moleculares na região UV-Vis são resultados de transições eletrônicas entre diferentes estados energéticos da molécula ($X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$), cada um com seu nível específico de energia, onde essas transições são quantizadas. O número de estados energéticos possíveis em uma molécula é muito maior do que em um átomo, devido aos graus de liberdade internos adicionais (vibração e rotação). Por isso, os espectros moleculares apresentam muito mais linhas ou bandas estruturadas que os espectros atômicos sobre uma abrangente faixa do espectro magnético [97].

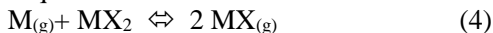
Oportunamente, métodos alternativos vem sendo desenvolvidos, utilizando-se, para isso, a técnica HR-CS AAS para a absorção molecular (aqui adequadamente descrita como HR-CS MAS) na determinação indireta de S através da molécula de CS em variadas matrizes, como por exemplo, S em diesel, vegetais, carvão e alimentos entre outras [16,17,19,20].

Fundamentalmente, existem três tipos de energia em uma molécula: a eletrônica (E_{el}), a vibracional (E_{vib}) e a rotacional (E_{rot}) [97]. A energia total E associada com uma molécula é então apresentada por:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3)$$

em que E_{el} é a energia associada aos elétrons nos vários orbitais externos da molécula; E_{vib} a energia da molécula como um todo devido às vibrações interatômicas; e E_{rot} considera a energia associada com a rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade. Esses estados rotacionais são superpostos a cada estado vibracional [87].

A formação de moléculas diatômicas estáveis pode advir na fase gasosa de acordo com o equilíbrio:



onde M representa um metal e X um não metal. Para que a molécula diatômica MX seja estável, deve possuir energia de dissociação acima de 400 kJ/mol [101].

Um grande número de trabalhos tem sido publicados, os quais empregam a MAS pela possibilidade de utilizar a alta resolução aliada a fonte contínua e ao forno de grafite como atomizador [16,17,19]. Para simplificação, reportaremos esta técnica como espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite como atomizador (HR-CS MAS).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Estabelecer métodos validados para a determinação de mercúrio total (Hg) e enxofre (S) no coque verde de petróleo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver método para a determinação de Hg total em amostras de coque verde por CV AFS, aplicando critérios de validação de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005;
- Comparar os valores obtidos pelas técnicas de CV AFS e CV AAS na determinação de Hg total em borra oleosa e
- Determinar S total, via molécula de CS em amostras de coque verde em suspensão por HR-CS MAS, aplicando critérios para a validação de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Para melhor organização e compreensão dos resultados, a tese será dividida em duas partes: a Parte I abordará os estudos desenvolvidos para quantificação de Hg total e, a Parte II, aqueles desenvolvidos para a quantificação do S. Sendo as seguintes, as metas instituídas para os estudos:

PARTE I

- Comparar os processos de digestão e extração utilizando material certificado (BCR 181) na determinação de Hg total;
- Aplicar à SARM 20 o preparo de amostra otimizado com o BCR 181;
- Otimizar as concentrações dos reagentes utilizados na geração de vapor;
- Quantificar o Hg total nas amostras de coque verde por CV AFS;
- Utilizar o método da EPA 3052 para quantificar e comparar através das técnicas de CV AFS com CV AAS as concentrações de Hg total presente na borra oleosa.
- Avaliar os parâmetros de validação para o método desenvolvido para o Hg total em coque verde, como exatidão, precisão, linearidade, limite de detecção e quantificação, sensibilidade, intervalo de aplicação e a incerteza de medição;

- Comparar alguns parâmetros de validação de acordo com diferentes metodologias para a construção do modelo de calibração do método.

PARTE II

- Construir curvas de pirólise e vaporização para a molécula de CS utilizando diferentes compostos inorgânicos e orgânicos como fonte;
- Otimizar o programa de temperatura a ser utilizado para a quantificação;
- Analisar e comparar diferentes compostos (sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tiourea) na construção da curva de calibração;
- Investigar a influência da concentração ácida nos padrões aquosos, no material certificado e na amostra de coque verde;
- Investigar o efeito da granulometria na estabilidade da suspensão no material certificado e na amostra;
- Avaliar o efeito da concentração de Triton X-100 na estabilidade da suspensão;
- Investigar o uso de modificadores permanentes e do KOH em solução;
- Quantificar o S via molécula de CS nas amostras de coque verde;
- Avaliar os parâmetros de validação para os métodos testados na determinação de S em coque verde como exatidão, precisão, linearidade, limite de detecção e quantificação, sensibilidade, seletividade, estabilidade, intervalo de aplicação, robustez e a incerteza de medição;
- Comparar alguns parâmetros de validação de acordo com diferentes metodologias para a construção do modelo de calibração do método.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

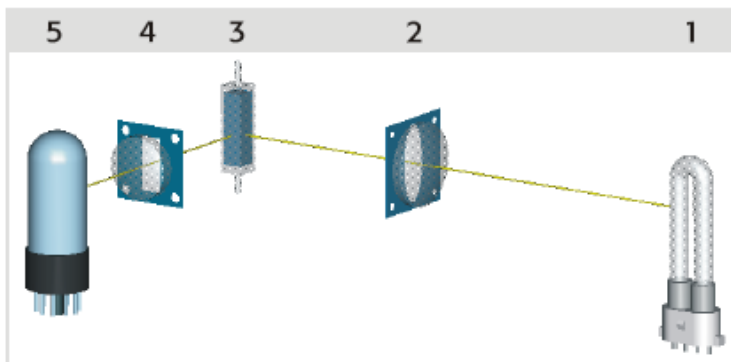
4.1 INSTRUMENTAÇÃO

4.1.1 Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CV AFS)

Todos os estudos para a quantificação de Hg em coque verde e borra oleosa foram realizados em um espectrômetro de fluorescência atômica, *Mercur Duo Plus*, da Analytik Jena (Jena, Alemanha).

O instrumento é equipado por um sistema óptico constituído por uma lâmpada de Hg de baixa pressão (UVU5) (Figura 6 (1)), com eletrodo do tipo proveta e a radiação emitida por essa lâmpada é focada por uma lente biconvexa de quartzo (Figura 6 (2)) e direcionada para a célula de quartzo (Figura 6 (3)). A lâmpada de Hg emite radiação num comprimento de onda de 253,7 nm. A radiação fluorescente emitida é desacoplada em um ângulo de 90° a partir da radiação de excitação e focado por uma segunda lente biconvexa de quartzo (Figura 6 (4)) para um fotomultiplicador sensível ao UV (Figura 6 (5)) [102].

Figura 6 – Sistema óptico da Mercur Duo. 1: lâmpada de Hg de baixa pressão; 2: lentes de quartzo biconvexa; 3: célula de quartzo; 4: lentes de quartzo biconvexa; 5: detector PMT.

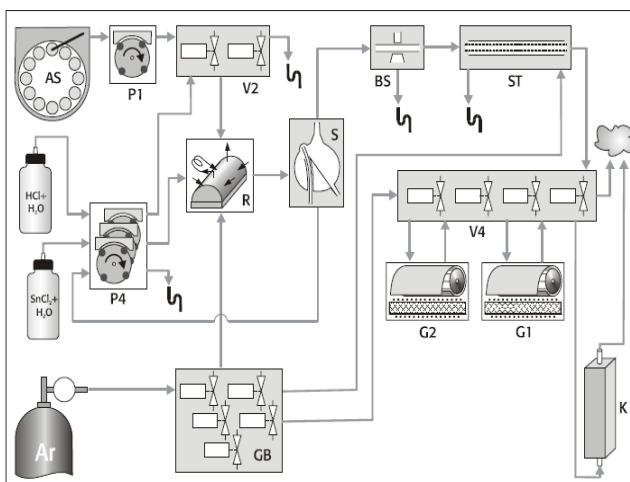


Fonte: Operating instructions, Analytik Jena AG, Jena, Germany, 2003.

O sistema operacional e design deste instrumento (Figura 7) é composto por um reator PEEK com um ângulo incidente de 60° entre a amostra/ ácido e agente redutor que é usado para a geração química de vapor, misturando a amostra e reagentes para gerar o vapor de Hg.

O aparato consiste em um separador gás/líquido e uma membrana dessolvadora usando gás argônio em um contra fluxo como carreador, que conduz o vapor de Hg para um grupo de válvulas e posteriormente alcançam dois estágios de enriquecimento possíveis de serem usados: os coletores de ouro e platina (AuPt10). Uma célula de quartzo, com portas de entrada e saída é usada como célula de medida da fluorescência. O detector é do tipo fotomultiplicador (PMT)R 928, 9-etapas [102]. O gás argônio utilizado em todas as etapas é de pureza de 99,97% (Withe Martins, SP, Brasil), com um fluxo de 10 NL/h.

Figura 7 – Esquema operacional do sistema Mercur Duo. AS: amostrador automático; P1: bomba para conduzir a amostra; V2: grupo de válvulas 2; BS: sensor para bolhas; ST: secador tubular; P4: bomba reagente; R: reator PEEK; S: separador gás-líquido; V4: grupo de válvulas 4; G1: coletor de ouro 1 (Au-Pt); G2 coletor de ouro 2 (Au-Pt); Ar: cilindro de gás argônio; GB: caixa de gás; K: célula de quartzo.



Fonte: Operating instructions, Analytik Jena AG, Jena, Germany, 2003.

As condições de operação do sistema de espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor adotadas estão descritas na Tabela 2:

Tabela 2 – Condições de operação do sistema CV AFS.

Etapa	Tempo (s)	Vazão da amostra (mL min⁻¹)	Vazão dos reagentes (mL min⁻¹)	Vazão do gás (L h⁻¹)
Carregamento da amostra*	10	9,2	2	10
Reação	10	9,2	4,3	10
Purga 1	30	0	2	10
Esperando auto zero	10	0	0	5
Auto zero	5	0	0	5
Purga 2	15	0	0	10
Purga 3	25	0	0	5
Aquecimento do coletor	30	0	0	5
Resfriamento do coletor	50	0	0	5

* Utilizado apenas na medida cega.

4.1.2 Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS)

Para comparar os resultados obtidos para a borra oleosa, um segundo instrumento foi utilizado: o espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução (HR-CS AAS), modelo ContraA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) e um instrumento de geração química de vapor, modelo HS 60 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) acoplado ao espectrômetro.

O ContraA 700 é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (15 bar, quando fria), operando em modo “*hot spot*” cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W (Watts) e é constituída por dois eletrodos de tungstênio (W) com uma distância de 1 mm entre eles. A intensidade de emissão, dessa forma, é de maior magnitude, na ordem de 1 a 3, que a lâmpada de cátodo oco.

As condições de operações estabelecidas para a análise do Hg total por CV AAS são: comprimento de onda 253,6517 nm, corrente 13A; tempo de leitura de 50 s, fluxo do gás argônio de 6 L h⁻¹, altura de 8 mm para a célula e aquecimento até 150 °C, sem enriquecimento e no modo FBR (do inglês *Fast Baseline Return*), que é um modo em que a intensidade do sinal de absorvância retorna rapidamente à linha base.

Em relação ao HS 60, o sistema operacional, funcionamento e design deste instrumento é idêntico ao esquema do Mercur Duo (Figura 7), sendo apenas o agente redutor o NaBH₄ ao invés de SnCl₂.

4.1.3 Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite como atomizador (HR-CS GFMAS)

Todos os estudos para a quantificação de S via molécula de CS em coque verde foram efetuados no espectrômetro contraA 700, da Analytik Jena AG (Jena, Alemanha).

O atomizador empregado foi o forno de grafite, modelo transversal, integrado com plataforma de L'vov, de grafite pirolítico que foi recoberta permanentemente com modificador tungstênio, W (detalhes na seção 6.2) com o intuito de proteger a superfície do carbono das altas temperaturas empregadas e favorecer a formação da molécula de CS.

O programa apresentado na Tabela 3 foi utilizado para a deposição térmica desse modificador e, para todas as determinações, foi utilizado o programa de temperatura otimizado apresentado na Tabela 4. A introdução da amostra no atomizador foi realizada através de um pipetador automático (Analytik Jena AG, MPE 60).

Tabela 3 - Programa de temperatura utilizado para a deposição térmica do modificador tungstênio (W) sobre a plataforma do forno de grafite para a análise de coque verde por suspensão*.

Etapas	Temperatura/ °C	Rampa/°C s ⁻¹	Tempo de Permanência s ⁻¹
1	80	6	20
2	90	3	20
3	110	5	10
4	350	50	20
5	1300	300	10
6	1300	0	5
7	2300	1500	4
8	2450	500	4

* Vazão do Ar (L min⁻¹): 2,0. Exceto para as etapas 6 e 7

Tabela 4 - Programa de temperatura de forno de grafite para padrões externos aquosos e suspensão de material certificado e coque verde usando plataforma recoberta com W para a determinação de S via CS; vazão do gás argônio 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa da vaporização.

Etapas	Temperatura/°C	Rampa/°C s ⁻¹	Tempo de Permanência s ⁻¹
Secagem	100	6	20
Secagem	120	3	25
Pirolise	1000	300	20
Gás de purga	1000	0	5
Vaporização	2600	FP	3
Limpeza	2650	500	4

O comprimento de onda utilizado para a determinação do S via molécula de CS foi de 258,033 nm, que corresponde a linha espectral do Tl. A resolução foi de 2,0 pm por pixel e as medidas foram realizadas somente pelo pixel central ± 1 , o que corresponde a um intervalo espectral de cerca de 6 pm. A banda da molécula de CS espectral compreende o intervalo de 257,8894 a 258,1752 nm.

Para o modo de correção, foi utilizado o modo IBC, que é um modo de correção interna do background, o qual corrige a linha base em função de um algoritmo.

Para todas as medidas, em ambos os casos, o gás argônio (Ar) com pureza de 99,9% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga.

4.1.4 Outros equipamentos e acessórios

- Moinho de martelo (modelo SL 33, Solab, Piracicaba, SP, BRA);
- Gral e pistilo de ágata;
- Moinho de bolas (modelo MM200, Retsch, US);
- Rede de nylon branca, tamanhos 45 e 85 μ m (Genesis Global JP Pet 120.34 W PW = 110cm, Guarulhos, SP, BRA);
- Balança (modelo AG 204, Mettler Toledo, Switzerland);
- Forno de micro-ondas (modelo Ethos Plus, Mileston, Itália), foram usados para realizar o tratamento de abertura do material certificado e das amostras de coque verde e borra;
- Banho térmico (modelo S50, Centauro Inovações Tecnológicas LTDA, PR, BRA) para o procedimento de extrações;
- Ultrassom (Metler-Toledo, Bedford, MA, USA) para sonicar as suspensões;
- Centrífuga (modelo Q222T, Quimis, SP, BRA) para separar o sobrenadante;
- Sistema Milli-Q (Millipore, Badford, MA, USA) para a obtenção da água deionizada com uma resistividade de 18,2 M Ω cm, sendo esta previamente destilada utilizando um sistema de destilação;
- Destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenhein, Alemanha) para a purificação dos ácidos nítrico (HNO₃) e clorídrico (HCl) e para o ácido fluorídrico (HF), foi empregado um sistema de destilação de poli (tetrafluoretileno) (Kürner Analysentechnik, Rosenhein, Alemanha);
- Tubos Falcon de polipropileno, 15 e 50 mL, RNase/Dnase free, não pirogênico, esterelizado (NEST Biotechnology Co. Ltd., China).

4.2 REAGENTES, PADRÕES E AMOSTRAS

4.2.1 Para a determinação de Hg total

Os reagentes químicos usados neste estudo para a determinação do Hg total foram de grau analítico. Água ultra pura foi usada para o preparo de todas as amostras e soluções.

HNO₃ 65% (Carlo Erba Reagenti, Milan, Itália) e HCl 37% (Vetec, Química Fina, Rio de Janeiro, Brasil) foram submetidos a uma dupla destilação abaixo do ponto de ebulição. HF 50% (Química Moderna Indústria e Comércio LDTA, São Paulo, Brasil) também foi submetido a uma tripla destilação abaixo do ponto de ebulição para serem empregados no processo de abertura e preparo das amostras e nas soluções de calibração. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (Vetec, Química Fina, Rio de Janeiro, Brasil) também foi usado para a avaliação da digestão por forno micro-ondas.

Solução padrão aquoso monoelementar de Hg (II) (SpecSol, Quimlab Química & Metrologia, São Paulo, Brasil) 1000 mg L, foi usada para preparar a curva de calibração, numa faixa linear de 0,025 até 0,400 µg L⁻¹.

Para a geração de vapor de Hg, o agente redutor utilizado foi o cloreto estano (II) (SnCl₂.H₂O 98%, Sigma Aldrich, USA) para a técnica de CV AFS e o borohidreto de sódio (NaBH₄, Vetec, Química Fina, Rio de Janeiro, Brasil) combinado com hidróxido de sódio (NaOH, E. Merck, Darmstadt, Germany) para a técnica de CV AAS.

Para assegurar a estabilidade do Hg²⁺, permanganato de potássio, KMnO₄ 0,04% m/v (E. Merck, Darmstadt, Germany), foi adicionado primeiramente nas soluções digeridas e extraídas agitando-as e, para eliminar o excesso de KMnO₄, cloridrato de hidroxilamina, HONH₃Cl 0,04% m/v (E. Merck, Darmstadt, Germany), foi adicionado em seguida. O agente redutor, no emprego do CV AFS, SnCl₂.H₂O 3% m/v, foi dissolvido em solução a 3% v/v de HCl e borbulhado por meia hora com gás argônio.

O HCl 3% v/v além de ser utilizado na digestão, também foi usado na geração de vapor e, para este fim, a pureza do HCl é importante, sendo além de bidestilado, borbulhado por meia hora com gás argônio para minimizar as contaminações

Dez amostras de coque verde foram usadas no desenvolvimento deste trabalho e para a determinação da concentração de Hg total. As nove amostras de borra foram investigadas devido ao interesse ambiental, pois a borra oleosa é adicionada ao coque verde.

Na ausência de material certificado de coque verde contendo valores de concentração para Hg, seja na forma total, orgânica ou inorgânica, duas amostras de material certificado com matrizes semelhantes e que contém este elemento foram empregadas: a BCR 181 “*coking coal*”, concentração de Hg total de $0,138 \pm 0,011 \mu\text{g g}^{-1}$ (Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium), e o carvão SARM 20, concentração de Hg total de $0,250 \pm (0,180 \text{ a } 0,270 \mu\text{g g}^{-1})$ (Council for Mineral Technology, Mintek, Randburg, Republic of South Africa).

Para a borra oleosa, na ausência de material de referência certificado, outra técnica, a CV AAS, baseada na mesma propriedade de medidas, foi usada para a medição dos valores. Além disso, testes de adição e recuperação também foram realizados para ambas as amostras.

4.2.2 Para a determinação de S via CS

Para o preparo das soluções das amostras por suspensão e curvas de calibração, foi utilizado água ultra pura com uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ e deionizada em um sistema Milli-Q.

Como modificador permanente, foi empregado o W (Spex Industries, INC, EUA) com o total de 1 mL de uma solução de 1 g L^{-1} de W sobre a plataforma de grafite, conforme o programa de temperatura descrito na Tabela 15. O modificador em solução foi o hidróxido de potássio (KOH, Merk, S. A. Indústrias Químicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) em concentração de $1\% \text{ m/v}$. Paládio (Pd, Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha), com concentração também de 1 g L^{-1} , foi testado como modificador permanente.

Para as curvas de calibração empregando padrão aquoso, foram empregados um sal inorgânico, sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha), e dois compostos orgânicos: a tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Quimibrás Indústria, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e o cloreto monohidratado de L(+) cisteína ($\text{C}_3\text{H}_8\text{CINO}_2\text{S}$, Sigma-Aldrich, Fluka, St. Loius, EUA). Também foram testados os compostos de sulfato de cobalto hepta hidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha), persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$, Sigma-Aldrich, Fluka, St. Loius, EUA), dioctil sulfosucinato de sódio ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$, Sigma-Aldrich, Fluka, St. Loius, EUA) e tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, Sigma-Aldrich, Fluka, St. Loius, EUA).

Uma solução $0,05\% \text{ m/v}$ de Triton X-100 (Sigma-Aldrich, Fluka, St. Loius, EUA) foi empregada para estabilizar as partículas sólidas do coque verde em solução.

O material certificado de coque verde, conhecido também como amostra certificada, que aqui será abordado apenas como material certificado, é o NIST 2718 (*National Institute of Standards & Technology*, EUA), com o valor certificado de S em $47\,030 \pm 79 \text{ mg kg}^{-1}$.

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.3.1 Hg total por CV AFS

As amostras de coque verde, assim como a borra, são oriundas de uma refinaria de petróleo da indústria brasileira. O coque verde é obtido na forma de pedras de tamanhos que variam de 1 a 3 cm de diâmetro, conforme a Figura 2 (p. 24), as quais passaram por um moinho de bolas, maceração em gral e pistilo de ágata, moinho de bolas e peneirada em uma rede de nylon para obtenção da granulometria. A borra está na forma de um lodo oleoso e escuro.

O primeiro tratamento dado à amostra de coque verde foi a maceração em um gral e pistilo de ágata para diminuir o tamanho e, posteriormente, essa amostra foi passada por um moinho de bolas para obter um pó com granulometria até $85 \mu\text{m}$ a fim de aumentar a superfície de contato com os reagentes usados.

Aproximadamente, 100 mg desse pó foi pesado, utilizando uma balança analítica com 4 casas decimais para a realização dos estudos para a determinação de Hg total.

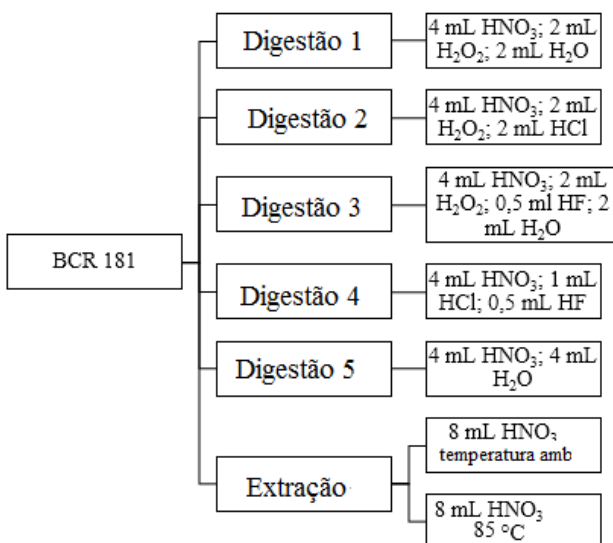
Para os procedimentos de extração assistida por ultrassom, uma massa representativa de aproximadamente 100 mg de material certificado, BCR 181, coking coal e coque verde foram pesados diretamente em tubos Falcon de polietileno, adicionados 8 mL de HNO_3 65%, avolumados para 15 mL. Estas soluções, uma com BCR 181 e outra com coque verde, foram submetidas a radiação de ultrassom nas temperaturas ambientes e de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Após essa etapa, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos, com 2000 rotações por minuto. O sobrenadante foi separado da parte sólida precipitada e deste foi retirada uma alíquota ($750 \mu\text{L}$), que foi avolumada para um volume final de 15 mL com água ultra pura. Em seguida foram adicionados $150 \mu\text{L}$ de KMnO_4 (0,04% m/v) e $75 \mu\text{L}$ de HONH_3Cl (0,04% m/v) para posterior medidas por CV AFS.

Para as digestões assistidas por micro-ondas, cinco meios reacionais diferentes (ácidos, água e H_2O_2) em diferentes proporções,

foram testados usando também o material certificado, BCR 181, com uma massa pesada de aproximadamente 100 mg pesados diretamente dentro dos vasos do micro-ondas.

A Figura 8 apresenta um fluxograma de reagentes com seus respectivos volumes usados nos procedimentos de extração e digestão.

Figura 8 – Procedimentos e meios reacionais usados para o material certificado BCR 181.



Após a adição dos reagentes para o processo de digestão, as soluções com a respectiva massa de BCR 181 foram submetidas a um programa de micro-ondas, que está descrito na Tabela 5, assim como o programa de digestão utilizado para a borra de oleosa.

Tabela 5 - Programa de temperatura usado para o procedimento de digestão assistida por micro-ondas para as amostras de coque verde e borra na determinação de Hg total por CV AFS.

Tempo/min		Etapas	
Coque	Borra	Coque	Borra
4	2,5	Aquecimento, 20 °C a 90 °C	Aquecimento, 20 °C a 90 °C
8	8	Aquecimento, 90 °C a 155 °C	Aquecimento, 90 °C a 155 °C
5	3,5	Aquecimento, 155 °C a 180 °C	Aquecimento, 155 °C a 200 °C
25	20	Intervalo a 180 °C	Intervalo a 200 °C
30	30	Resfriamento até 20 °C	Resfriamento até 20 °C

Após o programa de digestão finalizado e esperado o resfriamento total dos vasos a temperatura ambiente, as soluções foram transferidas quantitativamente para tubos Falcon de polietileno e avolumados para um volume final de 50 mL com água ultra pura. Após este procedimento, os tubos contendo essas misturas ficaram em repouso e as partículas sólidas remanescentes do coque verde decantaram. Uma alíquota foi retirada do sobrenadante (750 µL) e avolumada para 15 mL com água ultra pura. Em seguida também foram adicionados KMnO_4 e HONH_3Cl para posterior medida por CV AFS.

Para o tratamento da amostra de borra oleosa, aproximadamente 150 mg de amostra foram pesados diretamente nos vasos do micro-ondas, adicionado posteriormente 4 mL de HNO_3 65%, 3 mL de H_2O_2 30% e 1 mL de água ultra pura, seguindo o procedimento recomendado pela EPA (método 3052), para matrizes com bases orgânicas. Depois de adicionado os reagentes nas massas aferidas, mantidos por uma hora em repouso para evitar reações violentas no interior do micro-ondas e submetidas ao programa de micro-ondas exposto na Tabela 5.

Após esta etapa de digestão e total resfriamento em temperatura ambiente, as soluções foram transferidas quantitativamente para tubos Falcon de polietileno e foi adicionada água ultra pura até o volume de 50 mL. As soluções eram claras, sem quaisquer partículas sólidas, o que indica o bom desempenho do tratamento da amostra. As amostras foram diluídas num fator de 1000-3000 vezes, seguindo o mesmo procedimento

usado para coque e material certificado para posterior medições realizadas por CV AFS. Para as determinações em CV AAS para fins comparativos, as soluções digeridas da borra foram diluídas 100 vezes e o agente redutor foi o NaBH_4 .

Para promover a geração de vapor de Hg, as amostras, o HCl e o agente redutor, SnCl_2 , foram aspirados continuamente por uma bomba peristáltica através de três diferentes linhas e misturadas dentro de reator PEEK, descrito anteriormente na seção 4.1.1. A mistura resultante é então transportada para um separador gás-líquido onde o vapor de Hg gerado e separado da solução, sendo carregado por um fluxo de argônio até uma armadilha denominada “*trap*”, de Au-Pt.

Após o aquecimento térmico nessa armadilha, o sinal de fluorescência é medido. Para promover a geração de vapor de Hg que corresponde a intensidade do sinal mais elevado, otimizações das concentrações do SnCl_2 e HCl foram necessárias. Da mesma forma, a concentração de KMnO_4 que estabiliza melhor o íon Hg^{2+} em solução, também foi otimizada.

Para a otimização das concentrações de HCl e SnCl_2 , soluções contendo concentrações de 0 até 6,0 % foram empregadas e a intensidade de fluorescência medida. Foram usadas uma solução de padrão aquoso monoelementar de Hg com concentração de $0,100 \mu\text{g L}^{-1}$, uma solução da amostra digerida (digestão 4) de coque de petróleo adicionado $0,100 \mu\text{g L}^{-1}$ do padrão acima descrito e, por fim, uma solução digerida (digestão 4) do material certificado BCR 181.

O agente redutor NaBH_4 com NaOH usado na CV AAS [57], não foi otimizado e a concentração deste reagente foi de 0,5% assim como para o HCl. A concentração do NaOH foi 0,2%.

A otimização da concentração de KMnO_4 foi efetuada pela adição correspondente às concentrações de 0 até 0,06 % nas mesmas soluções descritas acima para o HCl e SnCl_2 e, o HONH_3Cl , foi empregado para eliminar o excesso de KMnO_4 nestas soluções, em uma proporção estequiométrica, que correspondia a metade do volume de KMnO_4 .

4.3.2 S via molécula de CS por HR-CS MAS

O primeiro tratamento dado à amostra de coque verde, quando preparado para as determinações de S, foi a maceração em um gral e pistilo de ágata para diminuir o tamanho e, posteriormente, essa amostra foi passada por um moinho de bolas para obter um pó com granulometria de $45 \mu\text{m}$ a fim de aumentar a estabilidade e a superfície de contato. Para

o NIST 2718, apenas foi utilizado o moinho de bolas afim de deixar na mesma granulometria das amostras reais.

Em seguida, aproximadamente 10 mg da amostra real e material certificado foram pesados diretamente em tubos Falcon de polietileno de 15 mL e 50 mL, respectivamente, utilizando uma balança analítica com 4 casas decimais.

Adicionou-se a essa massa aferida em um tubo Falcon de 15 mL, água ultra pura e 100 μL de Triton X-100 5% m/v, para se obter uma concentração final de Triton X-100 de 0,05% e avolumou-se para 10 mL. Para o NIST 2718, um tubo Falcon de 50 mL foi utilizado, adicionado um volume de 250 μL de Triton X-100 5%, avolumados para um volume final de 25 mL. A solução foi agitada manualmente e, durante a retirada da alíquota com o pipetador automático, agitadas seis vezes com uma pipeta de pasteur, sempre buscando no fundo copo que continha a suspensão devido as partículas sólidas que se precipitam rapidamente.

Curvas de pirólise e vaporização foram construídas a fim de obter as melhores temperaturas com os três compostos (sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia) em uma concentração de 15 mg L^{-1} cada. Para o NIST 2718 e o coque verde também foram construídas curvas de pirólise e vaporização.

O volume pipetado de solução no forno de grafite foi de 30 μL , sendo 10 μL de solução de KOH (Sigma-Aldrich, Fluka, St. Loius, EUA) 1g L^{-1} e 20 μL da amostra em suspensão.

Para as curvas de calibração realizadas com padrão aquoso, foram avaliados com e sem HNO_3 , utilizando como pontos da curva as concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 mg L^{-1} de S, mais o branco da curva.

4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

4.4.1 Validação

A metrologia é concebida como a ciência da medição e suas implicações, abrangendo todos os aspectos técnicos e práticos relativos às medições e está dividida em três áreas: metrologia científica, industrial e legal [22].

Esta ciência é de suma importância nas relações industriais e comerciais globalizadas, no meio ambiente, na saúde pública e pessoal, na proteção ao consumidor e em processos judiciais. Também é um requisito formal, além de legal, aos laboratórios de análise, pois é uma

garantia da qualidade para assegurar que os resultados produzidos sejam de qualidade apropriada ao uso desejado [22,103,104].

Nesse contexto, os laboratórios de ensaio devem acatar requisitos internacionais de qualidade a fim de atender exigências acerca dos resultados de suas análises e, tais requisitos, no Brasil, são previstos na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [104].

A norma, de maneira geral, engloba requisitos técnicos e do sistema de qualidade que o laboratório deve assegurar. Dentre os requisitos técnicos, pode-se citar: qualificação e competência de pessoal; acomodações e condições ambientais; métodos e procedimentos de ensaios; equipamentos; amostragem; rastreabilidade da medição, ensaios de proficiência; auditorias técnicas, manuseio de itens e incerteza de medição. Dentre os requisitos do sistema, há detalhes a serem seguidos quando da definição de atribuições e responsabilidade da organização; controle de documento e registros; suprimento de bens e serviços; auditorias internas e análises críticas, ações corretivas e preventivas; subcontratação de ensaios; ensaio não conforme [104].

Por consenso geral, o laboratório que atende a norma de forma integral, garante a qualidade dos seus resultados de ensaio, pois dentro desta garantia, disporá de procedimentos de controle da qualidade dos resultados, uso regular de materiais de referência, aplicações de técnicas estatísticas para a análise crítica dos resultados, participação em ensaios inter laboratoriais, ensaios replicados (utilizando-se dos mesmos métodos ou métodos diferentes, quando aplicável), correlação de resultados de características diferentes de um item, reensaio de itens retidos [24].

Atendendo os requisitos técnicos, o item 5.4.5 da referida norma, aborda a validação de métodos. É primordial que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar, por meio da validação, que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida [104].

O laboratório, ao empregar métodos normalizados, necessita demonstrar que tem condições de operá-lo de maneira adequada, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los, não necessitando realizar uma validação, pois em geral um método normalizado a princípio já está devidamente validado. Se um método existente for modificado para atender a requisitos específicos, ou um método totalmente novo for desenvolvido, o laboratório deve assegurar de que as características de desempenho do método atendem aos requisitos para as operações analíticas pretendidas [103].

Com o objetivo de confirmar que os métodos são apropriados para o uso pretendido, o laboratório deve validar métodos não normalizados;

métodos criados/desenvolvido pelo próprio laboratório; métodos criados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos e ampliações e modificações de métodos normalizados [24].

O processo de validação deve estar escrito em um procedimento e os estudos para determinar os parâmetros de validação devem ser executados em instrumentos dentro das especificações, funcionando corretamente e adequadamente calibrados. Da mesma forma, o responsável pela realização dos estudos deve ser competente na área e precisa ter conhecimento suficiente sobre o trabalho, sendo capaz de tomar decisões apropriadas durante a realização do mesmo [24].

No plano e execução da validação, propõe-se a seguinte sequência de tarefas [24]:

- a) Definir a aplicação, objetivo e escopo do método;
- b) Definir os parâmetros de validação e critérios de aceitação;
- c) Verificar se as características de desempenho do equipamento estão compatíveis com o exigido pelo método de estudo;
- d) Qualificar os materiais, por exemplo, padrões e reagentes;
- e) Planejar os experimentos de validação, incluindo o tratamento estatístico e
- f) Realizar os experimentos de validação.

Os parâmetros de validação devem estar visíveis em um procedimento documentado e conter, quando aplicável a seletividade, linearidade, sensibilidade, faixa de trabalho, limite de detecção e de quantificação, exatidão, precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e por fim, robustez. Alguns parâmetros podem ser incluídos e/ou excluídos, dependendo das condições do método [24].

De acordo com manuais internacionais de validação de procedimentos analíticos [24,103,105,106,107], segue a definição dos parâmetros de validação utilizados neste trabalho:

4.4.1.1 Exatidão

É o grau de concordância entre o valor medido e o valor de referência.

Quando uma amostra certificada está disponível, a exatidão do método deve ser verificada por meio da análise dessa amostra. Uma forma de avaliar estatisticamente a exatidão com uso de amostra certificada é através do erro normalizado, onde são consideradas as incertezas da concentração da amostra certificada e do método. No caso do material certificado NIST 2718 não conter Hg quantificado e certificado, optou-se

pelo uso do material certificado BCR 181, que possui concentração de Hg certificado. Além da avaliação da exatidão por meio do uso de materiais certificados, foram realizados testes de adição e recuperação.

4.4.1.2 Precisão

Ou assertividade, expressa o grau de dispersão de uma série de medidas que permitem verificar a estabilidade técnica, do equipamento, do analista, da amostra e influências do ambiente sobre a análise.

Neste parâmetro, foi avaliado o coeficiente de variação (ou desvio-padrão relativo, RSD) para 3 replicatas independentes de uma mesma amostra, neste caso os materiais certificados BCR 181 e NIST 2718. Foi avaliada a precisão dos métodos para as amostras de coque verde.

4.4.1.3 Linearidade

Consiste na capacidade de uma metodologia analítica em explicar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. É dita propriamente, a região ou intervalo de uma curva analítica em que a menor e a maior concentração, respondem com sinais analíticos próximos [24].

Com este parâmetro verificam-se os coeficientes de correlação obtidos. É pertinente ressaltar que o coeficiente de correlação não é o mesmo que coeficiente de determinação (R^2). O coeficiente de correlação traz informação do quanto a resposta instrumental apresenta similaridade com a equação da reta obtida por regressão linear. Já o coeficiente de determinação traz a informação da efetiva relação entre a variação da resposta instrumental e a quantidade do analito [24].

4.4.1.4 Limite de detecção e quantificação

Limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito presente na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, em confiabilidade de precisão aceitável, em função do limite do sistema (eletrônica, instrumental). Limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser determinada com confiabilidade de precisão aceitável [24].

A metodologia a ser adotada para a obtenção de LD e LQ depende do analista e condição do método. Uma metodologia interessante consiste no uso das curvas limites de previsão (CLPs), inferior (LPI) e superior (LPS) para um dado nível de confiança. Esta metodologia considera

as variações de resposta instrumental ao longo dos níveis da curva analítica.

Os tipos de regressão linear considerados neste trabalho foram o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) e o método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP), além do recomendado pela Resolução 899 da Anvisa [107] e ainda pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [106], que estima o LD através de três vezes o desvio padrão do sinal de 10 leituras do branco, dividindo pela inclinação da reta obtida pela equação. Para o LQ, dez vezes o desvio padrão do sinal do de 10 leituras do branco, dividindo também pela inclinação da reta.

4.4.1.5 Sensibilidade

É a taxa de mudança de resposta analítica em relação à mudança de concentração do analito. Geralmente, é expressa pelo coeficiente angular em uma curva analítica, obtido por regressão linear.

É determinada, geralmente, por intermédio da inclinação da reta no gráfico da curva analítica, indicando que o método é tão mais sensível quanto maior for o coeficiente angular da reta de regressão linear. Este parâmetro é de relevância e útil quando se compara os coeficientes angulares de outras retas de regressão obtidos por outros métodos na mesma faixa de aplicação.

4.4.1.6 Seletividade

Também designada especificidade, é a capacidade do método em determinar com exatidão o analito de interesse na presença de componentes passíveis de estarem presentes na amostra, como impurezas, produtos de degradação, efeitos de matriz, etc.

Este parâmetro foi avaliado para o método desenvolvido para o S onde, por interpretação dos gráficos 3D de forma qualitativa, se verificou a existência ou não de interferências.

4.4.1.7 Faixa de trabalho (ou intervalo de aplicação)

É o intervalo de concentração na qual o analito em questão pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis.

Para o Hg, o intervalo de aplicação se estende desde o LQ, em $\eta\text{g L}^{-1}$ e que é o mínimo quantificado até o último ponto da curva analítica,

que foi de 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Da mesma forma para o S, desde o LQ em mg L^{-1} até 25 mg L^{-1} .

4.4.1.8 Robustez

É a medida da capacidade do resultado permanecer inalterado com pequenas variações nos parâmetros do método.

Durante o desenvolvimento do método para a determinação de Hg total por CV AFS, o preparo mais adequado da amostra foi selecionado, as concentrações dos reagentes (HCl, SnCl_2 e KMnO_4) otimizadas, curvas de calibração construídas em diferentes dias, também diferentes curvas de calibração comparadas (adição de analito e padrão aquoso), estabelecendo-se dessa forma a condição ideal. Portanto, não foram feitos experimentos específicos de robustez, uma vez que, após os testes de otimização do método, praticamente não haviam mais variáveis possíveis de serem alteradas para realizar testes específicos de robustez.

Para a avaliação deste parâmetro no método desenvolvido para o S, a estabilidade da suspensão no decorrer de dez leituras foi avaliada.

4.4.1.9 Incerteza de medição

Diante desta garantia de qualidade do resultado analítico, a incerteza é um dos principais parâmetros associados ao resultado de uma medição. É reconhecido de forma disseminada que o resultado de uma medição não está completo se ocultar alguma expressão de incerteza relacionado a este. Apenas de posse de uma estimativa da incerteza podemos garantir a comparabilidade de dois resultados [24,108].

Formalmente, a nota 2 do item 5.4.5.2 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 assenta a avaliação da incerteza de medição do resultado com base no conhecimento científico dos princípios teóricos do método e na experiência prática, como uma das técnicas usuais para a determinação de um desempenho de um método. Dessa forma, a avaliação ou estimativa da incerteza de medição está diretamente associada à validação daquele método. A estimativa de uma incerteza de medição é um processo que envolve algumas etapas, as quais estão descritas a seguir [24,104,109]:

➤ Especificação do mensurado

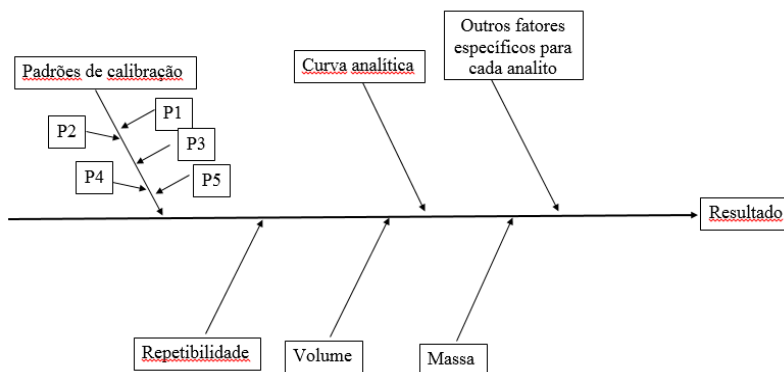
Deve-se estabelecer uma definição clara e a mais rigorosa possível do que está sendo mensurado, incluindo a relação (fórmula, modelo) entre o mensurando e as grandezas de entrada, isto é, grandezas medidas,

constantes, valores dos padrões de calibração, entre outros, das quais depende.

➤ **Identificação das fontes de incerteza**

Necessita-se listar as possíveis fontes de incertezas, fontes estas que contribuem para as incertezas das grandezas de entrada da relação especificada no item acima, podendo incluir outras fontes. Devem ser inseridas fontes originadas de hipóteses químicas, isto é, aproximações feitas no modelo proposto. É aconselhável a construção de um “diagrama de causa e efeito”, ou de “Ishikawa”, mais conhecido como “diagrama espinha de peixe” [24,110], ilustrado na Figura 9 de forma genérica.

Figura 9 – Modelo genérico e simplificado do diagrama de Ishikawa empregado na estimativa de incerteza da determinação de Hg total e S em amostra de coque verde.



Onde P1, P2, P3, P4 e P5 são os pontos da curva de calibração.

➤ **Quantificação dos componentes de incerteza**

Medir ou estimar o tamanho da incerteza associada a cada fonte de incerteza identificada. Para tanto, deve-se utilizar informações disponíveis em certificados, relatórios, documentos, estimativas com base em dados disponíveis na literatura (incertezas do tipo B), ou mesmo experimentos específicos para a obtenção de dados de fontes de incerteza (incertezas do tipo A).

➤ **Cálculo da incerteza combinada**

As contribuições de fontes individuais ou associadas estimadas na etapa da quantificação devem ser expressas como desvios padrão e combinadas de acordo com a regra apropriada, para produzir a incerteza padrão combinada (u_c). O fator de abrangência adequado deve ser empregado para gerar uma incerteza expandida (U), que caracterizará juntamente com o resultado da medição, o intervalo de confiança.

Existem guias disponíveis para auxílio na estimativa de incerteza [109,111,112], porém existem muitas variáveis que sempre serão peculiares ao processo de estimativa de incerteza, principalmente de um novo método proposto [113].

A incerteza de medição foi estimada utilizando diretrizes de Guia *Eurachem: Citac Relacre* [112], que é um guia de estimativa de incertezas analíticas baseado no *ISO GUM Uncertainty Guide* [111], e no *Guia Eurachem: Citac* [109] específicos para ensaios químicos e de divulgação europeia.

Como o método utiliza regressão linear, sabe-se que a incerteza de medição é uma variável de concentração, logo, apresenta valor máximo e mínimo ao longo da faixa de trabalho. As fórmulas e detalhes aplicados estão expostos nas seções de resultados e discussões, bem como nos anexos.

Para a validação dos dois métodos, elaborou-se protocolos de validação próprio, desenvolvido a partir de referências estabelecidas e de referência de validação na área da química [22,24,103,105,106,108,112]. As Tabelas 6 e 7 apresentam com detalhes os protocolos de validação seguidos para os métodos desenvolvidos e os respectivos resultados de validação, segundo as metodologias adotadas para as avaliações, se encontram na seção dos resultados.

Tabela 6 – Protocolo de validação para o Hg total.

Parâmetro de validação	Metodologia	Critério de aceitação
Exatidão	Erro normalizado, adição e recuperação	Erro normalizado $\leq 1,0 $; adição e recuperação $\geq 90\% \leq 120\%$
Precisão	Obtenção do coeficiente de variação (RSD) para 3 replicatas independentes de uma mesma amostra	Coefficiente de variação $\leq 5\%$
Linearidade	Obtenção do coeficiente de correlação, utilizando MMQO e MMQP para as regressões	$r \geq 0,999$
Limite de detecção	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] (MMQO e MMQP) e $3*SD/inclinação$ da curva [107] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$LD \leq 70\%$ do primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco
Limite de quantificação	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] (MMQO e MMQP) e $10*SD/inclinação$ da curva [107] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$LQ \leq$ primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco
Sensibilidade	Comparação da inclinação das curvas analíticas	Seleção do método com maior sensibilidade
Faixa de trabalho	Limitação entre o LQ ($\eta\text{g L}^{-1}$) e o último ponto da curva analítica	-
Incerteza de medição	Guias ISO GUM e Eurachem:CITAC	-

Tabela 7 – Protocolo de validação para o S via molécula de CS.

Parâmetro de validação	Metodologia	Critério de aceitação
Exatidão	Erro normalizado, adição e recuperação	Erro normalizado $\leq 1,0 $, adição e recuperação $\geq 90\% \leq 120\%$
Precisão	Obtenção do coeficiente de variação (RSD) para 3 replicatas independentes de uma mesma amostra	Coefficiente de variação $\leq 5\%$
Linearidade	Obtenção do coeficiente de correlação, utilizando MMQO e MMQP para as regressões	$r \geq 0,990$
Limite de detecção	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] (MMQO e MMQP) e $3*SD/inclinação$ da curva [107] ($mg L^{-1}$)	$LD \leq 70\%$ do primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco
Limite de quantificação	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] (MMQO e MMQP) e $10*SD/inclinação$ da curva [107] ($mg L^{-1}$)	$LQ \leq$ primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco
Sensibilidade	Comparação da inclinação das curvas analíticas	Seleção do método com maior sensibilidade
Seletividade	Verificação de ausência de espécie absorvendo no mesmo comprimento de onda do CS	Inexistência de espécies.
Estabilidade	Não aplicável ao método	-

(Continuação Tabela 7) - Protocolo de validação para o S via molécula de CS.

Robustez	Avaliação da estabilidade da suspensão	Soma das contribuições para incerteza máxima de 20% da incerteza final
Faixa de trabalho	Limitação entre o LQ (mg L ⁻¹) e o último ponto da curva analítica	
Incerteza de medição	Guias ISO GUM e Eurachem:CITAC	-

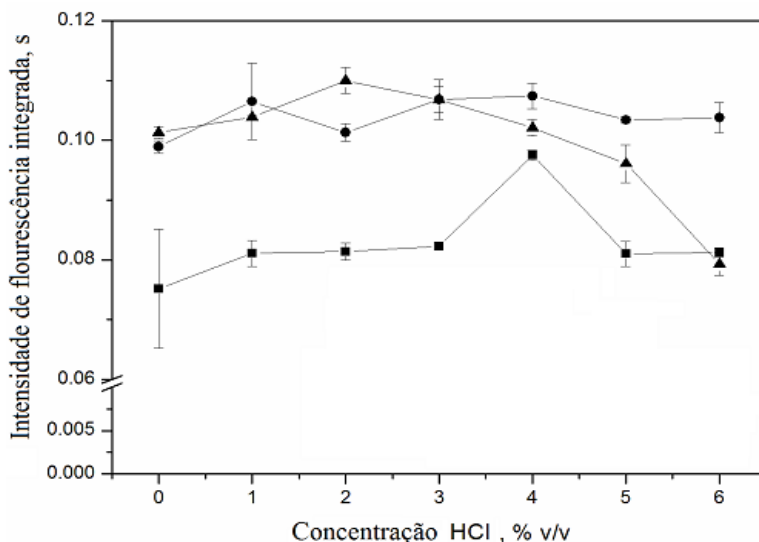
PARTE I

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O Hg

5.1 OTIMIZAÇÕES DOS REAGENTES PARA A GERAÇÃO DO VAPOR DE Hg

Para avaliar as melhores condições para a geração do sinal de intensidade integrada para o vapor de Hg, as concentrações dos reagentes usados, HCl, SnCl₂ e KMnO₄, foram otimizadas utilizando uma solução de padrão aquoso monoelementar de Hg de 0,100 µg L⁻¹, uma amostra de coque verde enriquecida com 0,100 µg L⁻¹ e um material certificado (BCR 181), estes dois últimos previamente digeridos com o preparo 4 (seção 4.3.1). Os resultados se encontram nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente.

Figura 10 – Efeito da concentração de HCl (% v/v) no sinal de intensidade de fluorescência integrada de Hg total por CV AFS (—■— Solução de padrão aquoso monoelementar (0,1 µg L⁻¹ Hg); —●— coque verde digerido (+ 0,1 µg L⁻¹ Hg); —▲— BCR 181 digerido).

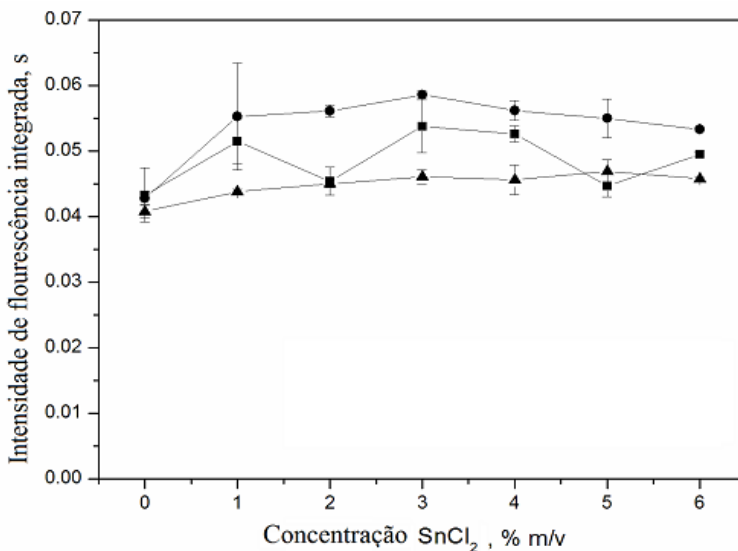


O HCl atua como complexante e é usado para dissolver a maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio, como o Hg (+ 0,80 V). Isso ajuda a preservar a forma iônica do Hg (Hg²⁺) [66].

Para a solução de padrão aquoso monoelementar e amostra de coque verde, a melhor condição de concentração observada para HCl foi de 4% v/v. Para o material certificado, o valor foi de 2%. Como condição de compromisso para ser empregada no uso das três soluções, a concentração de 3% v/v foi a escolhida para as futuras determinações.

Para as otimizações de SnCl_2 , as mesmas soluções foram empregadas. Este reagente tem a função de agente redutor, ou seja, reduz todo o Hg^{2+} em Hg^0 . A pureza deste reagente é de 98 %.

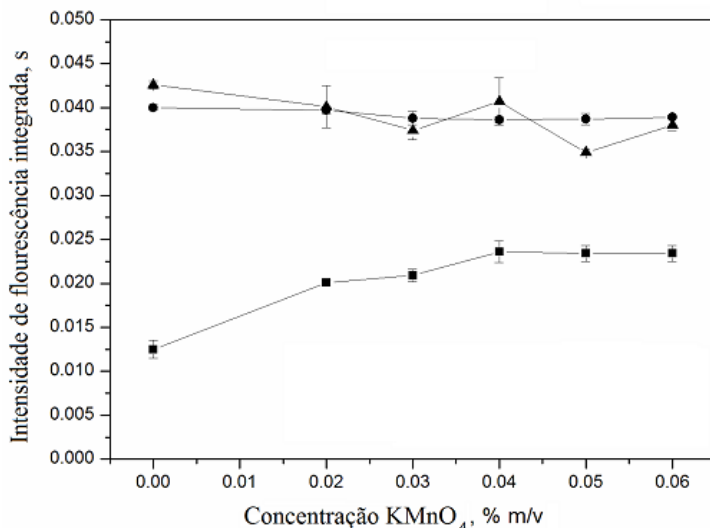
Figura 11 – Efeito da concentração de SnCl_2 (% m/v) no sinal de intensidade de fluorescência integrada de Hg total por CV AFS (—■— Solução de padrão aquoso monoelementar ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ Hg); —●— coque verde digerido (+ $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ Hg); —▲— BCR 181 digerido).



O comportamento observado foi mais uniforme nesse ensaio, sendo que a intensidade da fluorescência integrada variou pouco com o aumento da concentração de SnCl_2 . A condição ótima estabelecida foi de concentração 3% m/v.

Para assegurar a estabilidade do Hg^{2+} em solução, uma quantidade em excesso de KMnO_4 foi adicionado no momento do preparo das soluções de todas as amostras e também no branco da solução, as quais ficaram com cor violeta devido ao excesso.

Figura 12 – Efeito da concentração de KMnO_4 (% m/v) no sinal de intensidade de fluorescência integrada de Hg total por CV AFS (—■— Solução de padrão aquoso monoelementar ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ Hg); —●— coque verde digerido ($+ 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ Hg); —▲— BCR 181 digerido).



Para se obter a melhor condição da concentração deste reagente, foram empregadas as mesmas três soluções para a análise. As soluções de material certificado e coque verde tiveram comportamento semelhante. Já a solução de padrão aquoso monoelementar, mostrou um crescimento até a concentração de 0,04%, se mantendo estável após essa concentração.

A condição estabelecida para o KMnO_4 foi a de 0,04% (m/v). Para eliminar o seu excesso, que em contato com a luz oxida e forma um precipitado marrom (óxido de manganês), foi adicionado HONH_3Cl na mesma concentração (0,04% m/v).

Então a condição de compromisso eleita para o preparo das curvas de calibração e amostras digeridas foi de 3% para o HCl (v/v) e SnCl_2 (m/v), e 0,04% (m/v) para o KMnO_4 . Outros trabalhos também reportam o emprego desses reagentes nessas concentrações, os quais garantem a qualidade das análises quando da determinação de Hg total [55,56,57].

5.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO

Foi realizado um estudo prévio para comparar duas formas de calibrações: por padrão externo aquoso (que serão abordadas como padrão aquoso) e por adição de analito utilizando material certificado e uma amostra de coque verde digeridos.

Os dados obtidos se encontram na Tabela 8.

Tabela 8– Parâmetros de mérito para as curvas de calibração por padrão aquoso e adição de analito utilizando coque verde e material certificado BCR 181, pela técnica CV AFS.

Curvas de calibração	Faixa de calibração ng L ⁻¹	Inclinação ng L ⁻¹	r
Padrão aquoso	0 - 400	0,0009	0,999
Coque verde + adição *	0 - 400	0,0010	0,999
BCR 181+ adição *	0 - 400	0,0010	0,999

* Enriquecida com padrão aquoso monoelementar de Hg, concentração final de 0,100 µg L⁻¹.

Como a inclinação para o padrão aquoso foi praticamente a mesma apresentada pelas duas curvas de adição de analito, optou-se por utilizá-la nas determinações. Assim como as inclinações, o “r” será discutido na seção da validação do método, na *seção 5.5.3*, no parâmetro linearidade.

Para a determinação de Hg total na borra oleosa por CV AFS, foi utilizada a mesma curva de calibração utilizada para o coque verde. Na CV AAS, a curva de calibração utilizada também foi a de padrão aquoso, numa faixa linear de 0 a 24 µg L⁻¹, com r igual a 0,9999.

Outros trabalhos empregam com sucesso a calibração com padrão aquoso, nas mais variadas matrizes [56,57,115], o que indica que efeitos da matriz não são, neste caso, problemas que precisam ser contornados ou ainda, não apresentam este tipo de efeito.

5.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE COQUE VERDE E BORRA

Para avaliar se o Hg poderia ser completamente extraído, o material certificado foi submetido a cinco processos de digestão assistidas

por micro-ondas e outra duas formas mais brandas: extração com HNO_3 sob radiação em ultrassom em temperatura ambiente e a $85\text{ }^\circ\text{C}$, descrito na seção 4.3.

No tratamento de digestão assistida por micro-ondas, cinco meios reacionais contendo ácidos em diferentes quantidades, além da água e H_2O_2 (Figura 8), foram submetidos a um programa de temperatura conforme apresentado na seção 4.3. Após estes tratamentos, as soluções foram preparadas conforme descritos também na seção 4.3 e levados para análise.

Os cinco meios reacionais empregados na digestão não alcançaram a digestão total, pois restaram partículas sólidas após o processo. Isso se deve à complexa matriz do carvão que é semelhante a matriz do coque verde, no caso, em estudo. O coque verde recebe toda a carga residual do processo do refino do petróleo e é muito rico em matéria orgânica. Na Tabela 9, estão os resultados encontrados para todos os procedimentos.

Considerando que o Hg é um elemento volátil e o processo de extração foi realizado em tubos Falcon, os quais não são fechados hermeticamente, o máximo de temperatura aplicada foi de $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos, para evitar as perdas destes analito. Depois disso, as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante utilizado para as determinações.

Para todos os procedimentos de preparo de amostra, um estudo relacionada a representatividade da massa foi realizado, variando as massas de 80 à 200 mg. A quantidade de 100 mg apresentou valores satisfatórios e então essa massa foi adotada para a obtenção do valores encontrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores encontrados experimentalmente para o material certificado BCR 181. O meio reacional de cada procedimento se encontra na Figura 8 (valor certificado: $0,138 \pm 0,011 \mu\text{g g}^{-1}$)*.

<i>Procedimentos</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)^t</i>
Digestão 1	0,130
Digestão 2	0,231
Digestão 3	0,339
Digestão 4	0,134
Digestão 5	0,151
Extração (temp. amb.)	13,288
Extração (85 °C)	5,268

* O intervalo de confiança será abordado na seção 5.4, no item *incerteza final – Quadro 7*.

As determinações utilizando o sobrenadante das soluções mostraram que três procedimentos de digestões, 1, 4 e 5, foram os mais efetivos na extração do analito para a solução, porém o meio reacional contendo 4,0 mL de HNO₃, 1,0 mL de HCl e 0,5 mL de HF (digestão 4) foi o mais efetivo quando empregado outro material certificado: carvão SARM 20 e comparado com o seu valor certificado, que é $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ com nível de confiança de 95% , 0,180 a 0,270 e, o valor encontrado experimentalmente, foi de $0,24 \pm 0,010 \mu\text{g g}^{-1}$.

As extrações ácidas realizadas a temperatura ambiente e a 85 °C obtiveram valores muito acima do valor certificado. Isso pode ser devido a concomitantes presentes na matriz que consequentemente espalharam a radiação de fluorescência durante a medida. Para as digestões 2 e 3, os valores também ficaram acima do certificado para o BCR 181, indicando que aquele meio reacional não é adequado e que concomitantes não foram eliminados.

Frente a esse dados experimentais, optou-se então por empregar a digestão 4 nas determinações de Hg total nas amostras de coque verde. Para a borra, o preparo adotado foi a do método da EPA 3052.

5.4 EMPREGO DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS NAS AMOSTRAS

Depois de definidas as melhores condições para a geração de vapor do Hg, curva analítica a ser empregada, melhor preparo para a amostra de coque verde e encontrado um preparo de acordo com a EPA adequado para a borra, os resultados obtidos experimentalmente para o Hg total no coque verde e borra estão na Tabela 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 – Valores encontrados experimentalmente com suas respectivas incertezas finais para dez amostras de coque verde aplicando a digestão empregando a técnica de CV AFS.

<i>Amostras</i>	<i>Concentração Hg total (mg g⁻¹)</i>
Coque verde 1	0,116 ± 0,05
Coque verde 2	0,201 ± 0,05
Coque verde 3	0,110 ± 0,05
Coque verde 4	0,120 ± 0,05
Coque verde 5	0,150 ± 0,05
Coque verde 6	< LD
Coque verde 7	< LD
Coque verde 8	< LD
Coque verde 9	< LD
Coque verde 10	< LD

Algumas amostras de coque verde apresentaram concentrações muito baixas com valores de intensidade de fluorescência próximas ao valor encontrado para o branco. Portanto, em apenas cinco amostras de coque verde, além do material certificado, foi possível realizar uma quantificação confiável, com intervalo de confiança compatível e somente com uma técnica muito sensível como CV AFS seria possível quantificar. O intervalo de confiança será discutido na seção 5.5.6.

Para a borra, a concentração obtida experimentalmente foi bem maior, o que possibilitou comparar com a técnica de CV AAS em uma diluição de apenas cem vezes (Tabela 11).

Tabela 11 – Valores encontrados experimentalmente para Hg total em nove amostras de borra oleosa com seus respectivos RSDs, empregando o preparo do método da EPA 3052, através de duas técnicas analíticas.

<i>Amostras</i>	<i>CV AFS</i>		<i>CV AAS</i>	
	<i>Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	<i>%RSD</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	<i>%RSD</i>
Borra 1	60,2	16,6	50,8	10,2
Borra 2	42,5	8,6	46,7	6,6
Borra 3	213,4	7,2	215,1	8,4
Borra 4	228,1	15,5	-	-
Borra 5	376,6	11,2	134,4	6,8
Borra 6	296,7	8,52	159,8	4,9
Borra 7	288,1	9,4	181,5	15,2
Borra 8	233,8	13,3	-	-
Borra 9	180,4	10,9	172,4	3,3

A comparação da CV AFS com a CV AAS foi satisfatória frente a ausência de material certificado para a borra oleosa. Para as amostras de borra 1, 2, 3 e 9, os valores de concentração de Hg total foram próximas quando comparadas pelas duas técnicas. Para as amostras 5, 6 e 7 esses valores foram discrepantes, necessitando de mais estudos, pois a matriz de cada borra era diferente: algumas eram mais líquidas, outras mais pastosas, conferindo heterogeneidade à essa matriz e, por isso não garantiu resultados confiáveis.

Para avaliar melhor o método aplicado à borra, testes de adição e recuperação foram realizados. Uma quantidade conhecida do analito de Hg ($0,100 \mu\text{g L}^{-1}$) foi adicionada a uma amostra em duplicata que passaram pela etapa digestão, depois diluição com adição dos reagentes KMnO_4 e HONH_3Cl , para posterior determinação por CV AFS. Os resultados para a recuperação ficaram entre 87 e 116%. Esse processo desde as etapas do preparo (digestão), seguindo a diluição e adição dos reagentes, garante mais confiabilidade ao resultado, uma vez que o analito em questão passou pelas mesmas etapas que o analito presente na amostra de borra oleosa.

Testes de adição e recuperação para o coque verde serão comentados nos parâmetros de validação (*seção 5.5.1*), bem como outros parâmetros de validação que serão discutidos a seguir, mas cabe ressaltar que também foi seguido as mesmas etapas desde o preparo até a quantificação, para garantir as mesmas condições.

O método após otimizado foi ao encontro das necessidades expostas para o coque verde. As vantagens previstas para a técnica utilizada, CV AFS, de baixas concentrações em relação às outras técnicas

como, GF AAS, CV AAS, GC MS, foram confirmadas, além da fácil operação e da garantia da inserção de totalidade da amostra no sistema de detecção. Após otimizado o método, que permitiu análises em nível traço (ppb a ppt) foram atendidos os requisitos das legislações ambientais mais exigentes.

5.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A Tabela 5 apresentou um resumo do protocolo de validação adotado para a determinação de Hg total por CV AFS. Os resultados obtidos quando da aplicação do referido protocolo estão expostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da validação para o Hg total determinado por CV AFS.

Parâmetro de validação	Metodologia	Critério de aceitação	Resultado	Satisfaz o critério de aceitação ?
Exatidão	Erro normalizado, adição e recuperação	Erro normalizado $\leq 1,0 $;	0,071;	Sim
		Adição/recuperação $\geq 90\% \leq 120\%$	95 a 109%	Sim
Precisão	Obtenção do coeficiente de variação para 3 replicatas independentes do material certificado	Coeficiente de variação $\leq 5\%$	3,16%	Sim
Linearidade	Obtenção do coeficiente de correlação, utilizando MMQO e MMQP para as regressões	$r \geq 0,999$	0,9998 (MMQO e MMQP)	Sim
Limite de detecção	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114](MMQO e MMQP) e Anvisa [107]	$LD \leq 0,01$	0,005 (MMQO) 0,002 (MMQP) 0,003 (Anvisa)	Sim

(continuação Tabela 12) – Resultados da validação para o Hg total determinado por CV AFS (continuação).

Limite de quantificação	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] (MMQO e MMQP) e $10 \cdot SD / \text{inclinação da curva}$ [107] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$LQ \leq$ primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco	0,01 (MMQO) 0,003 (MMQP) 0,01 (Anvisa)	Sim
Sensibilidade	Comparação da inclinação das diferentes curvas analíticas	Seleção do método com maior sensibilidade	0,0009, 0,001 e 0,001	Sim
Faixa de trabalho	Limitação entre o LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) adotado e o último ponto da curva analítica	-	0,0106 a 0,4	Sim
Incerteza de medição ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Guias ISO GUM e Eurachem:CITAC	-	$\pm 0,048$ (MMQO) $\pm 0,036$ (MMQP)	-

5.5.1 Exatidão

Um dos critérios de aceitação para a exatidão foi que o erro normalizado, que compara as incertezas da concentração do material certificado ($0,138 \mu\text{g g}^{-1}$) e do método ($0,155 \mu\text{g g}^{-1}$) fosse menor ou igual a 1. Como preconizado pelo Inmetro [103], se o erro normalizado for ≤ 1 , então pode ser considerado que o resultado do laboratório é adequado.

O valor de 0,0071 foi obtido utilizando a equação que está em Anexo (A.1). Testes de adição e recuperação utilizando amostra de coque verde também foram realizados para avaliação desse parâmetro que também satisfizeram o critério de aceitação (95% a 105%).

5.5.2 Precisão

O valor obtido para o coeficiente de variação (RSD) foi de 3,16, o que foi satisfatório para a variação da leitura de três replicatas independentes do material certificado (BCR 181) atendendo o critério de aceitação.

5.5.3 Linearidade

Neste parâmetro, verificaram-se os coeficientes de correlação (r) obtidos, que apresentaram valores com, no mínimo, três zeros após a vírgula. As regressões lineares utilizadas consistiram no uso do MMQO e MMQP. O uso do MMQO para uma regressão linear diretamente a partir dos dados de resposta instrumental (no caso, a absorvância integrada correspondentes) versus o valor de entrada conhecido (no caso, concentração de Hg total, em $\mu\text{g L}^{-1}$) é uma aproximação e que pode resultar em erros sistemáticos [114]. Para isso, há a possibilidade de se verificar se o emprego do MMQO é mais adequado para a obtenção da curva analítica para posterior quantificação de amostra com concentração de Hg total desconhecido.

Para tal, e de acordo com o analista, pode ser precedidos testes estatísticos (teste de *Jackknife*) para a verificação de *outliers*, que são dados que devem ser descartados por serem considerados discrepantes em relação ao conjunto [116]. Em seguida, os dados devem ser submetidos ao teste de normalidade de resíduos (teste de *Ryan-Joiner*), para verificar se os resíduos dos dados seguem uma curva normal [116]. Os resíduos são definidos como a diferença dos valores previstos pela suposta curva analítica por MMQO para cada nível de concentração e os valores reais

para cada nível. Caso os resíduos não sigam uma normal, o MMQO não deve ser formalmente utilizado [116].

No caso dos resíduos seguirem uma normal, o teste de *independência de resíduos* (teste de *Durbin-Watson*), deve ser aplicado, para verificação de tendências entre os resíduos. Caso haja dependência, ou correlação evidente, o MMQO também não deve ser usado [116].

Finalmente, o teste de *homocedasticidade* (teste de *Brown-Forsythe*) deve ser procedido para verificação da homogeneidade das variâncias obtidas em cada nível de concentração (que é a condição de homocedasticidade propriamente dita) quando da leitura das soluções de calibração. A condição de homocedasticidade é um indicativo para aplicação do MMQO. Pode-se observar graficamente uma condição de *heterocedasticidade* (ausência de homocedasticidade), através de um gráfico de resíduos. Se os resíduos estiverem distribuídos de forma aleatória, o teste de homocedasticidade deve ser necessariamente aplicado, para a dissipação de dúvida. Caso pelo gráfico de resíduos já exista uma tendência clara, a condição de heterocedasticidade é praticamente certa, e a realização dos testes apenas confirmam a constatação visual [116].

Devido a linearidade obtida por MMQO ser idêntica à obtida por MMQP (0,998), estes testes citados acima não necessitaram de serem realizados.

No uso do MMQP, ou seja, uma regressão ponderada, leva em consideração o desvio padrão de cada nível individualmente e, os níveis de menor desvio padrão, possuem maior contribuição para a obtenção dos coeficientes angular e linear da equação da regressão linear (ver Figura 14).

As equações utilizadas para os cálculos de MMQO e MMQP se encontram no Anexo A.2 e A.3.

5.5.4 Limite de detecção e quantificação

Utilizou-se aqui o método do cruzamento das curvas de previsão e analítica [114]. Este método está ilustrado na Figura 13. Na prática, a curva limite de previsão superior é prolongada até interceptar o eixo y. Este ponto é então contraposto na curva analítica, e o ponto obtido por esta operação no eixo x corresponde ao limite de detecção.

As curvas limites de previsão (CLP) e limite de confiança (CLC) são traçadas para verificação gráfica da dispersão da resposta instrumental para cada padrão da curva analítica. Tais curvas contribuem, visualmente, para uma maior ou menor confiabilidade da regressão linear

ao longo da faixa de trabalho. As curvas de limite de previsão são representadas pelas curvas de limite de previsão superior e inferior, LPS e LPI, respectivamente.

Quanto mais próximas da curva analítica graficamente, maior é a precisão dos dados obtidos experimentalmente. Considerando uma resposta instrumental que esteja acima do ponto do eixo y que é interceptado pela curva limite de previsão superior com 95% de confiança, há apenas 2,5% de probabilidade desta resposta instrumental ser um branco ou um ruído [114].

Para a obtenção das curvas limites de previsão, deve-se traçar uma regressão por MMQO entre as variáveis de entrada conhecidas no eixo x (no caso, concentração do Hg em $\mu\text{g L}^{-1}$), e no eixo y foram usados valores calculados conforme a Equação 5, 6, 7, 8 e 9.

$$Y_{PI} = y_{icalc} - t_{95\%,n-2} \times \sqrt{s_{res}^2 / (p + x_i^2 \times s_a^2 + 2x_i \times cov(a, b) + s_b^2)} \quad (5)$$

Onde:

Y_{PI} é o valor do ponto do eixo y na curva LPI

Y_{icalc} é a resposta instrumental estimada pela equação de regressão dos dados originais por MMQO.

$T_{95\%, n-2}$ é o t de *student* para 95% de confiança e n-2 graus de liberdade.

n é o número de níveis da curva analítica (no caso, 6).

S_{res} é dado pela equação 6.

S_a é dado pela equação 7.

S_b é dado pela equação 8.

$cov(a, b)$ é a co-variância entre o coeficiente angular a e linear b da regressão linear (Anexo A).

$$S_{res} = \frac{\sqrt{m \times b^2 + \sum y_i^2 + a^2 \times \sum x_i^2 + 2ab \times \sum x_i - 2b \times \sum y_i - 2a \times \sum x_i y_i}}{m - 2} \quad (6)$$

Onde:

m é o número de leituras de padrões de calibração (no caso, 18).

y_i é o valor da resposta instrumental individual.

Onde:

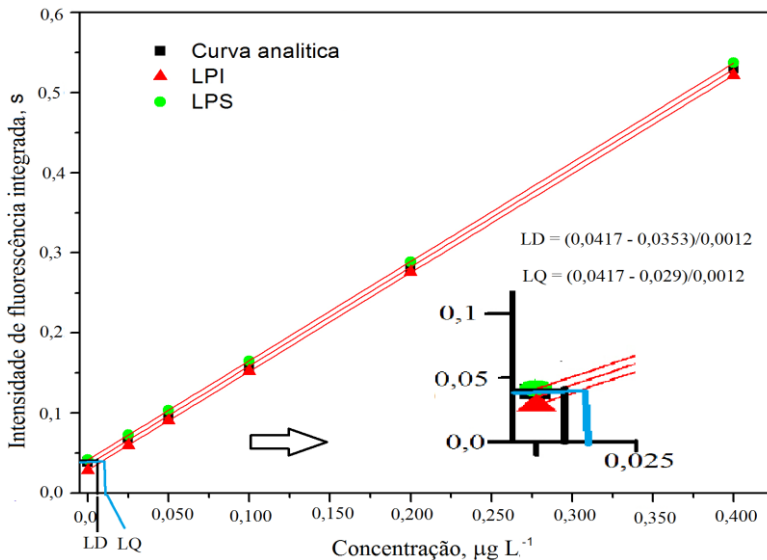
S_{xx} é dado pela equação 9.

$$S_a = S_{res} \times \sqrt{m/S_{xx}} \quad (7)$$

$$S_b = S_{res} \times \sqrt{\sum \frac{x_i^2}{S_{xx}}} \quad (8)$$

$$S_{xx} = m \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \quad (9)$$

Figura 13 – Método do cruzamento das curvas de previsão e analítica para a obtenção dos LD e LQ para o padrão aquoso monoelmental de Hg. LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior, obtidas pelo MMQO.



Para a obtenção dos valores do eixo y da curva LPS, basta trocar o sinal de diferença da Equação 5 pelo de soma. Para a obtenção das curvas limites de confiança (LC), deve-se traçar uma regressão por MMQO entre as variáveis de entrada conhecidas no eixo x, assim como nas curvas LP, e no eixo y devem ser usados valores conforme Equação 10. Da mesma

maneira, para obter os valores do eixo y da curva LCS, basta trocar o sinal de diferença da Equação 10 pelo de soma.

$$Y_{ci} = y_{i\text{calc}} - t_{95\% n-2} \times \sqrt{x_i^2 \times s_a^2 + 2x_i \times \text{cov}(a, b) + s_b^2} \quad (10)$$

Onde:

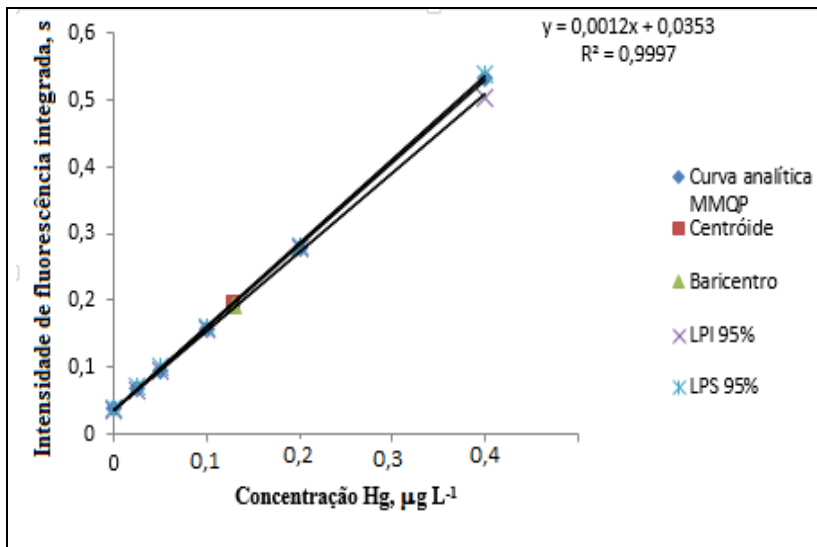
Y_{ci} é o valor do ponto do eixo y na curva LCI.

Na literatura, usam-se as curvas LCS e LCI para cálculo de LD e LQ [114]. Porém, optou-se por utilizar as curvas LPI e LPS, por englobarem a variação de resposta instrumental da amostra. O uso de LPI e LPS conduzem a LD e LQ mais conservadores [117], ou seja, valores mais altos que ampliam a margem de segurança.

Entretanto, a utilização do MMQO pode ser considerada uma aproximação, porque ao se usar tal método considera-se: ausência de *outliers*, que os resíduos da regressão seguem uma distribuição normal, que os resíduos são independentes entre si e há uma condição de homoscedasticidade (equivalência de variâncias ao longo dos níveis de concentração da curva analítica), os quais não foram avaliados.

Portanto, para fins de comparação dos parâmetros citados acima, foi realizada regressão por MMQP, como já exposto no item relativo a linearidade. Nessa regressão, são consideradas as variâncias individuais de cada nível de concentração ao longo da curva analítica. A Figura 14 mostra a curva analítica obtida segundo esse modelo, as curvas limites de previsão inferior e superior, o baricentro (ponto de maior confiabilidade da curva analítica) e o centroide (centro geométrico da curva analítica).

Figura 14 – Utilização do método do cruzamento das curvas de previsão e analítica para a obtenção do LD e LQ para o padrão aquoso monoelementar de Hg. LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior, obtidas pelo MMQP.



As curvas limite de previsão superior (LPS) e inferior (LPI) foram utilizadas para os cálculos do LD e LQ. Na Figura 14, ainda são indicadas no gráfico as posições do baricentro e o centróide. O primeiro corresponde ao ponto, em teoria, das curvas LPI e LPS mais se aproximam da curva analítica. O centróide corresponde ao ponto médio tanto para as variáveis de entrada do eixo x quanto para o ponto médio das respostas instrumentais (eixo y).

Para se avaliar a posição das LPI e LPS em relação ao eixo x é dada pela equação 11.

$$X_B = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i} \quad (11)$$

Onde:

X_B é a posição do baricentro em relação ao eixo x.

x_i é a variável de entrada individual no eixo x

w_i é dado pela equação 12.

$$w_i = \frac{1}{\left(\frac{s_{y_i}}{\sqrt{p}}\right)^2} \quad (12)$$

Onde:

S_{yi} é o desvio padrão da resposta instrumental em um nível.
 p é o número de leituras de soluções de calibração por nível

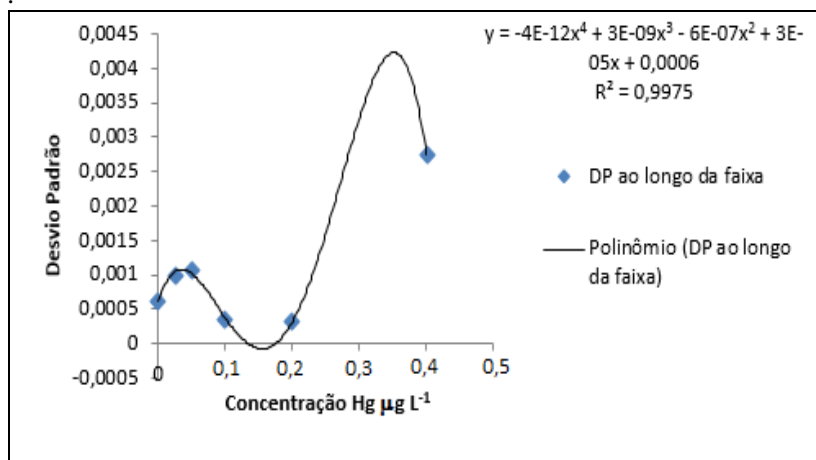
Cabe observar que para estimativa das curvas LPI e LPS e posteriormente para incerteza de medição (item 5.5.7), quando do uso de MMQP, é necessária uma estimativa do desvio padrão instrumental da amostra, em função da variável da entrada do eixo x [114]. Tal estimativa pode ser feita utilizando uma regressão de quarto grau, ou regressão polinomial, entre os desvios padrão das respostas instrumentais das soluções de calibração em função da concentração (eixo x) (Figura 15).

Com base na equação de regressão do gráfico da Figura 15, pode-se utilizar a equação 13 para a obtenção de Y_{PI} .

$$Y_{PI} = y_{icalc} - t_{95\%;n-2} \times \sqrt{(-4 \cdot 10^{-12} x_i^4 + 3 \cdot 10^{-9} x_i^3 - 6 \cdot 10^{-7} x_i^2 + 3 \cdot 10^{-5} x_i + 0,0006)^2 + (s_a^2 \times x_i^2 + 2cov(a, b))}$$

(13)

Figura 15 – Regressão de quarto grau para obtenção da previsão do desvio padrão instrumental da amostra.



Como a regressão linear para a obtenção dos coeficientes angular e linear a e b são diferentes, os parâmetros descritos nas equações 5 e 10 consequentemente também são diferentes, sendo que para uma regressão por MMQP são calculados conforme as equações 14, 15 e 16:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum w_i}{S_{xx}}} \quad (14)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum w_i x_i^2}{S_{xx}}} \quad (15)$$

$$S_{xx} = \sum w_i \times \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2 \quad (16)$$

Por fim, aplicando-se o rebatimento na Figura 14 conforme ilustrado na Figura 13, obtêm-se o LD e LQ, que expostos também na Tabela 13.

A Tabela 13 compara os valores de r , LD e LQ obtidos após as duas regressões, além de dados adquiridos por meio de outra metodologia recomendada pela Resolução 899 da Anvisa [107]. Foi notória a obtenção de menores LD e LQ quando utilizada regressão via MMQP.

Tabela 13 - Comparação da linearidade, LD e LQ utilizando diferentes métodos de regressão linear.

Parâmetro	MMQO	MMQP	Metodologia tradicional [107]
Linearidade	$r = 0,9998$	$r = 0,9997$	-
LD, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$

A linearidade se obteve pelo uso do MMQO e MMQP, que foram iguais. Em relação ao LD e LQ, o MMQO gerou valores maiores do que aqueles gerados com o uso do MMQP. Porém, foi adotado o uso do MMQO, tendo em vista que nesse caso houve uma maior margem de segurança para o método desenvolvido, visto que amostras de coque verde com baixa concentração podem ter sinais baixos o suficiente para serem confundido com variações do sinal do branco.

Frente a esses dados e considerações, outro parâmetro de validação que é a faixa de trabalho, ficou definida entre 0,0106 a 0,400 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.5.5 Sensibilidade

Para este parâmetro de validação, foram avaliadas as inclinações obtidas entre as curvas de calibração por padrão aquoso e adição de

analito (utilizando amostras de coque verde e BCR 181), as quais foram praticamente iguais: 0,0009, 0,0010 e 0,0010, conferindo igual sensibilidade.

Os parâmetros de validação seletividade e robustez não foram avaliados. A seletividade, devido ao equipamento ser específico para a análise de Hg, minimizando e/ou eliminando o efeito de interferências. Já para o parâmetro robustez, visto que nas etapas de desenvolvimento do método várias condições e variáveis foram fixadas depois de otimizadas, não houve variável disponível para testes específicos.

5.5.6 Incerteza de medição

A incerteza de medição foi estimada com diretrizes do Guia *Eurachem: Citac Relacre* [112], que é um guia de estimativa de incertezas analíticas baseado no *ISO GUM Uncertainty Guide* [111], e no *Guia Eurachem: Citac* [109] específico para ensaios químicos e de divulgação europeia. A etapa inicial do levantamento da incerteza de medição é a consideração de todas as fontes de incerteza (que, por definição, são desvios padrão) passíveis de influenciar no resultado de medição, a partir da *equação do mensurado* (Equação 17) e posterior mapeamento segundo o *diagrama de Ishikawa* (Figura 16):

$$C = w \times \frac{V_{F2}}{V_{pip}} \times \frac{V_{F1}}{m_{am}} + D + 10P \quad (17)$$

Onde:

C é a concentração de Hg total na amostra, em ng g^{-1} .

w é a concentração lida de Hg total na amostra de leitura, em ng L^{-1} .

V_{F1} é o volume final da solução da amostra, em L (tubo Falcon 50 mL).

m_{am} é a massa de amostra, em g.

V_{F2} é o volume final da alíquota da amostra de leitura, em mL (tubo Falcon 15 mL).

V_{pip} é o volume tomado de solução da amostra para diluição final, em mL.

D é o fator de repetibilidade do método, consta na equação para fins de estimativa de incerteza.

P é o fator de variação na concentração das soluções de calibração, consta na equação para fins de estimativa de incerteza.

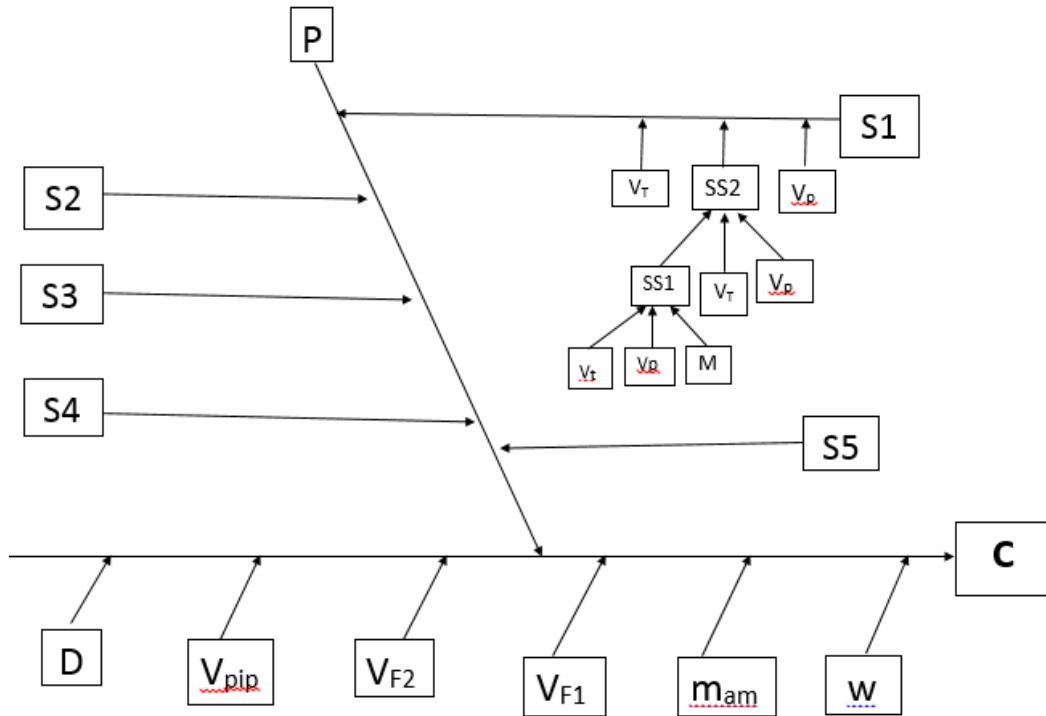
O valor “10” que está multiplicando a fonte P , é um coeficiente que relaciona a grandeza em que está a absorvância para mg g^{-1} , ou seja,

serve para corrigir as unidades e é obtido através da derivada da concentração em relação a P .

As fontes de incerteza, conforme ilustradas no diagrama de Ishikawa, afetam diretamente e indiretamente o resultado de medição. Aquelas que afetam diretamente (e estão apontadas para o eixo principal do diagrama) são as incertezas geradas pela regressão linear; a incerteza da massa da amostra pesada; a incerteza do volume da solução da amostra usando o tubo Falcon de 50 mL (V_{F1}); a incerteza gerada pela repetibilidade da metodologia; a incerteza do volume final da alíquota da amostra de leitura usando tubo Falcon de 15 mL (V_{F2}); a incerteza do volume pipetado (V_{pip}) e a incerteza combinada da concentração dos padrões de calibração (P).

A incerteza combinada da concentração dos padrões é discutida se realmente deve ser levada em consideração, pois existe o entendimento que esta já estaria englobada na incerteza gerada pela regressão linear. Decidiu-se neste trabalho, seguir o exemplo do *Guia Eurachem Relacre*, onde considera-se a incerteza combinada dos padrões de calibração como uma componente à parte, apontando diretamente para o eixo principal do diagrama de Ishikawa (Figura 16).

Figura 16 – Diagrama de Ishikawa para a metodologia proposta para o Hg total. LEGENDA: **C**: resultado da concentração de Hg total determinada na amostra, em ng g^{-1} ; **D**: Repetibilidade; **M**: incerteza da solução padrão estoque monoelementar de Hg; **m_{am}**: massa de amostra, engloba resolução, calibração e deriva da balança; **P**: Combinação dos padrões de calibração; **S1** a **S5**: Padrões de calibração de 1 a 5; **SS1**: Incerteza da concentração da solução estoque 1; **SS2**: Incerteza da concentração da solução estoque 2; **V_{F1}**: volume de diluição da amostra, engloba enchimento; **V_{F2}**: enchimento do tubo Falcon usando para preparar os padrões; **V_p**: Volume medido na micropipeta e engloba resolução, calibração, deriva e repetibilidade de micropipeta; **V_{pip}**: Incerteza do volume da micropipeta quando usado para medir a alíquota da amostra a ser diluída e engloba resolução, calibração, deriva e repetibilidade; **V_r**: incerteza do volume final da solução (tubo Falcon de 50 mL); **V_t**: Incerteza do volume das soluções (tubo Falcon de 15 mL); **W**: Regressão linear que fornece a concentração de Hg total em ng L^{-1} .



O fluxograma interno representando e apontado apenas para o ponto da curva de calibração S1 (padrão de calibração 1 como nominado na legenda) está sendo usado para exemplificar e simplificar o diagrama, mas se aplica à todos os pontos da curva (S2, S3, S4 e S5) da mesma maneira.

Foi desconsiderada a incerteza de resolução dos tubos Falcon para a medição dos volumes. Isso porque os tubos Falcon foram utilizados como balões volumétricos, considerando as marcações de interesse como se fossem meniscos.

As demais fontes de incertezas ilustradas no diagrama estão afetando indiretamente o resultado. Essas fontes estão relacionadas com a preparação das soluções de calibração e envolvem basicamente diluições a partir de uma solução estoque comercial de 1000 mg L⁻¹ de Hg.

Para a concentração da solução estoque 1 (SS1), tem-se:

$$C_{SS1} = M \times \frac{V_p}{V_t} \quad (18)$$

Onde:

C_{SS1} é a concentração da solução estoque 1.

M é a concentração da solução padrão estoque monoelementar.

V_p é o volume pipetado da solução padrão estoque monoelementar.

V_t é o volume final da solução estoque 1.

A equação para cálculo da concentração da segunda solução estoque (SS2) leva em consideração o valor obtido na Equação 18:

$$C_{SS2} = C_{SS1} \times \frac{V_p}{V_T} \quad (19)$$

Onde:

C_{SS2} é a concentração da solução estoque 2.

V_p é o volume pipetado da solução estoque 1.

V_T é o volume final da solução estoque 2.

Para os cálculos das concentrações da solução de calibração S1, segue:

$$S_1 = C_{SS2} \times \frac{V_p}{V_T} \quad (20)$$

Onde:

S_I é a concentração da solução de calibração 1.

V_p é o volume pipetado da solução estoque SS2.

V_T é o volume final da solução de calibração 1.

A relação descrita na equação 20 é a mesma para todas outras soluções de calibração. V_p é afetado diretamente pelas fontes de resolução, calibração, deriva e repetibilidade da micropipeta utilizada na medição deste volume.

Após o levantamento das fontes de incertezas, estas são então quantificadas e somadas, de acordo com a lei de soma de variâncias, onde se determinam as incertezas combinadas pela Equação 21.

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=0}^n u_n^2 c_n^2} \quad (21)$$

Onde:

u_c é a incerteza combinada, que é a soma quadrática das outras incertezas.

u_n é a fonte de incerteza individual.

c_n é o coeficiente de sensibilidade relativo à fonte de incerteza u_n .

$$c_n = \frac{\partial R}{\partial n} \quad (22)$$

Onde:

R é a grandeza que é afetada por n .

O coeficiente de sensibilidade é responsável pela correção das unidades durante o somatório das diferentes fontes de incerteza, além de conceder o devido peso àquela determinada fonte de incerteza e é definido na Equação 22. A utilização dos coeficientes de sensibilidade não é prevista no guia *Eurachem* [112] mas é fundamentada no *ISO GUM* [109].

Com essas definições, as fontes de incerteza levantadas para o método proposto puderam ser quantificadas e somadas. Inicialmente, o Quadro 1 traz o balanço de incerteza para as massas.



QUADRO 1

Ensaio						Valor de referência			Unidade	
Determinação de Hg total em coque verde por CV AFS - incerteza das massas						-			g	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_j		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{calib. balança}}$	incerteza da calibração da balança	0,00004	g	normal	2,01	1,0000	-	0,000020	452	50,00
$u_{\text{calib. balança tara}}$	incerteza da calibração da balança (tara)	0,00004	g	normal	2,01	-1,0000	-	-0,000020	452	50,00
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)			Unidade		
0,00003	normal	904		2,00	0,00006			g		

O valor de incerteza de calibração foi retirado do certificado de calibração da balança. A fonte de calibração segue uma distribuição de probabilidade normal (onde o divisor foi 2,01), segundo o certificado de calibração. Lembrando que uma distribuição normal é quando há uma variável aleatória contínua, onde o valor de incerteza é obtido via uma incerteza expandida.

Deve-se considerar que as massas registradas na balança são o resultado de uma operação de diferença:

$$m = m_t - m_r \quad (23)$$

Onde:

m é a massa registrada na balança;

m_t é a massa total do sistema (amostra + recipiente);

m_r é a massa do recipiente (ou massa da tara).

Ao final de todos os balanços de incerteza relacionados às fontes que afetam indiretamente o resultado, procede-se o balanço da incerteza final, onde calcula-se a *incerteza expandida* (U), que corresponde ao *intervalo de confiança* da medição (valor $\pm U$), para um certo grau de confiança que, neste trabalho, optou-se por trabalhar com um grau de 95% de confiança (ou 5% de significância). Para obter-se a incerteza expandida, utiliza-se a Equação 24.

$$U = u_c * k \quad (24)$$

Onde:

U é a incerteza expandida;

k é o fator de abrangência, que neste trabalho corresponde ao *t de student* para 95% de confiança e ao número de graus de liberdade efetivos (V_{eff}), que será abordado na sequência.

Para o balanço de incerteza dos volumes do tubo Falcon de 50 mL, que são utilizados na preparação da segunda solução estoque e está diretamente relacionado com a concentração dessa solução (Equação 19), a fonte de incerteza de enchimento foi verificado neste balanço que considera a variação ocorrida quando do preenchimento do tubo Falcon, ou seja, variações ao redor do menisco. Para avaliar esta fonte de incerteza, realizou-se ensaios de enchimento do tubo Falcon dez vezes, com água destilada (que a 25 °C tem densidade de 0,9982 g/cm³).

Cada uma das dez vezes era registrada a massa de água na balança, gerando os dados da Tabela A1 (ANEXO B). Após a conversão de massa

para volume, usando a densidade, calculou-se o desvio padrão (0,2121) para ser a fonte de incerteza relacionada ao enchimento, considerada incerteza do tipo A. Esse mesmo procedimento também foi adotado para o tubo Falcon de 15 mL e o desvio-padrão obtido foi de 0,1014 (Tabela A2, ANEXO B).

No Quadro 2, ao tratar do balanço de incerteza da concentração da primeira solução estoque (do padrão aquoso monoelementar de Hg), os graus de liberdade foram diferentes entre si. Essa diferença influencia no grau de liberdade efetivo – que fornece o grau de liberdade “real” em uma incerteza que combina diferentes fontes, e é obtido conforme Equação 25 (Equação de Welch-Satterthwaite).

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=0}^n (u_n c_n)^4 / v_n} \quad (25)$$

Onde :

V_{eff} é o número de graus de liberdade efetivos;

V_n é o número de graus de liberdade individual, de cada fonte de incerteza.

Nesta equação, caso todos os graus de liberdade individuais serem infinitos, o somatório tenderá a zero e o número de graus de liberdade efetivos será infinito. No caso do balanço de incerteza relativo ao volume final da solução (Quadro 3), o valor de v_{eff} foi de 11, após a aplicação da Equação 25, chegando a um fator de abrangência k de 2,25.



QUADRO 2

Ensaio					Valor de referência			Unidade		
Determinação de Hg total em coque verde por CV AFS - incerteza da concentração da solução estoque 1 (SS1)					10,000			mg/L		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{concestoque}}$	incerteza do padrão aquosos monoelementar	4,00000	mg/L	retangular	1,73	0,01	-	0,023094	1062	2,29
$u_{\text{volumetomado}}$	incerteza do volume de padrão aq. monoelementar	0,00251	mL	normal	2,25	100,00	mg/mL	0,111624	infinito	53,55
u_{voltubo}	incerteza do volume final da solução	0,235142	mL	normal	2,32	-1,00000	mg/mL	-0,101354	9	44,15
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)			Unidade		
0,1525	normal	46		2,06	0,3142			mg/L		

É importante observar que, quando os balanços de incerteza fornecem valores para serem usados em outros balanços, a incerteza expandida é utilizada e o divisor deve corresponder ao fator de abrangência específico. Por exemplo, a incerteza associada à concentração da segunda solução estoque é utilizada no cálculo de incerteza relativo à concentração da solução de calibração 1 (Quadro 4).

Ao se inserir na planilha, a incerteza da concentração da solução estoque é tratada com distribuição normal, com divisor sendo o próprio fator de abrangência usado na obtenção daquele valor, no balanço de incerteza específico. Para que seja aplicada a Equação 21, que combina as diferentes fontes de incerteza, todas as componentes devem estar no formato de um desvio padrão.

No cálculo de incerteza do Quadro 2, as fontes de incerteza correspondem às grandezas relacionadas na Equação 18: a concentração da solução estoque 1 (C_{SS1}) e o volume do tubo Falcon V_t . Os coeficientes de sensibilidade para a incerteza da concentração da primeira solução estoque, relativos a cada grandeza, devido à Equação 18, terão valores diferentes, conforme cálculo a seguir:

Relativo à M :

$$\frac{\partial C_{SS1}}{\partial M} = \frac{V_p}{V_t} = \frac{0,1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,01 \quad (26)$$

Relativo à V_p :

$$\frac{\partial C_{SS1}}{\partial V_p} = \frac{M}{V_t} = \frac{1000 \text{ mgL}^{-1}}{10 \text{ mL}} = 100 \text{ mgL}^{-1}\text{mL}^{-1} \quad (27)$$

Relativo à V_t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{SS1}}{\partial V_t} &= M \times V_p \times \left(-\frac{1}{V_{est1}^2} \right) \\ &= -\frac{1000 \text{ mgL}^{-1} \times 0,1 \text{ mL}}{(10\text{mL})^2} \\ &= -1 \text{ mg mL}^{-1}\text{L} \end{aligned} \quad (28)$$

Onde:

C_{SS1} é a concentração da solução estoque 1.

M é a concentração da solução de padrão estoque monoelementar.

V_p é o volume pipetado da solução de padrão aquoso monoelementar.
 V_i é o volume final da primeira solução estoque.

Os coeficientes de sensibilidade para incerteza da concentração da solução estoque 2 (SS2) são, seguindo a equação 19:

Relativo à C_{SS1} :

$$\frac{\partial C_{SS2}}{\partial C_{SS1}} = \frac{V_p}{V_T} = \frac{0,03 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} = 0,001 \quad (29)$$

Relativo à V_p :

$$\frac{\partial C_{SS2}}{\partial V_p} = \frac{C_{SS1}}{V_T} = \frac{10000 \mu\text{gL}^{-1}}{30 \text{ mL}} = 333,3 \mu\text{gL}^{-1}\text{mL}^{-1} \quad (30)$$

Relativo à V_T :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{SS2}}{\partial V_T} &= C_{SS1} \times V_p \times \left(-\frac{1}{V_T^2} \right) = -\frac{10000 \mu\text{gL}^{-1} \times 0,03 \text{ mL}}{(30\text{mL})^2} \quad (31) \\ &= -0,33 \mu\text{gL}^{-1}\text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

A planilha para a incerteza da solução estoque 2 (SS2) é semelhante à planilha do Quadro 2, com uma incerteza expandida (U) igual a $0,8166 \mu\text{g L}^{-1}$.

O Quadro 3 traz o balanço de incerteza para a medição de um volume feito com micropipeta de $100 \mu\text{L}$. Para a resolução, foi adotada a menor divisão (no caso $0,05 \mu\text{L}$). Os graus de liberdade para a resolução são ditos infinitos porque os valores não foram obtidos a partir de uma série de medidas (são incertezas do tipo B). Caso fossem definidos em uma série de medidas, seriam atribuídos valores iguais a $n - 1$, sendo n o número de medições realizadas (incerteza do tipo A).

Para a repetibilidade da pipeta, a tratativa foi similar à tratativa do tubo Falcon de 50 mL : dez medições realizadas, com o mesmo volume selecionado, seguida de pesagem das massas de água, conversão para volume utilizando a densidade da água e cálculo do desvio padrão (Tabela A3, ANEXO B), onde se obteve um valor de $1,057$ (Tabela A3, ANEXO B). Quando utilizada a micropipeta de $1000 \mu\text{L}$, o tratamento dado foi o mesmo e, no ensaio de repetibilidade, o desvio padrão encontrado foi de $2,719$ (Tabela A4, ANEXO B).



QUADRO 3

Ensaio					Valor de referência				Unidade	
Determinação de Hg total em coque verde por CV AFS - incerteza de medição de volume com pipeta de 100 μL					20 a 100				μL	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{calibração}}$	incerteza de calibração da pipeta	0,71470	μL	normal	2,00	1,00	-	0,357350	infinito	10,25
$u_{\text{derivabão}}$	incerteza de deriva da pipeta	0,00000	μL	retangular	1,73	1,00	-	0,000000	infinito	0,00
$u_{\text{repepipeta}}$	incerteza da repetibilidade da pipeta	1,05710	μL	normal	1,00	1,00	-	1,057102	9	89,68
$u_{\text{resolpipeta}}$	incerteza de resolução da pipeta	0,05	μL	retangular	1,73	1,00	-	0,028868	infinito	0,07
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade $\cong 95\%$)			Unidade		
1,1162	normal	11		2,25	2,5115			μL		

O Quadro 4 traz o balanço de incerteza para a concentração da solução do padrão de calibração 1 (S1), ou seja, o primeiro ponto da curva analítica (0,250 µg L⁻¹ ou 25 ng L⁻¹, que foi usado nos cálculos). Baseado na Equação 20, seguem os coeficientes de sensibilidade para incerteza da concentração da solução de calibração 1:

Relativo à C_{SS2} :

$$\frac{\partial S_1}{\partial C_{SS2}} = \frac{V_p}{V_T} = \frac{0,075 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} = 0,0025 \quad (32)$$

Relativo à V_p :

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_p} = \frac{C_{SS2}}{V_T} = \frac{10000 \text{ ngL}^{-1}}{30 \text{ mL}} = 333,3 \text{ ngL}^{-1}\text{mL}^{-1} \quad (33)$$

Relativo à V_T :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial V_T} &= C_{SS2} \times V_p \times \left(-\frac{1}{V_T^2} \right) = -\frac{10000 \text{ ngL}^{-1} \times 0,075 \text{ mL}}{(30\text{mL})^2} \\ &= -0,83 \text{ ngL}^{-1}\text{mL}^{-1} \end{aligned} \quad (34)$$

Para as demais soluções dos padrões de calibração (S2, S3, S4 e S5), o cálculo é o mesmo e a única diferença são os valores obtidos para os coeficientes de sensibilidade, devido aos diferentes volumes usados nas preparações de cada solução de calibração.

O Quadro 5 é relativo a combinação das incertezas das soluções de calibração, para enfim ser inserida no balanço final (Quadro 6).

Na incerteza final, são inseridas as fontes relativas à incerteza previstas na equação do mensurando (Equação 17) e que apontam diretamente para o eixo principal conforme ilustrado no diagrama de Ishikawa (Figura 16).



QUADRO 4

Ensaio				Valor de referência				Unidade		
Determinação de Hg total em coque verde por CV AFS - incerteza padrão de calibração 1 (S1)				25,00000				ng/L		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{concentração}}$	incerteza da concentração da solução estoque	816,59585	ng/L	normal	2,00	0,00250	-	1,020745	8461	86,00
$u_{\text{volume tubo falcon}}$	incerteza do volume final da solução de calibração	0,49201	mL	normal	2,32	-0,83	ng/mL	-0,176727	9	2,58
$u_{\text{volume pipetado}}$	incerteza do volume pipetado de solução estoque	0,00251154	mL	normal	2,25	333,333333	ng/mL	0,372081	11	11,43
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade $\cong 95\%$)				Unidade		
1,1007	normal	741	2,00	2,2015				ng/L		



QUADRO 5

Ensaio					Valor de referência				Unidade	
Determinação de Hg total em coque verde - incerteza combinada dos padrões (P)					0 a 400				ng/L	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{padrão 1}}$	incerteza combinada do padrão 1	2,2015	ng/L	normal	2,000	1,00	-	1,100725	740	0,33
$u_{\text{padrão 2}}$	incerteza combinada do padrão 2	4,5657	ng/L	normal	2,010	1,00	-	2,271472	336	1,40
$u_{\text{padrão 3}}$	incerteza combinada do padrão 3	8,4941	ng/L	normal	2,000	1,00	-	4,247048	2380	4,88
$u_{\text{padrão 4}}$	incerteza combinada do padrão 4	16,6792	ng/L	normal	2,000	1,00	-	8,339588	4568	18,82
$u_{\text{padrão 5}}$	incerteza combinada do padrão 5	33,2020	ng/L	normal	2,000	1,00	-	16,601024	4802	74,58
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)	Unidade					
19,2237	normal	7989	2,00	38,4474	ng/L					



QUADRO 6

Ensaio						Valor de referência			Unidade	
Determinação de mercúrio em coque de petróleo - incerteza final - MMQO						138,0			ng/g	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
U_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	1,69089	ng/L	normal	1,000	10,0000	L/g	16,908850	infinito	49,77
$U_{massa amostra}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	1381,8730	ng/g ²	0,039085	infinito	0,0003
$U_{padrões}$	incerteza combinada das soluções dos padrões de calibração	3,1276	ng/L	normal	2,000	10,0000	L/g	15,638218	8005	42,57
U_{pip}	incerteza do volume pipetado de solução	0,0065	mL	normal	2,320	184,2497	ng/gmL	0,514182	infinito	0,05
$U_{volumemterm}$	incerteza do volume da solução intermediária	0,2351	mL	normal	2,320	9,2125	ng/gmL	0,933726	9	0,15
$U_{volumeamostra}$	incerteza do volume final da solução amostra	0,0005	L	normal	2,320	2763,7460	ng/gL	0,586114	9	0,06
U_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	6,519	ng/g	normal	1,000	1,00	-	6,518689	2	7,40
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)	Unidade					
23,9674	normal	362	2,01	48,1745	ng/g					

Além de se obter a incerteza final quando considerando o MMQO, também foi possível considerando o MMQP, pois, como já mencionado, esse método considera as variâncias individuais de cada nível de concentração ao longo da curva analítica e assim comparar as duas incertezas finais obtidas, que estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Comparação da incerteza da regressão linear e incerteza final para a BCR 181 utilizando diferentes métodos de regressão linear.

Parâmetro	MMQO	MMQP
Incerteza da regressão linear, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,0017	0,0005
Incerteza final, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,048	0,036
Contribuição da regressão linear para incerteza final	49,7%	6,5%

Ficou evidente que o uso do MMQP gerou valores menores de incerteza na regressão linear, e conseqüentemente, menores incertezas finais. A contribuição da incerteza da regressão linear para incerteza final foi reduzida de 49,7% para 6,5%. Nesse caso, a maior fonte de contribuição para a incerteza final passa a ser a incerteza combinada dos padrões de calibração.

Se for considerado unicamente valores menores de LD, LQ e incerteza final, o uso do MMQP seria indicado. Todavia, para o método desenvolvido foi adotado o uso do MMQO porque os valores de LD e LQ estão dentro de uma margem segura para o método desenvolvido, visto que as amostras de coque verde com baixa concentração de Hg total apresentam sinal baixo, que pode ser confundido com variações de sinal do branco. Isso não se torna um critério ou parâmetro de aceitabilidade, além do mais não faria sentido a adoção de MMQO apenas para a obtenção de LD e LQ e adoção de MMQP para a obtenção da incerteza da regressão linear.

Para o levantamento da fonte de incerteza repetibilidade (D), um ensaio forneceu os dados para o levantamento desta fonte, que estão expostos na Tabela 15. O RSD obtido por este ensaio de repetibilidade foi utilizado na avaliação do parâmetro precisão.

É importante observar que a influência desta componente não se sobrepõe, em princípio, às componentes de enchimento do volume do tubo Falcon e repetibilidade da micropipeta, visto que estas fontes estão relacionadas à preparação dos padrões de calibração e este ensaio é para leituras do material certificado, que conforme descrição do método, não

passam pelo mesmo processo de preparação que as soluções de calibração.

Tabela 15 – Ensaio de repetibilidade para o BCR 181.

Replicata	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Leitura 1*	0,162
Leitura 2*	0,153
Leitura 3*	0,150
Média	0,155
SD	0,005
%RSD	3,16

* BCR 181 = 0,138 $\mu\text{g g}^{-1}$

Para a incerteza da regressão linear (w) foi utilizada a equação do exemplo do item A5.4 do Guia *Eurachem Citac* [109].

Para a definição dos coeficientes de sensibilidade relativos ao balanço de incerteza final, tem-se a partir da Equação 17:

$$\text{Relativo à } w: \\ c_w = \frac{\partial C}{\partial w} = \frac{V_{F2}}{V_{pip}} \times \frac{V_{F1}}{m_{am}} = \frac{15 \text{ mL}}{0,75 \text{ mL}} \times \frac{0,05 \text{ L}}{0,1 \text{ g}} = 10 \text{ Lg}^{-1} \quad (35)$$

Onde:

c_w é o coeficiente de sensibilidade relativo ao resultado obtido diretamente utilizando a curva analítica

Relativo à D :

$$c_D = \frac{\partial C}{\partial D} = 1 \quad (36)$$

Onde:

c_D é o coeficiente de sensibilidade relativo à repetibilidade do método.

Relativo à P :

$$c_P = \frac{\partial C}{\partial P} = 10 \text{ Lg}^{-1} \quad (37)$$

Onde:

c_P é o coeficiente de sensibilidade relativo à combinação das concentrações das soluções de calibração.

Relativo à V_{F2} (considerando amostra certificada):

$$c_{V_{F2}} = \frac{\partial C}{\partial V_{F2}} = \frac{w}{V_{pip}} \times \frac{V_{F1}}{m_{am}} = \frac{13,8 \text{ ngL}^{-1}}{0,75 \text{ mL}} \times \frac{0,05 \text{ L}}{0,1 \text{ g}} = 9,2125 \text{ ng g}^{-1} \text{ mL}^{-1} \quad (38)$$

$c_{V_{F2}}$ é o coeficiente de sensibilidade relativo ao volume das soluções padrões.

Relativo à V_{F1} :

$$c_{V_{F1}} = \frac{\partial C}{\partial V_{F1}} = \frac{w}{V_{pip}} \times \frac{V_{F2}}{m_{am}} = \frac{13,8 \text{ ngL}^{-1}}{0,75 \text{ mL}} \times \frac{15 \text{ mL}}{0,1 \text{ g}} = 2763,7 \text{ ng g}^{-1} \text{ L}^{-1} \quad (39)$$

$c_{V_{F1}}$ é o coeficiente de sensibilidade relativo ao volume de diluição da amostra.

Relativo à V_{pip} :

$$\begin{aligned} c_{V_{pip}} &= \frac{\partial C}{\partial V_{pip}} = \frac{w \times V_{F1} \times V_{F2}}{m_{am}} \times \left(-\frac{1}{V_{pip}^2} \right) \\ &= -\frac{13,8 \text{ ngL}^{-1}}{(0,75 \text{ mL})^2} \times \frac{15 \text{ mL}}{0,1 \text{ g}} \times 0,05 \text{ L} \\ &= 184,2 \text{ ng g}^{-1} \text{ mL}^{-1} \end{aligned} \quad (40)$$

$c_{V_{pip}}$ é o coeficiente de sensibilidade relativo ao volume pipetado.

Relativo à m_{am} :

$$\begin{aligned} c_{m_{am}} &= \frac{\partial C}{\partial m_{am}} = \frac{w \times V_{F1} \times V_{F2}}{V_{pip}} \times \left(-\frac{1}{m_{am}^2} \right) \\ &= -\frac{13,8 \text{ ngL}^{-1}}{0,75 \text{ mL}} \times \frac{15 \text{ mL}}{(0,1 \text{ g})^2} \times 0,05 \text{ L} \\ &= 1381,9 \text{ ng g}^{-2} \end{aligned} \quad (41)$$

Onde:

$c_{m_{am}}$ é o coeficiente de sensibilidade relativo à massa da amostra.

5.6 APLICAÇÃO DO MÉTODO

Com a incerteza final obtida pelos dois métodos (MMQO e MMQP), a média para as concentrações obtidas experimentalmente para o material certificado BCR 181, com nível de confiança de 95%, e para as amostras de coque verde estão na Tabela 16.

Tabela 16 – Concentrações de Hg total encontrada experimentalmente com suas respectivas incertezas finais em amostras de coque verde e BCR 181* empregando suspensão pela técnica CV AFS.

<i>Amostra</i>	<i>Concentração de Hg total (mg g⁻¹)</i>	<i>MMQO</i>	<i>MMQP</i>
Coque verde 1	0,116	± 0,048	± 0,036
Coque verde 2	0,201	± 0,048	± 0,036
Coque verde 3	0,110	± 0,048	± 0,035
Coque verde 4	0,120	± 0,048	± 0,036
Coque verde 5	0,150	± 0,048	± 0,035
BCR 181	0,155	± 0,048	± 0,036

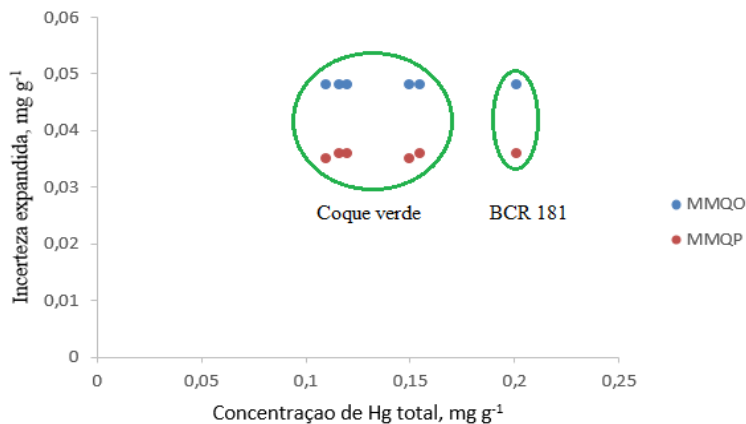
* BCR 181: 0,138 ± 0,011 µg g⁻¹

O intervalo de confiança foi calculado para as amostras de coque verde seguindo os cálculos aplicados para a obtenção da incerteza expandida [112].

A baixa concentração de Hg total nas amostras de coque verde associada à matriz complexa levam à altas incertezas, chegando a até aproximadamente 43% no pior caso – concentração de Hg total de apenas 0,110 mg g⁻¹.

Foram plotados os valores de concentração final de Hg total versus a incerteza com o objetivo de encontrar uma relação matemática, que está demonstrada na Figura 17.

Figura 17 – Relação entre a concentração final de Hg total determinada em cinco amostras de coque verde e BCR 181 com a incerteza final obtida para cada amostra.



Ao se fazer uma análise do gráfico (Figura 17), foi verificado que não foi possível estabelecer uma relação matemática que descrevesse a incerteza final em função da concentração de Hg total nas amostras. Percebe-se que, quando utilizado ambos os métodos, MMQO e MMQP, os valores de incerteza ($\pm 0,048$ e $\pm 0,036$, respectivamente) foram maiores quando comparados ao valor de incerteza certificado para o BCR 181 ($\pm 0,011$), e foram praticamente constantes e iguais em relação às amostras de coque verde ($\pm 0,048$ e $\pm 0,036$, respectivamente para todas as amostras).

Portanto, como não foi possível estabelecer uma função direta, cada resultado deverá ter seu intervalo de confiança estimado via balanço de incerteza individual. Porém, isto não significa um procedimento trabalhoso em uma análise de rotina, visto que basta basicamente inserir os diferentes valores de absorvância corrigida obtida para cada amostra no mesmo balanço de incerteza já traçado, calculando-se assim a incerteza expandida individual.

A validação permitiu uma melhor avaliação do desempenho do método proposto e a identificação de possíveis alvos para se alcançar a minimização de erros sistemáticos. Para a exatidão, por exemplo, a utilização do BCR 181 permitiu uma avaliação quantitativa ao invés de uma avaliação subjetiva.

Na avaliação da linearidade, pôde-se observar que o uso de diferentes modelos de regressão impacta diretamente em alguns parâmetros de validação como LD, LQ e incerteza de medição. Na literatura existem trabalhos que utilizam ferramentas estatísticas para a escolha do modelo de regressão [50,113].

Entretanto, cabe aqui ressaltar que a escolha do modelo melhor aplicável a este método levou em conta um conservadorismo no sentido de garantir uma maior margem de segurança na determinação do Hg, principalmente em amostras com baixa concentração, como as amostras de coque verde investigadas. Portanto, não se fez uso de tais ferramentas estatísticas para a escolha do modelo.

Na etapa de validação foram obtidos LDs e LQs muito próximos quando comparados com as metodologias adotadas [42]. A incerteza de medição especificamente permitiu a quantificação da real contribuição das fontes de erro.

Neste método, a significativa contribuição da incerteza combinada das soluções de calibração foi em grande parte resultado do alto desvio padrão da repetibilidade do instrumento volumétrico (micropipeta) utilizado. Logo, o uso de um instrumento volumétrico mais preciso garantiria uma menor incerteza combinada da solução de calibração e consequentemente uma menor incerteza final.

PARTE II

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O ENXOFRE

6.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO FORNO DE GRAFITE

Para avaliar as condições do forno de grafite a respeito da qualidade em relação ao tempo de uso ou número de queimas, se teria algum efeito significativo sobre a intensidade da absorvância medida, foram empregadas solução aquosa de sulfato de amônio com concentração de 40 mg L⁻¹ e uma suspensão do material certificado NIST 2718, enriquecidos com a mesma solução de sulfato de amônio. O recobrimento permanente, ou não, da plataforma de grafite com W (1g L⁻¹), também foi avaliado neste ensaio utilizando forno velho e novo.

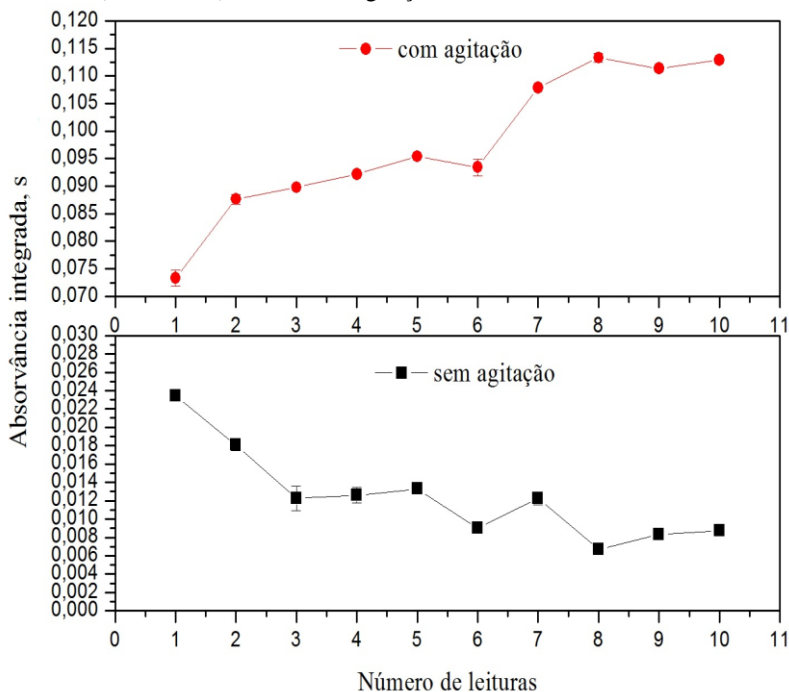
De acordo com os dados obtidos, o forno de grafite novo recoberto com W fornece um maior sinal de absorvância integrada para as duas soluções empregadas, indicando que a molécula de CS é preservada, alcançando a estabilidade da molécula formada pelo S, como já investigados em outros trabalhos quando empregado outros modificadores [16,118]. Também a condição de forno novo é favorável para um maior sinal de intensidade, sendo esta então a condição mais propícia e indicada no emprego das determinações de S via molécula de CS.

6.2 AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE INTERFEREM NA ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO

Outro fator importante analisado foi a estabilidade da suspensão associada à agitação durante as análises e a concentração de Triton X-100, as quais influenciam diretamente na estabilidade das partículas suspensas, já que a decantação é inevitável quando suspensões estão em repouso [68].

As partículas da amostra rapidamente decantavam ao fundo do copo amostrador e, ao retirar uma alíquota para a análise, era sugado praticamente o dispersante, fazendo com que o sinal da absorvância diminuísse de forma crítica (Figura 18). Por isso, foi crucial a agitação com o auxílio de uma pipeta *pasteur* durante as análises, onde agitou-se até seis vezes bem ao fundo do copo amostrador para revolver o que já havia decantado, sempre com a mesma intensidade para que não influenciasse a robustez.

Figura 18 - Avaliação da estabilidade da suspensão empregando o material certificado (NIST 2718), com e sem agitação.



Em relação a concentração do Triton X-100, que é uma espécie de detergente não iônico de fórmula molecular $C_{34}H_{62}O_{11}$ e frequentemente utilizado como detergente para solubilização em membranas proteicas, foi importante a avaliação de sua concentração, pois o coque verde contém resquícios de óleo e ácidos graxos e, por isso, simplesmente disperso em água, as partículas sólidas aderiam na parede do tubo Falcon e na parede do copo amostrador, fazendo também com que houvesse perdas significativas no sinal de absorvância.

Ao se adicionar o Triton X-100, as partículas sólidas ficavam mais estáveis no meio aquoso. A concentração também foi avaliada e observou-se que uma mínima quantidade deste detergente (0,05% m/v) utilizada era suficiente para estabilizar as partículas, já que no momento de avolumar a solução, poderiam ocorrer erros volumétricos no preenchimento e, também em concentrações maiores de Triton X-100, formavam-se bolhas dentro do forno de grafite e ao correr o programa de

temperatura, estas bolhas “estouravam” na etapa de secagem levando a possíveis perdas do analito. A absorvância do Triton X-100 corresponde, em uma concentração de 0,2 % w/v, a um comprimento de onda de 254 nm. Em uma concentração de 0,5%, a absorvância é de 278 nm. Portanto, a concentração de 0,05% não interfere no comprimento de onda observado para a molécula de CS (257,8894 a 258,1752 nm).

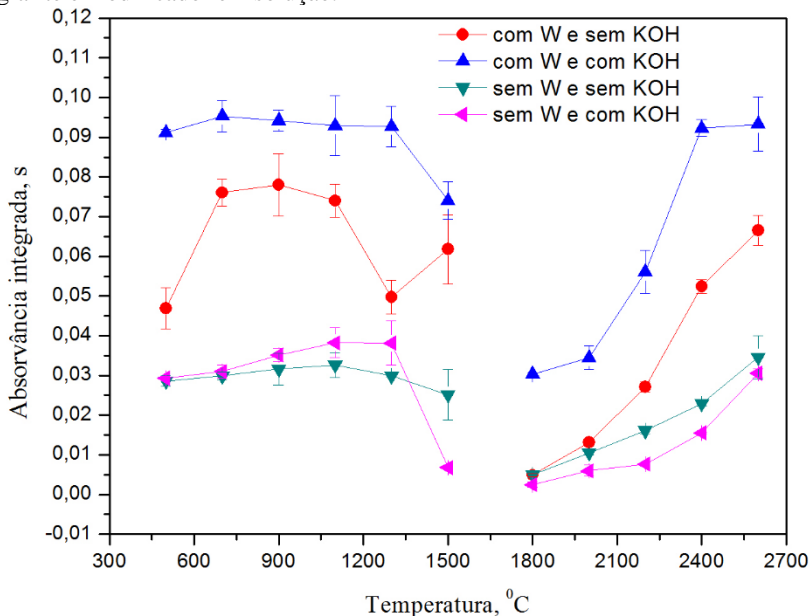
A granulometria do coque verde e do material certificado também foram avaliadas no que diz respeito a estabilidade e também ao critério de validação robustez, pois interferia de forma muito significativa: quanto maior era a partícula sólida, mais rapidamente precipitava, mesmo utilizando o Triton X-100. Então, para se obter uma melhor estabilidade em solução e aumentar a superfície de contato das partículas, as amostras depois de maceradas foram processadas em um moinho de bolas. A granulometria obtida com uma malha de nylon ficou em torno de 45 µm para ser empregada na análise.

6.3 OTIMIZAÇÕES NO HR-CS MAS

6.3.1 Estudo das curvas de pirólise e vaporização para o material certificado e coque verde

Depois de avaliadas as condições do forno de grafite e estabilidade da suspensão, foram realizadas curvas de pirólise e vaporização com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica do S via molécula de CS no material certificado, NIST 2718 (Figura 19) e, depois da melhor condição encontrada, foram construídas as curvas de pirólise e vaporização para a amostra de coque verde (Figura 20), e por fim para os padrões aquosos de sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tiourea, com a finalidade de comparar o comportamento térmico do analito.

Figura 19 – Estudo das curvas de pirólise e vaporização para o material certificado NIST 2718 ($m = 10 \text{ mg}$; $V = 25 \text{ mL}$) na obtenção da molécula de CS, em meio 3% v/v HNO_3 e Triton X-100 com e sem recobrimento na plataforma de grafite e modificador em solução.



Para este estudo, foi empregada uma suspensão com concentração aproximada de 57 mg L^{-1} de S, em meio 3% v/v ácido, em quatro condições diferentes: plataforma recoberta com W sem KOH como modificador em solução (c/W; s/ KOH); plataforma recoberta com W e com KOH em solução (c/W; c/ KOH); sem W e sem KOH (s/W; s/ KOH) e por fim, sem W e com KOH (s/W; s/ KOH). A concentração do W é de (1 g L^{-1}) e KOH 1% m/v.

KOH foi pesquisado como modificador em solução para promover a estabilidade térmica de moléculas como o PO e CS [119], o qual demonstrou ser eficiente para esta função e com base nestes dados, optou-se por empregar o KOH nas determinações de S nas amostras de coque verde.

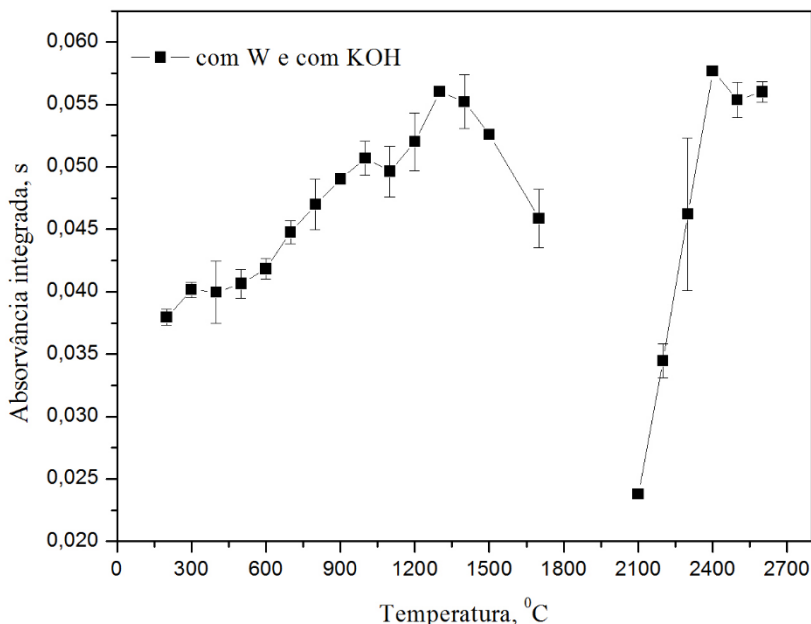
Pela figura, pode-se perceber na etapa da pirólise que a estabilidade térmica da molécula de CS se estende desde baixas temperaturas a elevadas, exceto para a condição que utiliza plataforma recoberta com W e sem modificador KOH em solução (c/W; s/ KOH), que a estabilidade térmica se encontra em uma faixa menor, de 700 a 1100 °C.

Porém, a condição da plataforma recoberta com W e KOH como modificador em solução (c/ W; c/ KOH), mostrou uma maior estabilidade térmica para a molécula e também um maior valor de absorvância integrada, devido ao favorecimento da formação da molécula de CS. Essa condição foi a adotada, assim como a temperatura de 1000 °C para a pirólise. Não foram realizadas pirólises abaixo de 500 °C, pois a essa temperatura não eliminaria os concomitantes presentes na complexa matriz de coque verde e material certificados.

Para o estudo da vaporização da molécula, em todas as condições analisadas houve um aumento da absorvância integrada com o aumento da temperatura e o comportamento da estabilidade térmica para as quatro condições foram semelhantes, porém uma maior intensidade é observada quando também é empregada a condição da plataforma recoberta com W e KOH como modificador em solução (c/ W; c/ KOH), adotando então esta condição, com a temperatura de 2600 °C para a vaporização da molécula de CS. Esses resultados só vieram a reforçar os estudos das condições do forno de grafite, em que o uso da plataforma recoberta com W é a condição mais indicada.

Frete a estes resultados onde a melhor condição para o NIST 2718 foi estabelecida com a plataforma recoberta com W, usando KOH como modificador em solução e as temperaturas de pirólise e vaporização de 1000 e 2600 °C, respectivamente, foram então construídas as curvas para a amostra real: o coque verde, que estão ilustrada na Figura 20.

Figura 20 – Estudo das curvas de pirólise e vaporização para o coque verde (36 mg em 0,01 L), em meio 3% v/v HNO₃ e Triton X-100, com plataforma de grafite recoberta com W e modificador KOH em solução.



As curvas de pirólise foram construídas a partir da temperatura de 300 °C e foram crescentes conforme a temperatura foi aumentada, variando pouco a estabilidade térmica. Isso provavelmente se deve aos concomitantes existentes na matriz do coque verde, já que matriz tem grande carga de matéria orgânica, solventes orgânicos insolúveis e também um baixo teor de minerais [1], o que dificulta a eliminação completa da matriz e seus concomitantes. Para preservar a molécula de CS nesta etapa, a temperatura de pirólise foi estabelecida em 1000 °C.

Para a temperatura de vaporização, o comportamento foi crescente até a temperatura de 2400 °C e, as temperaturas posteriores se mantiveram num mesmo patamar, levemente abaixo. Para garantir a completa atomização e evitar possíveis perdas da molécula de CS, o programa de temperatura passava diretamente da etapa de pirólise para a vaporização no modo FP (*Full Power*). A temperatura de vaporização definida foi a de 2600 °C.

6.3.2 Curvas de pirólise e vaporização para o sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia

Os mesmos estudos foram empregados para os padrões aquosos do sal sulfato de amônio e para os compostos orgânicos cloreto de L-cisteína e tioureia, todos em uma concentração de 15 mg L^{-1} . A escolha desses se deu após a verificação e testes com os outros compostos citados na seção 4.4.2. No caso do sulfato de cobalto hepta hidratado e persulfato de potássio, observou-se um comportamento muito semelhante ao sulfato de amônio (ANEXO C), por isso foi optado por apenas um sal inorgânico, no caso, o sulfato de amônio.

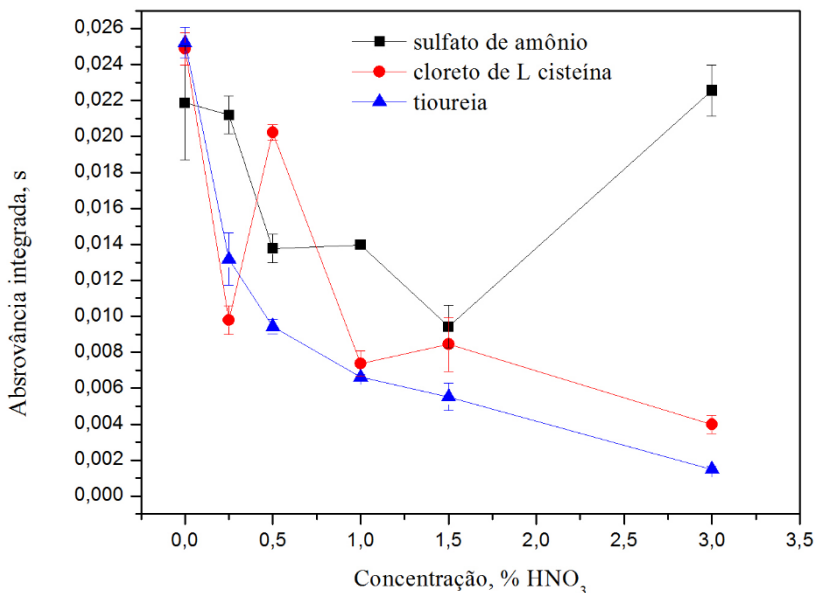
No caso dos compostos orgânicos, o dioctil apresentou baixas temperaturas de pirólise (ANEXO D), o que não é adequado no emprego do coque verde devido a sua complexa matriz. No caso da tioacetamida, seu comportamento foi similar ao da tioureia, porém não se optou por este composto devido aos fatores de riscos por este representados, como irritabilidade aos olhos e pele [120].

Também foi investigado o paládio (Pd) juntamente com o magnésio (Mg) como outro modificador em solução, afim de avaliar se a formação da molécula de CS era favorecida. Foram empregadas soluções de cloreto de L-cisteína e tioureia, porém, os sinais de absorvância integrada foram inferiores aos observados quando utilizado o KOH e, ao se construir as curvas de calibrações com padrão aquoso destes compostos, não foram obtidos valores experimentais condizentes com o certificado e ambos apresentaram valor abaixo do esperado.

Também observou-se que ao construir as curvas de calibração com padrão aquoso do sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína, tioureia e também por adição de analito em meio ácido, mesmo com as melhores condições definidas (forno em bom estado, uso de W como modificador permanente e KOH em solução), não se obtinha resultados satisfatórios para o NIST 2718.

Frente a isso, decidiu-se averiguar o efeito do ácido HNO_3 nas soluções dos padrões aquosos, variando a concentração de 0 a 3% v/v (Figura 21).

Figura 21 – Estudo do efeito da concentração de HNO_3 nas soluções de sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia, com concentração de 15 mg L^{-1} cada, na obtenção do sinal de absorvância integrada para a molécula de CS.

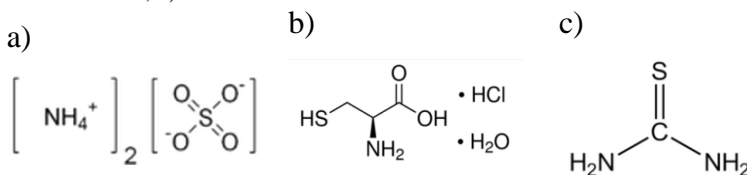


De acordo com os dados obtidos, ao se aumentar a concentração ácida, a intensidade da absorvância integrada diminui, com exceção do sal inorgânico sulfato de amônio, que teve um comportamento atípico pois, após o decaimento com o aumento da concentração ácida, a absorvância aumentou significativamente na concentração de 3%, contrário ao que vinha sendo observado até então, o que é considerado um *outlier*. Perante esses resultados, há a evidência que a molécula de CS não é preservada na presença de HNO_3 nas soluções destes três compostos.

Uma possível explicação em relação a tioureia é que este composto é um reagente redutor forte que, em meio ácido, se decompõe em formas complexas, até a degradação final em uréia e enxofre elementar. A decomposição por oxidação da tioureia há formação de enxofre ou mesmo sulfatos, em seus estados de oxidação mais elevado. É também oxidado ao dissulfeto de formamidina, que existe como um íon em solução [121].

Logo, a ausência de HNO_3 preserva a ligação $\text{C}=\text{S}$ ali existente. As propriedades básicas da tiourea são extremamente sensíveis a variação do pH de uma solução diluída em ácido forte. Para o cloreto de L-cisteína, a preservação da molécula CS também é comprometida, onde o S está ligado a um hidrogênio e a um carbono. Em relação ao sulfato de amônio, o HNO_3 reage formando outro ácido e outro sal, no caso o H_2SO_4 e NH_4NO_3 , respectivamente. A Figura 22 mostra a estrutura molecular desses compostos.

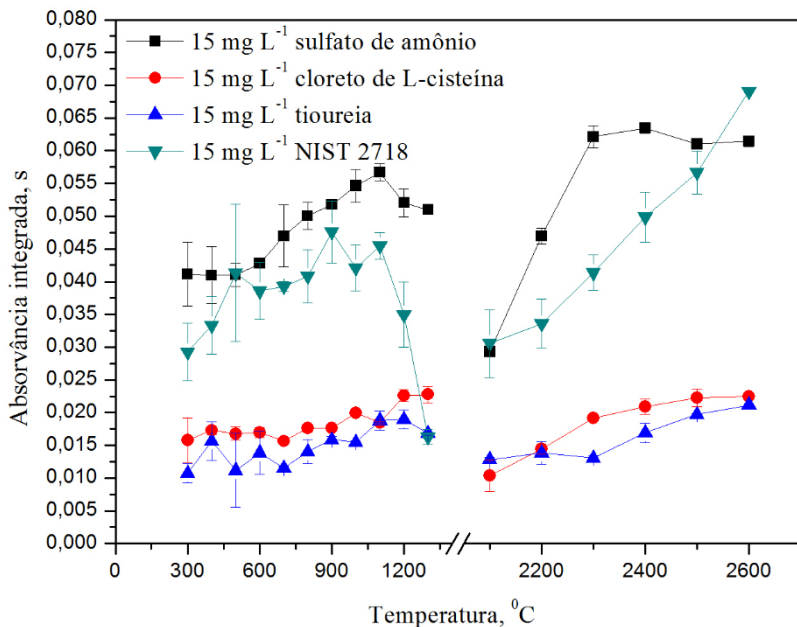
Figura 22 – Fórmula estrutural: a) Sulfato de amônio; b) cloreto de L cisteína monohidratada; c) tiourea.



Diante destes dados, optou-se por não utilizar um meio ácido nas soluções aquosas para a construção das curvas de calibração e para a determinação de S nas suspensões do material certificado e amostras reais, já que a concentração ácida é um fator crítico na geração da molécula de CS usando qualquer composto, seja orgânico ou inorgânico, como fonte de S, principalmente para os orgânicos, já que o S está prioritariamente na forma orgânica no petróleo [15], consequentemente, no coque.

A partir disso, as curvas de pirólise e vaporização foram reconstruídas para o sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína, tiourea e para o material certificado (Figura 23) sem a adição de HNO_3 .

Figura 23 – Construção das curvas de pirólise e vaporização para as soluções aquosas de sulfato de amônio; cloreto de L-cisteína; tioureia (todas 15 mg L^{-1} de S) e suspensão do material certificado (m = 10 mg, V = 25 mL), com Triton X-100, sem HNO_3 . Plataforma de grafite recoberta com W e modificador KOH em solução.

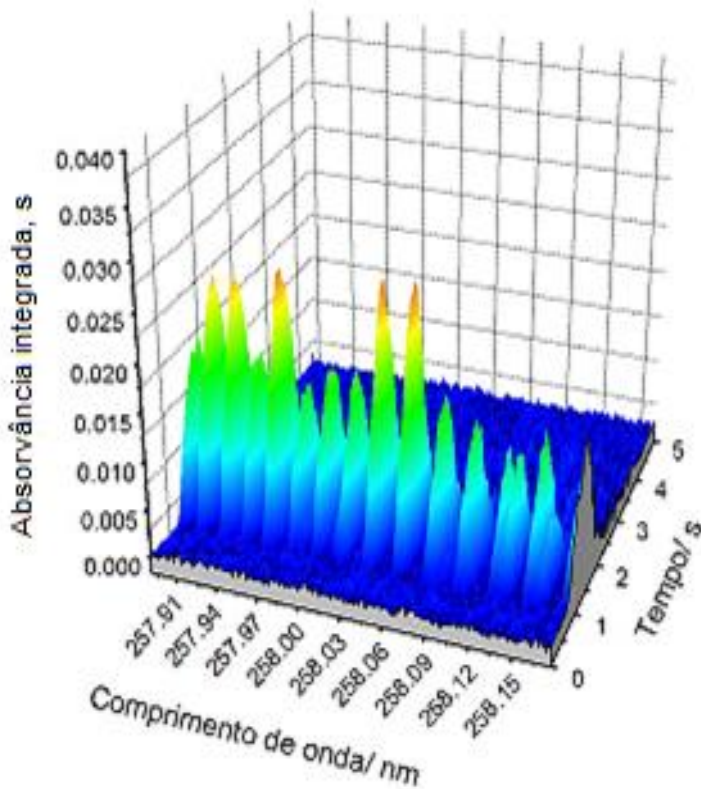


A maior intensidade observada para o sulfato de amônio, mesmo sendo todas as soluções de mesma concentração de S, é explicada pelo fato do teste com o sulfato ter sido feito em um dia diferente e com forno de grafite novo, o que justifica o maior sinal, já que o forno usado para as outras soluções já tinha um certo número de queimas.

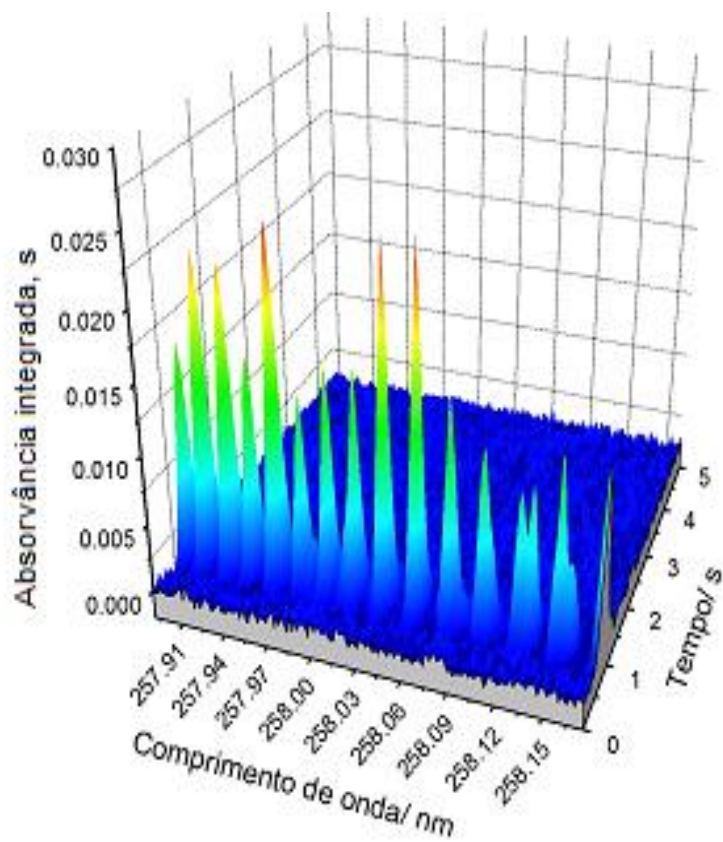
As temperaturas estabelecidas para a pirólise e vaporização também foram de 1000 °C e 2600 °C respectivamente, mostrando que o ácido não influencia nas temperaturas, apenas na geração da molécula de CS. Os gráficos em 3D obtidos nessas respectivas temperaturas estão ilustrados na Figura 24.

Figura 24 – Espectro 3D da molécula de CS obtidos para as soluções de: a) sulfato de amônio (15 mg L^{-1}); b) cloreto de L-cisteína (15 mg L^{-1}); c) tioureia (15 mg L^{-1}); d) suspensão do material certificado ($m = 10 \text{ mg}$, $V = 25 \text{ mL}$). T_p : $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; T_{vap} : $2600 \text{ }^\circ\text{C}$. $\lambda_I = 258,03 \text{ nm}$.

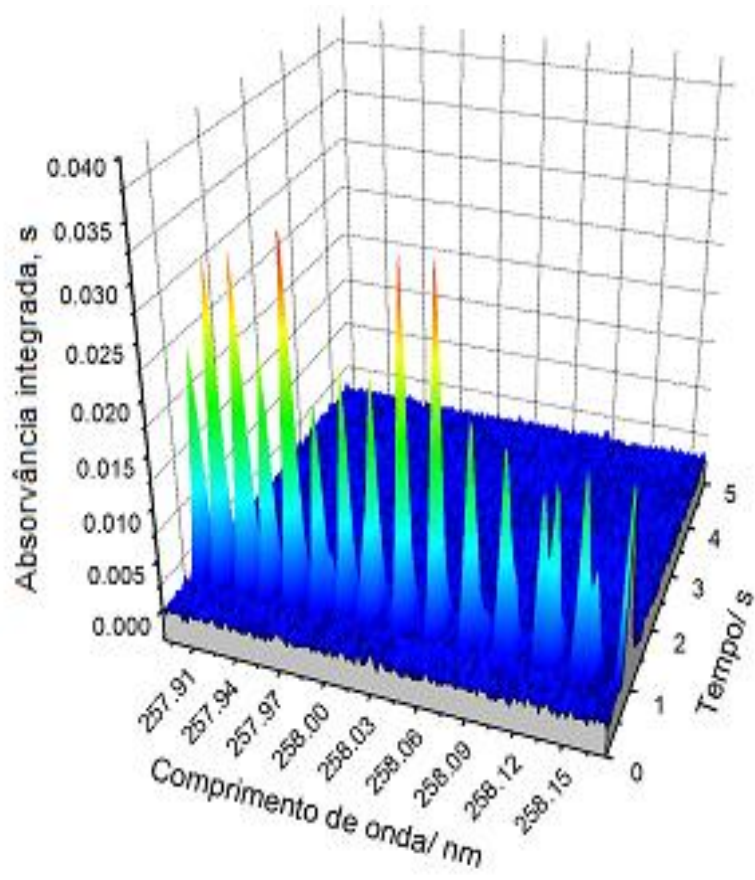
a) Sulfato de amônio



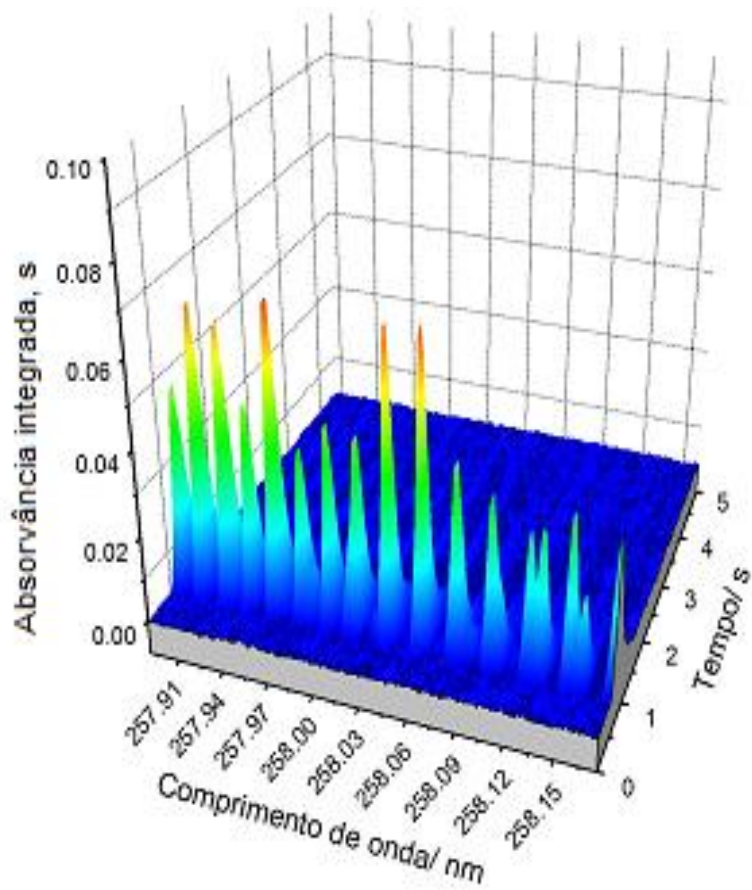
b) Cloreto de L-cisteína



c) Tiourea



d) NIST 2718



Através da Figura 24, percebe-se que o perfil da molécula de CS e o tempo de integração são semelhantes para o material certificado, tioureia e cloreto de L-cisteína. O sulfato de amônio apresentou um perfil levemente diferenciado, porém o tempo de integração foi similar.

Para averiguar então se todas essas condições estudadas são adequadas para a determinação de S no material certificado e na forma de suspensão, foram construídas as curvas de calibração por padrão aquoso desses três compostos, com e sem a adição de HNO₃, para avaliar experimentalmente se o valor certificado do material de referência seria obtido. Na Tabela 17 estão os valores encontrados.

Tabela 17 – Valores obtidos experimentalmente para o material certificado NIST 2718 através das curvas de calibração com padrão aquoso, com e sem HNO₃. Temperatura de pirólise e vaporização: 1000 °C e 2600 °C, respectivamente. Valor certificado para o NIST 2718: 47,03 ± 0,079 mg g⁻¹.

Com ácido	mg g ⁻¹			Média	SD
Sulfato de amônio	21,00	24,92	25,08	23,66 ± 7,80	2,31
Cloreto de L-cisteína	82,82	87,78	82,20	84,26 ± 6,23	3,05
Tioureia	61,58	63,61	62,60	62,60 ± 7,24	1,01
Sem ácido					
Sulfato de amônio	46,87	48,41	47,64	47,64 ± 5,46	0,77
Cloreto de L-cisteína	48,66	50,28	49,47	49,47 ± 5,01	0,81
Tioureia	46,33	45,58	46,88	46,26 ± 2,56	0,65

Os valores encontrados experimentalmente para o material certificado quando não adicionado ácido nas curvas de calibração com padrões aquosos, ficaram concordantes com o valor certificado, mostrando um desvio padrão (SD) satisfatório.

Para as curvas construídas com ácido, o SD foi maior e os valores encontrados experimentalmente não foram satisfatórios. Isso se deve ao estudo anterior onde observou-se que não é necessário a adição de ácido, já que as reações que são promovidas em meio ácido não são favoráveis para a estabilidade da molécula de CS.

Os parâmetros de mérito obtido através das curvas de calibração com padrão aquoso, na geração da molécula de CS, com e sem a adição de ácido, também estão expostos e discutidos no item 6.4, na validação do método.

O intervalo de confiança será abordado na seção 6.4.9, o qual é tratado como a incerteza expandida (*U*), que é um parâmetro de validação, bem como os outros parâmetros de mérito.

O método após otimizado foi de encontro às necessidades expostas para o coque verde. As vantagens previstas para a técnica utilizada [16], HR-CS AAS, a qual o software [97] permite analisar o ambiente espectral da molécula de CS foram confirmadas. Após otimizado o método, este permitiu análises em níveis satisfatórios para questões ambientais segundo a necessidade da indústria.

Após a otimização, constatou-se que o método proposto disponibiliza uma análise relativamente rápida, com um preparo de amostra simplificado. Além disso, o uso do KOH se confirmou como adequado para a estabilização térmica na geração da molécula de CS, juntamente o W que foi usado como modificador permanente. Tal constatação é suportada pelas curvas de pirólise e vaporização (Figura 24). A otimização do Triton X-100 também foi de grande importância por garantir uma melhor relação entre a estabilidade da suspensão e um menor risco de perdas na etapa de inserção de amostra.

6.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A Tabela 7 apresentou um resumo do protocolo de validação adotado para o método em questão: S via molécula de CS por HR-CS MAS. Os resultados obtidos quando da aplicação do referido protocolo estão expostos na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados da validação para o S via molécula CS (* sulfato de amônio; ** cloreto de L-cisteína; *** tiourea)

Parâmetro de validação	Metodologia	Critério de aceitação	Resultado		Satisfaz critérios de aceitação?	
			Com HNO ₃	Sem HNO ₃	Com HNO ₃	Sem HNO ₃
Exatidão	Erro normalizado, adição e recuperação	Erro normalizado $\leq 1,0 $	* 2,58 ** 9,45 *** 3,16	* 0,18 ** 0,44 *** 0,09	Não	Sim
		adição e recuperação $\geq 90\% \leq 120\%$	-	*** 87 a 101%	-	Sim
Precisão	Obtenção do coeficiente de variação para 3 replicatas independentes	Coefficiente de variação $\leq 5\%$	* 9,77 % ** 1,04 % *** 10,5 %	* 1,04 % ** 1,05 % *** 1,06 %	* Não *** Não	Sim

(continuação Tabela 18) - Resultados da validação para o S via molécula CS (* sulfato de amônio; ** cloreto de L-cisteína; *** tioureia) (**continuação**).

Linearidade	Obtenção do coeficiente de correlação, utilizando MMQO para as regressões e MMQP para a tioureia sem ácido.	$r \geq 0,990$	* 0,9983 ** 0,9954 *** 0,9953	* 0,9941 ** 0,9970 *** 0,9977 (MMQO) e *** 0,9914 (MMQP)	Sim	Sim
Limite de detecção	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] por MMQO e somente para a tioureia sem HNO ₃ por MMQP e 3*SD/inclinação da curva [107] (mg L ⁻¹)	$LD \leq 70\%$ do primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco	* 1,21 ** 2,00 *** 1,84	* 1,40 ** 0,96 *** 0,87 (MMQO); *** 1,52 (MMQP); *** 0,30 (tradicional)	Sim	Sim

(continuação Tabela 18) – Resultados da validação para o S via molécula CS (* sulfato de amônio; ** cloreto de L-cisteína; *** tiourea) (**continuação**).

Limite de quantificação	Cruzamento entre as curvas de previsão e analítica [114] por MMQO e somente para a tiourea sem HNO ₃ por MMQP e 10*SD/inclinação da curva [107] (mg L ⁻¹)	$LQ \leq$ primeiro nível de concentração da curva analítica, não considerando o branco	*2,39 ** 4,00 *** 3,70	*2,80 ** 1,96 *** 1,72 (MMQO); *** 2,14 (MMQP); *** 0,80 (tradicional)	Sim	Sim
Sensibilidade	Comparação da inclinação das curvas analíticas	Seleção do método com maior sensibilidade	*0,0037 ** 0,0017 *** 0,0032	*0,0044 ** 0,0042 *** 0,0046	Não	Sim
Seletividade	Verificação de ausência de espécie absorvendo no mesmo comprimento de onda do CS	Inexistência de espécies.	-	Ver Figura 29	-	Sim

(continuação Tabela 18) – Resultados da validação para o S via molécula CS (* sulfato de amônio; ** cloreto de L-cisteína; *** tiourea) (**continuação**).

Faixa de trabalho	Limitação entre o LQ (mg L^{-1}) e o último ponto da curva analítica	-	*2,39 a 25 ** 4,00 a 25 *** 3,70 a 25	*2,80 a 25 ** 1,96 a 25 *** 1,72 a 25	Sim	Sim
Robustez	Avaliação da contribuição percentual da estabilidade da suspensão na incerteza final	Contribuição percentual máxima de 20%	* 1 % ** 1 % *** 1%	* 2% ** 2, *** 6 % (MMQP) *** 5 % (MMQO)	Sim	Sim
Incerteza de medição (mg g^{-1})	Guias ISO GUM e Eurachem:CITAC	-	*7,80 ** 6,23 *** 7,24	*5,46 ** 5,01 *** 2,53 (MMQP) *** 2,23 (MMQO)	-	-

6.4.1 Exatidão

Para uso do erro normalizado, os valores obtidos foram calculados pela equação (Anexo A.1) e os resultados julgados adequados quando menores ou iguais a 1. Os valores foram satisfatórios apenas para a condição sem HNO_3 .

Para a condição que foi usado ácido, os valores ficaram bem acima do valor certificado para o NIST 2718, devido as reações que ocorrem em meio ácido e que, de alguma forma, interferem na quantificação da molécula de CS. Portanto, a melhor condição encontrada foi a da tiourea sem ácido, seguida do sulfato de amônio e cloreto de L-cisteína também sem ácido.

Também foi realizada a adição e recuperação do material certificado apenas usando a tiourea sem HNO_3 , em triplicata, onde os valores de recuperação obtidos foram de 87 a 101%.

6.4.2 Precisão

Os valores obtidos para os coeficientes de variação (RSDs) foram também considerados satisfatórios para os três compostos sem HNO_3 , atendendo o critério de aceitação de coeficiente de variação menor ou igual a 5%. Apenas o cloreto de L-cisteína ficou dentro do critério de aceitação quando utilizado HNO_3 .

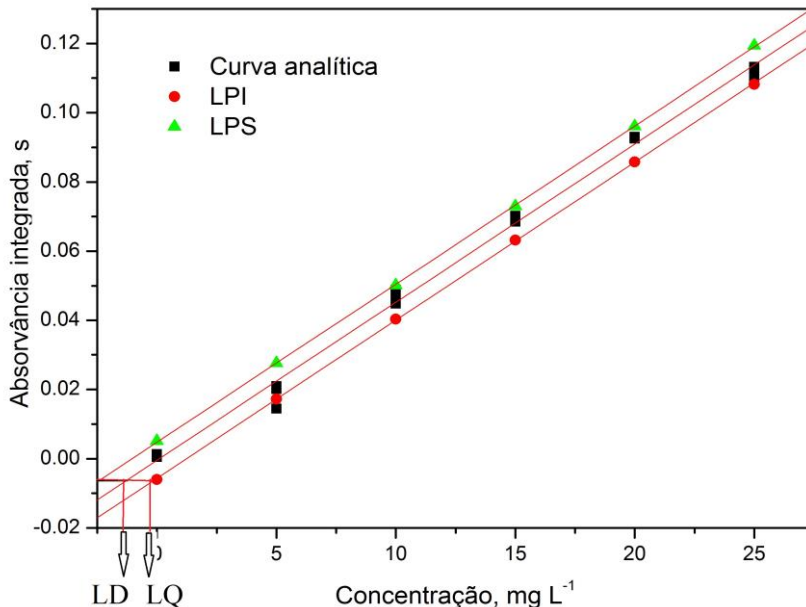
6.4.3 Linearidade

Neste parâmetro, verificaram-se os coeficientes de correlação (r) obtidos, que apresentaram valores com, no mínimo, dois nove após a vírgula. A linearidade foi obtida por MMQO ($r = 0,9977$) e MMQP ($r = 0,9914$) para a tiourea sem HNO_3 . Os valores de r foram próximos, indicando linearidades semelhantes independentemente do modelo de regressão utilizado.

6.4.4 Limite de detecção e quantificação

Utilizou-se aqui também o método do cruzamento das curvas de previsão e analítica, como citado e exemplificado na *seção 5.5.4*. Este método está ilustrado na Figura 25 para a tiourea na ausência de ácido.

Figura 25 – Utilização do método do cruzamento das curvas de previsão e analítica por MMQO para a obtenção dos LD e LQ usando a tiourea sem HNO_3 . LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior.



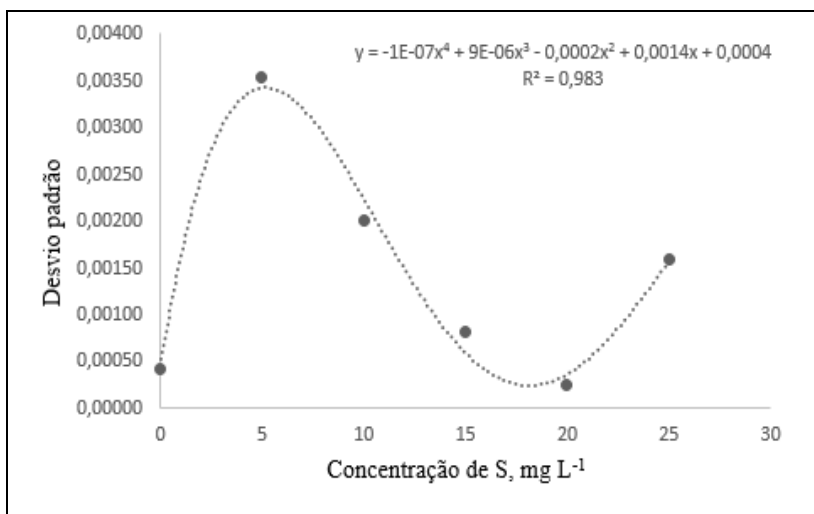
As CLPs são utilizadas tal como foi feito anteriormente, traçadas para a verificação gráfica da dispersão da resposta instrumental para cada padrão da curva analítica contribui para uma maior ou menor confiabilidade da regressão linear ao longo da faixa de trabalho. Como discutido, as CLPs são representadas pela LPS e LPI e, quanto mais próximas estas estão da curva analítica, maior é a precisão dos dados experimentais.

Para a obtenção das LPS e LPI, foi traçada uma regressão por MMQO conforme as equações 6, 7, 8, 9, 10 e 17.

Para uma avaliação das curvas de LPI e LPS utilizando o MMQP, é necessário uma estimativa do desvio padrão instrumental da amostra, que foi realizada utilizando uma regressão polinomial de quarto grau obtida com os dados dos desvios padrão das respostas instrumentais das soluções de calibração em função da concentração. Essa regressão de

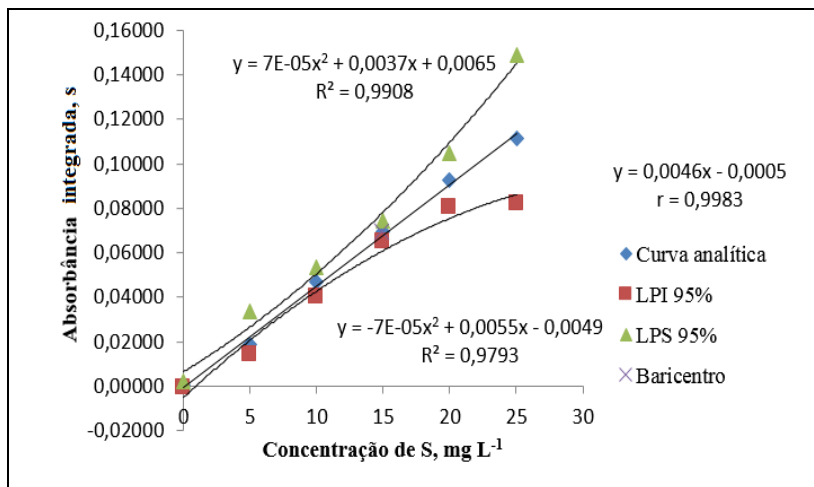
quarto grau foi a que melhor descreveu o comportamento observado do desvio padrão em relação a concentração.

Figura 26 – Regressão polinomial de quarto grau para obtenção da previsão do desvio padrão da amostra.



A Figura 27 ilustra as CLPs em torno da curva analítica obtida por MMQP, úteis para obtenção de LD e LQ com a mesma metodologia ilustrada na Figura 25. Como os desvios padrão foram variáveis ao longo da faixa de trabalho, foram necessárias regressões polinomiais de segundo grau para CLPs respectivas.

Figura 27 – Utilização do método do cruzamento das curvas de previsão e analítica por MMQP para a obtenção dos LD e LQ usando a tiourea sem HNO₃. LPI: limite de previsão inferior. LPS: limite de previsão superior.



De acordo com a Figura 27, observa-se claramente que existe uma variabilidade de desvios padrão instrumentais ao longo da faixa de trabalho (concentração de S), diferentemente do que foi observado no método proposto para determinação de Hg. Esse comportamento indica uma condição de heterocedasticidade, o que conduz a utilizar o método MMQP ao invés do MMQO, que requer uma condição de homocedasticidade.

Na Tabela 19 estão expostos diferentes LDs e LQs, obtidos segundo metodologia tradicional, seguida por exemplo em protocolo Anvisa, valores obtidos pelo cruzamento das CLPs e curva analítica, estas traçada por MMQO e por MMQP.

Tabela 19 - Comparação da linearidade, LD e LQ utilizando diferentes métodos de regressão linear para a tioureia sem HNO₃.

Parâmetro	MMQO	MMQP	Metodologia tradicional
LD, mg g ⁻¹	2,2	3,8	0,8
LQ, mg g ⁻¹	4,3	5,6	2,0

LD e LQ considerados mais reais foram alcançados com uso dos cruzamentos das curvas LPS e LPI, ou seja, valores menores de concentração podem ser confundidos com ruídos quando realizada as análises. O uso de LPS e LPI conduzem a LD e LQ mais conservadores, com valores maiores e, o emprego do MMQP, gerou LD e LQ maiores que os que observados para o MMQO, o que levou à adoção do MMQP para o método, fornecendo assim uma maior margem de segurança para o método desenvolvido, visto que, também no caso do S, as amostras de coque verde com baixa concentração podem ter sinais baixos o suficiente para serem confundidos com variações do sinal do branco.

Avaliando os valores de LD e LQ na Tabela 17, verificou-se que o uso da tioureia sem HNO₃ proporcionou LDs e LQs menores quando comparados com os outros compostos.

6.4.5 Sensibilidade

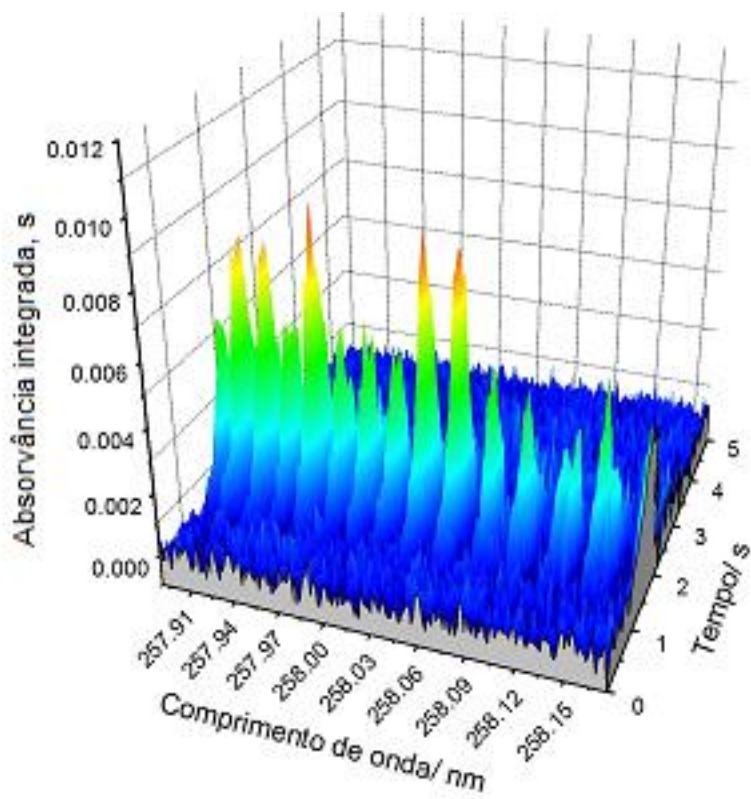
Observando as inclinações obtidas para todas as curvas de calibração com e sem HNO₃, a comparação mostrou que as curvas sem ácido foram as mais indicadas. Os resultados obtidos deixam claro que as inclinações das curvas de analíticas com padrão aquoso para os três compostos, com a adição de HNO₃, foram bem distintas. Por outro lado, na ausência do ácido, as inclinações das curvas ficam muito próximas, independentemente do composto utilizado.

6.4.6 Seletividade

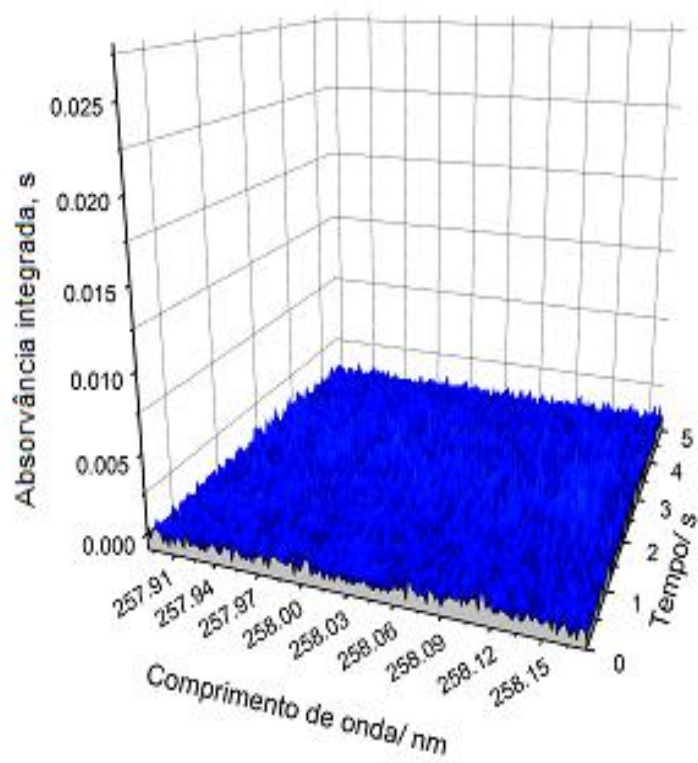
Este parâmetro foi avaliado de forma qualitativa interpretando os gráficos 3D de uma amostra de coque verde e do branco da curva analítica, onde verificou-se que a molécula de interesse, o CS, não absorvia na região de outros compostos ou elementos, conforme mostrados na Figura 28.

Figura 28 – Gráfico 3D: a) coque verde; b) branco da curva analítica.

a)



b)



6.4.7 Faixa de trabalho

A definição deste parâmetro ficou definida como o intervalo entre o limite de quantificação obtido por MMQP para a tiourea sem HNO_3 e o último ponto da curva analítica. Isto implica em um intervalo entre 2,0 e 25 mg L^{-1} . No caso de adotar o MMQO, a faixa de trabalho será de 1,7 e 25 mg L^{-1} . Na prática, esses valores de LQs são muito próximos, porém, é preciso adotar a mesma metodologia, no caso MMQP.

6.4.8 Robustez

A robustez foi avaliada pela contribuição percentual da estabilidade da suspensão durante dez medidas (Figura 18), sem agitação, na incerteza final. De acordo com a Figura 18, o sinal da absorvância integrada variou em torno de 0,015 unidades (0,023 a 0,008). Considerando que a variação de 0,015 pode ser para mais ou para menos, dividiu-se esse valor por dois, onde o resultado (0,0075) foi aplicado na planilha de incerteza final para a tiourea sem ácido, considerando uma distribuição triangular devido ao comportamento observado de uma certa tendência nas leituras finais, ou seja, tendendo a uma certa concentração em uma região.

Por MMQO, a contribuição em porcentagem ficou no máximo em 5%. Por MMQP, o valor da contribuição foi de 6%, o qual foi adotado também para este parâmetro.

Sua contribuição ficou dentro do aceitável pelo critério adotado (máxima de 20%). Como o método foi o máximo possível otimizado, uma avaliação mais abrangente da robustez não foi possível.

6.4.9 Incerteza de medição

A incerteza de medição também foi estimada com diretrizes do Guia *Eurachem: Citac Relacre* [112], baseado no *ISO GUM Uncertainty Guide* [111] e no *Guia Eurachem: Citac* [109]. A etapa inicial do levantamento da incerteza de medição é a consideração de todas as fontes de incerteza (estimadas como desvios-padrão) passíveis de influenciar no resultado de medição. Necessariamente é estabelecida a equação do mensurando e em seguida as fontes são mapeadas de forma ilustrativa no *diagrama de Ishikawa* (Figura 28):

$$C = w F \times \frac{V_{F1}}{m_{am}} + D + 2,5P \quad (42)$$

Onde:

C é a concentração de S na amostra, em mg g⁻¹.

w é regressão linear que fornece a concentração de S na amostra, em mg L⁻¹.

F é um fator de correção relativo à heterogeneidade da suspensão analisada.

m_{am} é a massa de amostra.

V_{F1} é o volume final da suspensão.

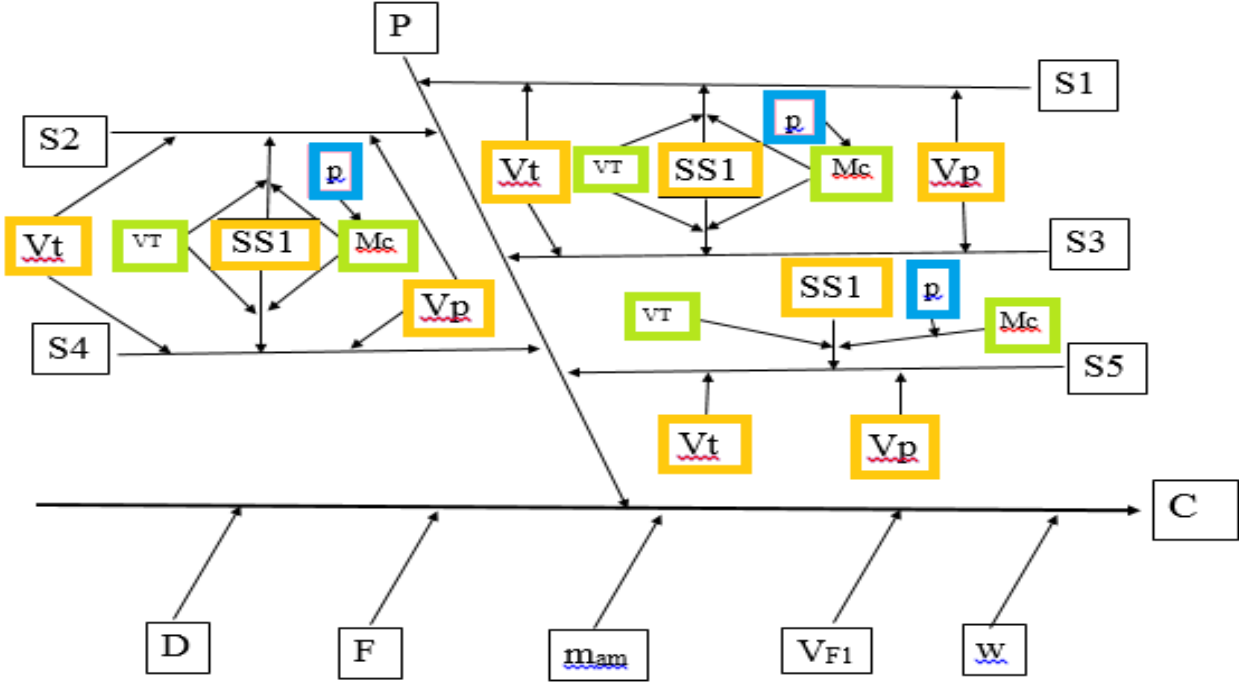
D é o fator de repetibilidade do método, consta na equação para fins de estimativa de incerteza, visto que recebe o valor numérico de “zero”.

P é o fator de variação na concentração das soluções de calibração, consta na equação para fins de estimativa de incerteza, visto que recebe o valor numérico de “zero”.

O valor “2,5” que está multiplicando a fonte P , é um coeficiente que relaciona a grandeza em que está a absorvância para mg g⁻¹, ou seja, serve para corrigir as unidades e é obtido através da derivada da concentração em relação a P .

As fontes de incerteza, conforme ilustradas no diagrama de Ishikawa, e já mencionados na *seção 5.5.7*, afetam diretamente e indiretamente o resultado de medição. As incertezas, no caso para o S, que afetam diretamente são as incertezas geradas pela regressão linear (w); a incerteza da massa da amostra pesada (m_{am}); a incerteza gerada pela repetibilidade do método (D); a incerteza combinada da concentração dos padrões de calibração (P) e a incerteza gerada pela heterogeneidade da suspensão (F). Neste método, decidiu-se seguir o exemplo do *Guia Eurachem Relacre*, onde considera-se a incerteza combinada dos padrões de calibração como uma componente à parte, apontando diretamente para o eixo principal do diagrama de Ishikawa (Figura 29).

Figura 29 – Diagrama de Ishikawa para a metodologia proposta. LEGENDA. **C**: resultado da concentração de S via molécula de CS determinada na amostra, em mg g^{-1} ; **m_{am}**: massa de amostra, engloba resolução, calibração e deriva da balança; **V_{F1}**: incerteza do volume de diluição da amostra, engloba enchimento; **D**: Repetibilidade; **S1 a S5**: Padrões de calibração de 1 a 5; **F**: incerteza da heterogeneidade da suspensão; **m**: massa dos compostos usada para o preparo da solução estoque; **SS1**: Concentração da solução estoque; **V_p**: Volume da micropipeta, engloba resolução, calibração, deriva e repetibilidade; **V_t**: Incerteza do volume do tubo Falcon usado para preparo das soluções de calibração (15 mL); **V_T**: incerteza do volume do tubo Falcon usado para o preparo da solução estoque (50 mL); **P**: Combinação das soluções de calibração; **p**: pureza dos compostos; **w**: Regressão linear.



Da mesma forma como feito para o outro método, foi desconsiderada a incerteza de resolução dos tubos Falcon para a medição dos volumes.

As demais fontes de incertezas ilustradas no diagrama estão afetando indiretamente o resultado. As fontes de resolução, calibração e deriva são aplicáveis em todas as pesagens previstas na metodologia: na pesagem de amostra e também na pesagem do composto para a preparação da solução estoque. Neste último caso, a pesagem afeta diretamente a concentração da solução estoque, conforme Equação 43:

$$C_{SSI} = \frac{m_c}{V_T} \times p \times 0,42 \quad (43)$$

Onde:

C_{SSI} é a concentração da solução estoque, em mg L⁻¹.

m_c é a massa do composto (sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tiourea), obtido na pesagem, em mg.

V_T é o volume utilizado no tubo Falcon, em L.

p é a pureza do sal/100%.

0,42 é o fator de conversão de massa do composto para massa de S, aplicável à tiourea; para a L-cisteína assume o valor 0,2 e para o sulfato de amônio 0,24.

A fonte de incerteza de enchimento do tubo Falcon afeta diretamente V_t . Já C_{SSI} afeta diretamente a concentração de cada solução de calibração, exemplificada com C_{S1} na equação 44:

$$C_{S1} = C_{SSI} \times \frac{V_p}{V_t} \quad (44)$$

Onde:

C_{S1} é a concentração referente ao padrão 1, em mg L⁻¹.

V_p é o volume pipetado da solução estoque utilizado no padrão 1, em mL.

V_t é o volume de solução de calibração 1, em mL.

A relação descrita na Equação 44 é a mesma para todas as cinco soluções de calibração. V_p é afetado pelas fontes de resolução, calibração, deriva e repetibilidade da micropipeta utilizada na medição deste volume.

Após o levantamento das fontes de incertezas, estas são então quantificadas e somadas, de acordo com a lei de soma de variâncias, onde se determinam as incertezas combinadas (Equação 21).

Como já mencionado, as fontes de incerteza levantadas para o método proposto puderam ser quantificadas e somadas. O Quadro 7 traz o balanço de incerteza para uma pesagem, considerando a incerteza obtida quando da calibração da balança utilizada.



QUADRO 7

Ensaio						Valor de referência			Unidade	
Determinação de S em coque verde - incerteza das massas - tiouréia sem ácido						-			g	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$U_{\text{calib. balança}}$	incerteza da calibração da balança	0,00004	g	normal	2,00	1,0000	-	0,000020	infinito	50,00
$U_{\text{calib. balança tara}}$	incerteza da calibração da balança (tara)	0,00004	g	normal	2,00	-1,0000	-	-0,000020	infinito	50,00
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade $\approx 95\%$)			Unidade		
0,00003	normal	infinito		2,00	0,00006			g		

Para o balanço de incerteza do volume do tubo Falcon de 50 mL utilizado na preparação da solução estoque, que está diretamente relacionado com a concentração dessa solução (Equação 43), foi considerada como fonte a incerteza gerada pelo enchimento do tubo Falcon, estimada por meio de sucessivos preenchimentos do tubo, conforme dados da Tabela A1 (Anexo B), calculando-se o desvio padrão das medições (0,2121 mL), sendo então tratada como incerteza do tipo A.

Esse mesmo procedimento também foi adotado para o tubo Falcon de 15 mL e o desvio-padrão obtido foi de 0,1014 mL (Tabela A2, Anexo B). O coeficiente de sensibilidade teve o valor numérico 1,00 para a fonte de incerteza considerada, visto que o desvio padrão obtido já se encontra na mesma unidade da incerteza do volume do tubo (mL).

No Quadro 8, que trata do balanço de incerteza da concentração da solução estoque de tioureia, os graus de liberdade foram diferentes entre si. Essa diferença influencia no grau de liberdade efetivo (v_{eff}) – que fornece o grau de liberdade “real” em uma incerteza que combina diferentes fontes, e é obtido conforme Equação 25 (equação de Welch-Satterthwaite).

De acordo com a Equação 25, no caso de todos os graus de liberdade individuais serem infinitos, o somatório tenderá a zero e o número de graus de liberdade efetivos será infinito. No balanço de incerteza da concentração da solução estoque (Quadro 8), o valor v_{eff} foi de 89151775, após a aplicação da Equação 18, chegando-se a um fator de abrangência k de 2,00, para então se chegar a incerteza expandida.

Ao se inserir na planilha de cálculo, a incerteza da concentração da solução estoque é tratada com distribuição normal, com divisor 2,00 (fator de abrangência individual). Isso porque para que seja aplicada a Equação 21, que combina as diferentes fontes de incerteza, todas as componentes devem estar no formato de um desvio padrão. Isso também explica porque quando da inserção das incertezas do tipo A, a distribuição é considerada normal e com divisor igual a 1,0 (valor retirado diretamente das medições já é um desvio padrão, sem a necessidade de ser convertido).



QUADRO 8

Ensaio					Valor de referência			Unidade		
Determinação de S em coque verde - incerteza da concentração de solução estoque de tiouréia					100,000			mg/L		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
u_{massa}	incert. de massa tiouréia	0,05657	mg	normal	2,00	16,80	L^{-1}	0,475176	infinito	99,88
$u_{\text{purezpadrao}}$	incerteza da pureza tiouréia	0,02500	-	retangular	1,73	1,00	mg/L	0,014421	infinito	0,09
u_{vfalcon}	incerteza do volume do tubo falcon	0,00049	L	normal	2,32	-39,96384	mgL^{-2}	-0,008475	9	0,03
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)			Unidade		
0,4755	normal	89151775		2,00	0,9509			mg/L		

No cálculo de incerteza do Quadro 8, as fontes de incerteza correspondem às grandezas relacionadas na Equação 43: a massa utilizada do composto, pureza do composto e o volume do tubo Falcon. Os coeficientes de sensibilidade relativos a cada grandeza, devido à Equação 43, terão valores diferentes, conforme cálculo a seguir:

$$C_{m_c} = \frac{\partial c_{SS1}}{\partial m_c} = \frac{p}{V_T} \times 0,42 = \frac{0,42}{0,025} = 16,8 L^{-1} \quad (45)$$

Onde:

C_{m_c} é o coeficiente de sensibilidade relativo à incerteza da massa de composto (no caso a tioureia) obtida na pesagem.

$$c_{V_T} = \frac{\partial c_{SS1}}{\partial V_T} = -\frac{m_c}{V_T^2} \times p \times 0,42 = -\frac{59,47 \times 0,42}{0,025^2} = -39,96 mgL^{-2} \quad (46)$$

Onde:

c_{V_T} é o coeficiente de sensibilidade relativo à incerteza do tubo Falcon.

$$c_p = \frac{\partial c_{SS1}}{\partial p} = \frac{m_c}{V_T} \times 0,42 = \frac{0,05947 \times 0,42}{0,025} = 1 mgL^{-1} \quad (47)$$

Onde:

c_p é o coeficiente de sensibilidade relativo à incerteza da pureza da tioureia (ou ainda dos outros compostos quando for o caso).

Os valores atribuídos à massa do composto, nesse caso a tioureia, são de uma concentração de solução estoque de referência, de $1 g L^{-1}$.

O Quadro 9 traz o cálculo de incerteza para o volume de solução estoque pipetado (V_p) para a preparação das soluções de calibração. Para a repetibilidade da micropipeta, foi feita uma tratativa similar ao enchimento dos tubos Falcon, com dados constantes nas Tabelas A3 e A4 (Anexo B).



QUADRO 9

Ensaio						Valor de referência			Unidade	
Determinação de S em coque verde -volume pipetado da solução estoque de tiouréia						10 a 100			μL	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{califaloon}}$	incerteza de calibração da pipeta	0,71470	μL	normal	2,87	1,00	-	0,249024	infinito	0,80
$u_{\text{derivafaloon}}$	incerteza de deriva da pipeta	0,00000	μL	retangular	1,73	1,00	-	0,000000	infinito	0,00
$u_{\text{repepipeta}}$	incerteza da repetibilidade da pipeta	2,71908	μL	normal	1,00	1,00	-	2,719075	9	94,92
$u_{\text{resolpipeta}}$	incerteza de resolução da pipeta	1	μL	retangular	1,73	1,00	-	0,577350	infinito	4,28
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)		Incerteza expandida (U) (Probabilidade $\cong 95\%$)			Unidade	
2,7908	normal	9		2,32		6,4747			μL	

O Quadro 10 ilustra o balanço de incerteza para a concentração da solução de calibração 1 (S1), ou seja, o ponto inicial da curva analítica. Os demais pontos da curva analítica seguiram o mesmo balanço de incerteza, baseado na Equação 44, diferindo entre si apenas nos coeficientes de sensibilidade, conforme mostrado a seguir:

$$C_{SS1} = \frac{\partial C_{SS1}}{\partial C_{S1}} = \frac{V_p}{V_t} = \frac{0,05 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,005 \quad (48)$$

Onde:

C_{SS1} é o coeficiente de sensibilidade relativo à incerteza concentração da solução estoque.

$$c_{Vt} = \frac{\partial C_{S1}}{\partial V_t} = C_{SS1} \times V_p \times \left(-\frac{1}{V_t^2}\right) = -1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ L}}{(0,01 \text{ L})^2} = -500 \text{ mgL}^{-2} \quad (49)$$

Onde:

C_{Vt} é o coeficiente de sensibilidade relativo ao volume final da solução de calibração 1.

O Quadro 11 traz a planilha de combinação das incertezas das soluções de calibração (P), para enfim ser inserida na planilha da incerteza final (Quadro 12).



QUADRO 10

Ensaio				Valor de referência				Unidade		
Determinação de S em coque verde - incerteza S1 - tiouréia sem ácido				5,00000				mg/L		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
$u_{\text{concestoque}}$	incerteza da concentração da solução estoque	0,95094	mg/L	normal	2,00	0,005	-	0,002377	89151775	0,04
$u_{\text{volume tubo falcon}}$	incerteza do volume final da solução de calibração	0,00024	L	normal	2,32	-500,00	mgL ⁻²	-0,050677	9	17,88
$u_{\text{volume pipetado}}$	incerteza do volume pipetado de solução estoque	0,00000248	L	normal	2,28	100000,000000	mgL ⁻²	0,108583	10	82,08
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)			Unidade		
0,1199	normal	14		2,20	0,2637			mg/L		



QUADRO 11

Ensaio				Valor de referência				Unidade		
Determinação de S em coque verde - incerteza combinada dos padrões de tiouréia				0 a 25 mg/L				mg/L		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
u_{branco}	incerteza do branco	0,00000	mg/L	normal	2,00	1,00	-	0,000000	infinito	0,00
$u_{\text{padrão 1}}$	incerteza combinada do padrão 1	0,2637	mg/L	normal	2,200	1,00	-	0,119850	14	3,53
$u_{\text{padrão 2}}$	incerteza combinada do padrão 2	0,3180	mg/L	normal	2,140	1,00	-	0,148612	19	5,43
$u_{\text{padrão 3}}$	incerteza combinada do padrão 3	0,7024	mg/L	normal	2,180	1,00	-	0,322193	15	25,50
$u_{\text{padrão 4}}$	incerteza combinada do padrão 4	0,7539	mg/L	normal	2,160	1,00	-	0,349035	17	29,93
$u_{\text{padrão 5}}$	incerteza combinada do padrão 5	0,8187	mg/L	normal	2,150	1,00	-	0,380775	18	35,62
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})		Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)			Unidade		
0,6380	normal	59		2,04	1,3016			mg/L		

Na incerteza final (Quadro 12), são inseridas as fontes relativas à incerteza da concentração obtida na regressão linear (W), incerteza da massa da amostra (m_{am}), incerteza combinada dos padrões de calibração (P); incerteza devido a heterogeneidade da suspensão (F), incerteza do volume final da solução (V_{FI}) e incerteza devido à repetibilidade, conforme previsto na equação do mensurando (Equação 42).

Ao fim de todos os balanços de incerteza, tem-se o cálculo da *incerteza expandida* (U), que satisfaz ao *intervalo de confiança* da medição (valor $\pm U$), com um grau de 95% de confiança (ou 5% de significância). Para obter-se a incerteza expandida, utilizou-se a Equação 24.



QUADRO 12

Ensaio					Valor de referência			Unidade		
Determinação de enxofre em coque de petróleo - incerteza final - tiouréia sem ácido - MMQP					47,0			mg/g		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
U_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	0,36892	mg/L	normal	1,000	2,5000	L/g	0,922299	infinito	71,55
$U_{massa amostra}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	757,2560	mg/g ²	0,021418	infinito	0,04
$U_{padrões}$	incerteza combinada padrões de calibração	0,1085	mg/L	normal	2,040	2,5000	L/g	0,132921	59	1,49
U_{fator}	incerteza devido a heterogeneidade da suspensão	0,0075	-	triangular	2,449	87,5300	mg/g	0,268005	infinito	6,04
$U_{volumeamostra}$	incerteza do volume final da solução amostra	0,0005	L	normal	2,320	302,9024	mg/gL	0,064237	9	0,35
U_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	0,494	mg/g	normal	1,000	1,0000	-	0,494117	2	20,54
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)	Unidade					
1,0904	normal	47	2,05	2,2352	mg/g					

Para estimar a fonte de incerteza considerando a heterogeneidade da suspensão, o qual também forneceu a porcentagem da contribuição referente a robustez do método utilizando a tioureia sem ácido, os dados foram extraídos da Figura 18, conforme mencionado e descrito na *seção* 6.4.8.

Para o levantamento da incerteza devido à repetibilidade (D), um ensaio forneceu os dados e que se encontram na Tabela 20 e as considerações em relação a este parâmetro são as mesmas comentadas no ensaio de repetibilidade para a Hg total (Tabela 16). O RSD obtido neste ensaio de repetibilidade foi utilizado no parâmetro precisão.

Tabela 20 – Ensaio de repetibilidade para a NIST 2718* aplicando a tioureia sem HNO_3 .

Replicata	Concentração (mg g^{-1})
Leitura 1*	45,984
Leitura 2*	46,883
Leitura 3*	46,079
Média	46,315
SD	0,4941
%RSD	1,066

* NIST 2718 = $47,03 \text{ mg g}^{-1}$

Para a incerteza da regressão linear (w) foi utilizada a equação do exemplo A5.4 do Guia *Eurachem Citac*.

Para a definição dos coeficientes de sensibilidade, os quais ajustam as unidades de diferentes grandezas e conferem peso correto àquela grandeza em relação ao resultado, tem-se:

$$c_w = \frac{\partial C}{\partial w} = F \times \frac{V_{F1}}{m_{am}} = 1 \times \frac{0,025L}{0,01g} = 2,5 \text{ L g}^{-1} \quad (50)$$

Onde:

c_w é o coeficiente de sensibilidade relativo ao resultado obtido diretamente utilizando a curva analítica (tioureia sem HNO_3).

$$c_F = 87,53 \text{ mg g}^{-1} \quad (51)$$

Onde:

c_F é o coeficiente de sensibilidade relativo à heterogeneidade da suspensão, obtido após relação entre o resultado e a variação observada de unidades absorvância, decorrente dos experimentos de decaimento do sinal com o tempo, ou seja, variação causada pela heterogeneidade da suspensão.

$$c_{V_{F1}} = \frac{\partial C}{\partial V_{F1}} = w \times \frac{F}{m_{am}} = 0,368919 \times \frac{1}{0,01} = 36,8919 \quad (52)$$

$\text{mg g}^{-1} \text{ L}^{-1}$

Onde:

$c_{V_{F1}}$ é o coeficiente de sensibilidade relativo ao volume da suspensão.

O valor “0,368919” é extraído da regressão polinomial de quarto grau para o “ s (x previsto)”.

$$c_{m_{am}} = \frac{\partial C}{\partial c_{am}} = w \times F \times V_{F1} \times \left(-\frac{1}{(m_{am})^2} \right) = \quad (53)$$

$757,2560 \text{ mg g}^{-2}$

Onde:

$c_{m_{am}}$ é o coeficiente de sensibilidade relativo à massa da amostra.

$$c_D = \frac{\partial C}{\partial D} = 1 \quad (54)$$

Onde:

c_D é o coeficiente de sensibilidade relativo à repetibilidade do método.

$$c_P = \frac{\partial C}{\partial P} = 2,5 \text{ L g}^{-1} \quad (55)$$

Onde:

c_P é o coeficiente de sensibilidade relativo à combinação das concentrações das soluções de calibração.

Os coeficientes de sensibilidade, assim como todos os outros cálculos para chegar a incerteza final, foram realizados da mesma maneira para os outros compostos: tiourea, cloreto de L-cisteína e sulfato de

amônio com HNO_3 e também sem ácido para o cloreto de L-cisteína e sulfato de amônio. Os resultados se encontram nos ANEXOS E, F, G, H e I (QUADRO 15, 16, 17, 18 e 19).

Conforme relatado na avaliação de LD e LQ, foi utilizado o modelo de regressão linear por MMQP para a regressão linear, que garantiu uma incerteza da regressão (w) ligeiramente menor que quando usado MMQO. Isso era esperado, pois conforme já explicado, o MMQP considera a variabilidade dos desvios padrão ao longo da curva analítica.

Portanto, além do uso das CLPs após aplicação de MMQP para obtenção de LDs e LQs mais reais, o uso do MMQP foi considerado mais adequado para o método proposto para determinação de S, devido à maior variabilidade observada entre os desvios padrão. Tal adequabilidade resultou em incertezas de regressão linear ligeiramente menores.

6.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO

Depois de todos os parâmetros do protocolo de validação analisados, a tiourea sem HNO_3 foi que apresentou melhores valores perante os critérios de aceitação e por isso foi a condição adotada para quantificar o S via molécula de CS nas amostras de coque.

Com a incerteza final obtida pelos dois métodos (MMQO e MMQP), a média para as concentrações obtidas experimentalmente para o material certificado NIST 2718, com nível de confiança de 95%, e para as amostras de coque verde estão na Tabela 21.

Tabela 21 – Concentrações de S via molécula de CS encontrada experimentalmente com suas respectivas incertezas finais em amostras de coque verde e NIST 2718* empregando suspensão pela técnica HR-CS MAS.

<i>Amostra</i>	<i>Concentração de S (mg g⁻¹)</i>	<i>MMQO</i>	<i>MMQP</i>
Coque verde 1	7,57	± 2,47	± 2,29
Coque verde 2	7,02	± 2,48	± 2,24
Coque verde 3	9,28	± 2,48	± 2,43
Coque verde 4	9,40	± 2,47	± 2,44
Coque verde 5	6,20	± 2,48	± 2,14
Coque verde 6	8,40	± 2,48	± 2,36
Coque verde 7	8,90	± 2,47	± 2,40
Coque verde 8	7,32	± 2,48	± 2,26
Coque verde 9	7,61	± 2,47	± 2,29
Coque verde 10	7,22	± 2,48	± 2,25
NIST 2718	46,32	± 2,53	± 2,23

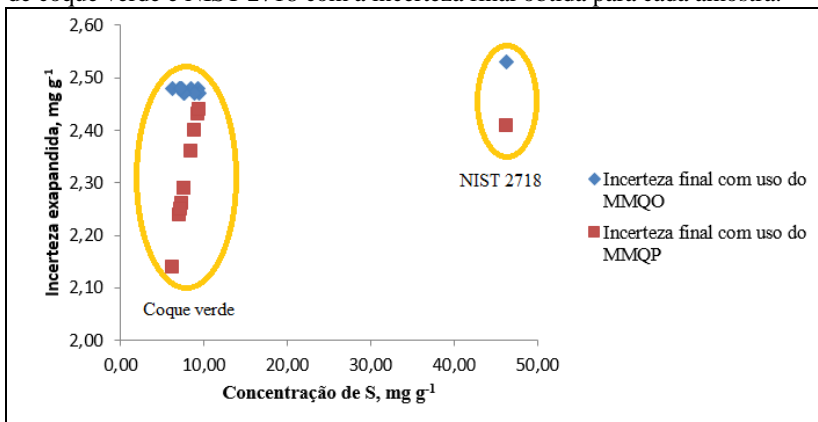
* Valor certificado NIST 2718: 47,03 mg g⁻¹ ± 0,079

O intervalo de confiança foi calculado para as amostras de coque verde seguindo os cálculos aplicados para a obtenção da incerteza expandida [112].

A baixa concentração de S nas amostras de coque verde associada à grande variação da estabilidade da suspensão e matriz complexa levam à altas incertezas relativas, chegando a até aproximadamente 38% no pior caso – concentração de S de apenas 6,20 mg g⁻¹.

Foram plotados os valores de concentração final de S versus a incerteza com o objetivo de encontrar uma relação matemática, que está demonstrada na Figura 30.

Figura 30 – Relação entre a concentração final de S determinada em dez amostras de coque verde e NIST 2718 com a incerteza final obtida para cada amostra.



Ao se fazer uma análise da Figura 30, verifica-se que não foi possível estabelecer a uma relação matemática que descrevesse a incerteza final em função da concentração de S na amostra. Percebe-se que, quando utilizado ambos os métodos, MMQO e MMQP, os valores de incerteza foram maiores ($\pm 2,53$ e $\pm 2,23$, respectivamente) quando comparado ao valor de incerteza certificado para o NIST 2718 ($\pm 0,079$), e foram praticamente constantes e próximos em relação às amostras de coque verde (variou de 2,2 a 2,4).

Entretanto, percebe-se que quando foi utilizado o MMQP para a regressão linear, além dos valores de incerteza terem sido menores, estes ficam mais suscetíveis (variam mais entre si). Quando do uso de MMQO, os valores de incerteza ficam praticamente constantes.

Portanto, como não foi possível estabelecer uma função direta, cada resultado deverá ter seu intervalo de confiança estimado via balanço de incerteza individual. Porém, isto não significa um procedimento trabalhoso em uma análise de rotina, visto que basta basicamente inserir os diferentes valores de absorvância corrigida obtida para cada amostra no mesmo balanço de incerteza já traçado, calculando-se assim a incerteza expandida individual.

Outra constatação interessante é de que mesmo o material certificado tendo concentração significativamente maior que as amostras analisadas, a incerteza expandida manteve-se muito próxima. Isso permite prever um desempenho do método ainda melhor quando de análises de amostras mais concentradas que as analisadas neste trabalho.

A validação do método permitiu uma melhor avaliação do desempenho do método proposto e a identificação de possíveis alvos para se alcançar a minimização de erros sistemáticos. Para a exatidão, por exemplo, a utilização do NIST 2718 permitiu uma avaliação quantitativa ao invés de uma avaliação subjetiva, ainda que a concentração do NIST fosse significativamente maior do que as amostras analisadas.

Na avaliação da linearidade, pôde-se observar que o uso de diferentes modelos de regressão impacta diretamente em alguns parâmetros de validação como LD, LQ e incerteza de medição, assim como no método proposto para o Hg.

Entretanto, o método adotado para o LD, LQ, linearidade e incerteza final foi o MMQP, usando a tioureia sem HNO_3 para a curva de calibração e posterior quantificação. O MMQP foi considerado mais adequado quando avaliada a regressão linear (regressão de quarto grau), isso porque nessa situação os dados ao longo da curva analítica se mostraram mais heteroscedásticos (Figura 27), condição mais apropriada para o MMQP.

Na etapa de validação foram obtidos LDs e LQs na mesma ordem de grandeza do que aqueles observados para ASTM D 6349-09. A incerteza de medição, que mapeou todas as fontes de incertezas para se obter a incerteza final, permitiu a quantificação da real contribuição das fontes de erro.

Neste método, a significativa contribuição da incerteza da regressão linear pode ser explicada em parte pela variabilidade instrumental entre as leituras dos padrões, caracterizando um erro aleatório relacionado ao equipamento, portanto, sem uma ação imediata para minimização deste erro.

7 CONCLUSÕES

7.1 PARTE I

Desenvolveu-se um método preciso, exato e robusto para a quantificação de Hg total em amostras de coque verde, cujo meio reacional empregado (HNO_3 , HCl e HF) aliado a digestão assistida por micro ondas, foi eficiente para dois materiais certificados e amostras reais.

Foram obtidas as condições de compromisso para os reagentes (HCl , SnCl_2 e KMnO_4) utilizados na geração de vapor, para o preparo da curva de calibração e das soluções digeridas para posterior determinação.

A calibração por padrão aquoso se mostrou adequada para o uso das determinações de Hg nas amostras coque verde.

Em relação à validação do método proposto, todos os parâmetros avaliados apresentaram resultados que satisfizeram os critérios de aceitação. Especificamente, para a linearidade, os modelos de regressão MMQO e MMQP se mostraram adequados, com equações de reta e coeficientes de correlação muito próximos, não trazendo impacto para obtenção do resultado.

Optou-se pelo uso do MMQO para a obtenção do LD e LQ, visto que o uso do MMQO não ficou caracterizado como inadequado, pois os desvios padrão em cada nível de concentração foram praticamente constantes, indicando uma condição muito próxima da homoscedasticidade. Devido a isso, para a linearidade e a incerteza final também foi adotado o MMQO.

A estimativa da incerteza de medição de forma detalhada permitiu, sem dúvida, um melhor entendimento sobre as fontes de erro do método, permitindo assim um rápido aperfeiçoamento quanto a diminuição da incerteza final. Pelos balanços de incerteza, pode-se verificar que a contribuição da incerteza combinada das soluções de calibração foi considerável, e por sua vez a incerteza do volume tomado de solução estoque para o preparo das soluções teve grande contribuição. Portanto, o uso de um instrumento (no caso, micropipeta) com melhor repetibilidade (precisão), certamente garantiria uma incerteza final menor.

Assim sendo, o método proposto para a determinação de Hg total em amostras de coque verde pela técnica CV AFS associado ao preparo de amostra e condições otimizadas dos reagentes foi considerado adequado, segundo protocolo de validação.

Para a borra, o emprego do método normatizado da EPA 3052 resultou em uma digestão eficiente, não restando nenhuma partícula sólida. As concentrações de Hg total obtidas por CV AFS foram comparadas as concentrações obtidas por CV AAS. Isso só foi possível porque a borra tem maior concentração de Hg total do que o coque verde.

Os resultados obtidos pelas duas técnicas foram satisfatórios para as quatro amostras de borra oleosa. Para as outras cinco amostras, os resultados foram mais discrepantes. Isso se deve a heterogeneidade, sendo uma matriz diferente de outra, além da complexidade da matriz, sendo que os resultados necessitam de mais estudos e investigações como a otimização dos reagentes utilizados em CV AAS.

7.2 PARTE II

Desenvolveu-se um método preciso, exato, simples e célere para a quantificação de S via molécula de CS em amostras certificada e de coque verde, além de não gerar resíduos ácidos.

Os primeiros estudos mostraram que a geração da molécula de CS é fortemente dependente das boas condições do forno e do recobrimento com W. A concentração ácida também tem grande influência na geração da molécula de CS, optando então por não utilizar HNO₃. O emprego de Triton X-100 foi essencial, pois proporciona estabilidade à solução. A granulometria também foi otimizada. As condições de compromisso para as temperatura empregadas para a pirólise e vaporização da molécula de CS foram estipuladas. O uso de modificador KOH em solução também favoreceu a estabilidade da molécula.

Dentre os três compostos estudados (sulfato de amônio, cloreto de L-cisteína e tioureia), optou-se pela tioureia sem HNO₃, pois foi o melhor indicado com base nos resultados da validação, baseado no menor erro normalizado, nos testes de adição e recuperação, na precisão, linearidade, menor coeficiente de variação (RSD) no menor intervalo de confiança (incerteza expandida), na maior sensibilidade e melhor LD e LQ.

Sendo o uso da tioureia sem ácido a melhor condição de desempenho do método, em tal condição foi testado o uso dos diferentes modelos de regressão. O modelo indicado foi o MMQP. A maior variabilidade entre os desvios padrão já indicaram uma condição mais afastada da homoscedasticidade. O MMQP também foi adotado para obtenção de LD e LQ.

Para o método proposto, os balanços de incerteza mostraram que a maior contribuição de erro foi a regressão linear, isto é, o erro que é assumido quando se considera que o comportamento da resposta instrumental em relação à concentração de analito seguirá aquele modelo matemático. Portanto, a melhor escolha do modelo de regressão se fez ainda mais crítica.

Neste trabalho, foi possível também observar que o uso de protocolos de validação fornecem dados mais quantitativos de desempenho dos métodos. Também que a escolha do modelo de regressão linear influencia alguns parâmetros de validação, embora muitas vezes a escolha dos modelos seja desconsiderada simplesmente porque os resultados de concentração de amostras em si sofrem pouca alteração. Porém, observou-se que quando for procedida a devida validação de um método, o modelo de regressão linear deve ser cuidadosamente avaliado.

Frente a todos estes resultados, conclui-se que o método proposto para a determinação de S via molécula de CS em suspensão empregando a técnica de HR-CS MAS é também adequado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JAMES, G. **HANDBOOK OF PETROLEUM PRODUCT ANALYSIS**. ISBN: 0-471-20346-7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002.
2. PONTES, F. V. M. et al. Investigation of the Grignard reaction and experimental conditions for the determination of inorganic mercury and methylmercury in crude oils by GC-ICP-MS. **Fuel**, 116, 15 janeiro 2014. 421-426.
3. BLOOM, N. S. Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, 366, março 2000. 438-443. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11220335>>.
4. WILHELM, S. M.; BLOOM, N. Mercury in petroleum. **Fuel Processing Technology**, 63, n. 1, march 2000. 1-27. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382099000685>>.
5. LIANG, L. et al. Comparison of improved combustion/trap technique to wet extraction methods for determination of mercury in crude oil and related products by atomic fluorescence. **Energy Fuel**, 17, n. 5, 2003. 1175-1179. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef030042j>>.
6. MUNOZ, R. A. A. et al. Electroanalysis of Crude Oil and Petroleum-Based Fuel for Trace Metals: Evaluation of Different Microwave-Assisted Sample Decompositions and Stripping Techniques. **Energy Fuel**, 2007. 295-302. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0603941>>.
7. UNEP. Chapter 3: Anthropogenic emissions to the atmosphere. In: _____ **Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport**. [S.l.]: [s.n.], 2013.
8. ATSDR. **Summary data for 2015 priority list of hazardous substances, Department of Health and Human Services**. Public Health Service. Atlanta: [s.n.]. 1999. p. 1.
9. GAO, Y. C. et al. Simultaneous Measurements of Arsenic, Bromine, and Iodine in Coal and Coke by Inductively Coupled

- Plasma-Mass Spectrometer. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 1175–1178, 2007. 1175–1178. Disponível em: <10.1016/S1872-2040(07)60077-2>.
10. ANTES, F. G. et al. Development of a vaporization system for direct determination of chlorine in petroleum coke by ICP-MS. **Microchemical Journal**, July 2013. 117-121. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X12000860>>.
 11. PEREIRA, J. F. S. et al. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. **Journal of Chromatography A**, 1213, December 2008. 249–252. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308018712>>.
 12. CALLEJAS, M. A. et al. Coke characterisation in aged residue hydrotreating catalysts by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy and temperature-programmed oxidation. **Applied Catalysis A: General**, 218, September 2001. 181–188. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X01006408>>.
 13. SÁNCHEZ-RODAS, D. et al. Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 23 April 2010. 933-946.
 14. EPA. METHOD 3052, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em: March 2015.
 15. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
 16. NAKADI, F. V.; SOARES, A. L. C.; VEIGA, M. A. M. S. D. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 29, 16 July 2014. 1871-1879. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ja/c4ja00203b#!divAbstract>>.

17. BAUMBACH, G.; EINAX, J. W. Determination of sulfur in coal by solid sampling graphite furnace high-resolution molecular absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, 117, November 2014. 89-93. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X14001179>>.
18. GUNDUZ, A.; AKMAN, A. Determination of sulphur in various vegetables by solid sampling high-resolution electrothermal molecular absorption spectrometry. **Food Chemistry**, 172, April 2015. 213-218. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614013983>>.
19. MIOR, R. et al. Determination of sulfur in coal using direct solid sampling and resolution continuum source molecular absorption spectrometry. **Talanta**, 29 March 2013.
20. OZBEK, N.; BAYSAL, A. A new approach for the determination of sulphur in food samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometer. **Food Chemistry**, 168, 2015. 460-463. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614011418>>.
21. TITTARELLI, P.; GIOVANNA, L. Determination of sulphur in fuel oils by absorption spectrometry of electrothermally generated carbon sulphide molecules. **Analytica Chimica Acta**, 201, 1987. 59-65. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000853246>>.
22. INMETRO. Acreditação de Laboratórios (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005). Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/acre_lab.asp>.
23. GUIDELINE, I. H. T. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1). [S.l.]: [s.n.], 2005. p. 18. Disponível em: <http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1_Guideline.pdf>.
24. LEITE, F. **Validação em análise química**. 5ª. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008. 357 p.

25. TILLMAN, D. Petroleum Coke and Petroleum-based Products as Opportunity Fuels. In: _____ **Fuel of Opportunity**. San Diego: Elsevier, 2004. Cap. 2, p. 305.
26. ALMEIDA, M.; SERRANO, A.; FRADE, P. O coque de petróleo. Unidade de Energia e Ambiente do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Disponível em: <<https://www.google.com.br/#q=ALMEIDA,+M.;+SERRANO,+A.;+FRASE,+P.+O+coque+de+petr%C3%B3leo.+Unidade+de+Energia+e+Ambiente+do+Centro+Tecnol%C3%B3gico+da+Cer%C3%A2mica+e+do+Vidro>>. Acesso em: 10 Dezembro 2014.
27. EPA. **Petroleum coke category analysis and hazard characterization**. [S.l.]. 2008.
28. PETROBRÁS. Coque verde de petróleo. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeltricas/coqueveredepetroleo!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwN3AyM3AyMfNy8LfxdHAWMDc_2CbEdFAN9fqmc!>. Acesso em: 15 março 2015.
29. OLIVEIRA FILHO, J. D. D.; PEREIRA, S. V. Gestão ambiental em operação portuária com coque de petróleo: Porto do Recife. **Revista Gestão Pública**, Recife, v. 2, n. 1, 2011. Disponível em: <<http://www.repositorios.ufpe.br/revistas/index.php/gestao publica/article/view/1021>>.
30. MCKEE, R. H. et al. Toxicological assessment of green petroleum coke. **International Journal of Toxicology**, 33, 2014. 156S-167S.
31. EPA. Air Quality Index. **US EPA**, 2014. Disponível em: <http://www.epa.gov/airnow/aqi_brochure_02_14.pdf>. Acesso em: 17 november 2013.
32. AMBIENTE, M. D. M. Lei n. 12.305. **Conama**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.001277/2009-21>>.
33. ANDRADE, P. F. et al. Conductive carbono-clay nanocomposites from petroleum oily sludge. **Journal of Hazardous Materials**, 167, 2009. 879-884.

34. HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 261, 2013. 470-490.
35. HUANG, Q. et al. Characterization of emulsified water in petroleum sludge. **Fuel**, 118, 2014. 214-219.
36. BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. J.; BURSTEN, E. B. **Química Ciência Central**. 7. ed. [S.l.]: LTC, 1997.
37. SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4. ed. [S.l.]: Bookman, 401 p.
38. UNEP. **Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. Chapter 3: Anthropogenic emissions to the atmosphere**. [S.l.]. 2013.
39. DOLL, B. E.; KNICKERBOCKER, B. M.; NUCCI, E. Industry Input to UN Global Mercury Treaty Negotiations Focus on Oil and Gas. **SPE/APPEA International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production held in Perth, Australia**, p. 1-14, 2012.
40. HORVAT, M. **Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances**. Mônaco: Springer, 1996. 1-31 p.
41. CLEVENGER, W. L.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], v. 27, 1997.
42. MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de Mercúrio, Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte. **Química Nova**, 23, 2000. 487-495.
43. PUC. Métodos analíticos empregados na determinação de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio. **Certificação Digital**, Rio de Janeiro. ISSN 0220296/CA.
44. CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 abril 2015.
45. ABNT. Resíduos sólidos - classificação. ABNT NBR 10004:2004, 2004.
46. EPA-821-R01-008. **Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry**. Washington: [s.n.], 2005. Disponível em:

- <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_245_7.pdf>.
47. EPA-821-R-020019. **Mercury in Water by Oxidation, Purge and**. Washington: [s.n.], 2002. Disponível em: <http://www.tekran.com/files/EPA_1631.pdf>.
 48. CGA. **Orientação para a elaboração dos escopos de acreditação voltados aos laboratórios de ensaios que atuam na área de atividade: meio ambiente, subárea de atividade: ar, gases e poluentes da atmosfera**. Coordenação Geral de Acreditação. [S.l.]. 2013.
 49. EPA-7474. **Mercury in sediment and tissue samples**. [S.l.]: [s.n.], 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7474.pdf>>.
 50. TORRES, D. P. et al. Method validation for control determination of mercury in fresh fish and shrimp samples by solid sampling thermal decomposition/amalgamation atomic absorption spectrometry. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, 50, n. 7, 3 July 2015. 514-522.
 51. GUILHEN, S. N. et al. Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). Estudo de caso. **Química Nova**, São Paulo, 33, 2010.
 52. MELLO, P. A. et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. **Analytica Chimica Acta**, 746, 9 October 2012. 15-36.
 53. ALVARADO, J. et al. Extraction of vanadium from petroleum coke samples by means of microwave wet acid digestion. **Fuel**, 69, January 1990. 128-130.
 54. QVANSTIN, J.; FRECH, W. Mercury species transformations during sample pre-treatment of biological tissues studied by HPLC-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 17, September 2002. 1486-1491.
 55. TAO, G.; WILLIE, S. N.; STURGEON, R. E. Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following

- tetramethylammonium hydroxide digestion. **Analyst**, 123, June 1998. 1215-1218.
56. TORRES, D. P.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simple mercury fractionation in biological samples by CV AAS following microwave-assisted acid digestion or TMAH pre-treatment. **Microchemical Journal**, November 2009. 206-210.
 57. MARANHÃO, T. A. et al. Determination of As and Hg in acetic acid extract by vapor generation coupled to atomic spectrometry for solid waste classification. **Microchemical Journal**, 106, January 2013. 139-146.
 58. LIANG, H. Method development and validation for the determination of various sulfur-containing anions and other anions in the corrosion process by capillary ion electrophoresis with indirect detection. **Journal of Chromatographic Science**, January 2001. 12-20.
 59. BERNIUS, J. et al. Determination of total sulfur in fertilizers by high temperature combustion: single-laboratory validation. **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, 97, July 2014. 731-735.
 60. HOOGENBOOM, B. E. et al. Validation of a simpler method for determination of atmospheric sulfur dioxide. **American Industrial Hygiene Association Journal**, 1986. 552-555.
 61. CAPACIO, B. R. et al. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of sulfur mustard-plasma protein adducts: validation and use in a rat inhalation model. **Journal of Analytical Toxicology**, 2008. 37-43.
 62. FEICHTMEIRER, N. S.; LEOPOLD, K. Detection of silver nanoparticles in parsley by solid sampling high-resolution-continuum source atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 406, 2014. 3887-3894.
 63. SARIENQIQIGE; MAEDA, A.; YOUSHIMURA, K. Determination of trace iron in the boiler water used in power generation plants by solid-phase spectrophotometry. **Analytical Sciences**, 2014. 1013-1017.
 64. ZMOZINSKI, A. V. et al. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry-a fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood. **Talanta**, 134, March 2015. 224-231.

65. LANGMYHR, F. J.; AADALEN, U. Direct Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper, Nickel and Vanadium in Coal and Petroleum Coke. **Analytica Chimica Acta**, 115, 1980. 365-368.
66. KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. **Métodos de Preparo de Amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. ed. Piracicaba: CENA/USP, 2008. ISBN 340.
67. KENNETH, W. J. **Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry**. [S.l.]: KENNETH, W. J., 1999. 484 p.
68. BRADY, J. E.; SENESE, F. **Chemistry: Matter and Its Changes**. 4. ed. [S.l.]: John Willey, 2004. 1256 p.
69. MAGALHÃES, C. C. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, São Paulo, 21, August 1988. 459-466.
70. BENDICHO, C.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, 6, 1991. 353-374.
71. GREENFIELD, S. Atomic fluorescence spectrometry: progress and future prospects. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 14, October 1995. 435-442.
72. GREENFIELD, S. Inductively coupled plasmas in atomic fluorescence spectrometry. A review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 9, 1994. 565-592.
73. MORITA, H.; TANAKA, H.; SCHIMOMURA, S. Atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 50, January 1995. 69-84.
74. BROWNER, R. Atomic-fluorescence spectrometry as an analytical technique. A critical review. **Analyst**, 99, 1974. 617-644.
75. VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. **Modern Methods for Trace Element Determination**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1993.

76. CAI, Y. **ATOMIC FLUORESCENCE IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000. 2270–2292 p.
77. STCHUR, P. et al. Laser excited atomic fluorescence spectrometry — a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 56, 30 September 2001. 1565–1592.
78. PERKIN-ELMER. **Analytical Methods for**. [S.l.]: [s.n.], 1996.
79. YIN, X. et al. Mercury speciation by coupling cold vapour atomic absorption spectrometry with flow injection online preconcentration and liquid chromatographic separation. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, 361, August 1998. 761-766.
80. KRATA, A.; PYRZYNSKA, K.; BULSKA, E. Use of solid-phase extraction to eliminate interferences in the determination of mercury by flow-injection CV AAS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 377, November 2003. 735-739.
81. HAASE, O. et al. Evaluation of the determination of mercury at the trace and ultra-trace levels in the presence of high concentrations of NaCl by flow injection-cold vapour atomic spectrometry using SnCl₂ and NaBH₄ as reductants. **The Analyst**, 123, 1998. 1219-1222.
82. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3. ed. [S.l.]: Wiley -VCH, 1999.
83. TORRES, D. P. Desenvolvimento de métodos simples e rápidos para determinação de mercúrio total em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica com vapor frio, Florianópolis, 2009.
84. TSALEV, D. L. Vapor Generation or Electrothermal atomic absorption spectrometry? - Both ! **Spectrochimica Acta Part B**, 55, 2000. 917-933.
85. BIZZI, C. A. et al. Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke. **Microchemical Journal**, September 2010. 64-70.
86. BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. **Analytica**, 18, September 2005. 58-66.

87. HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios da Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
88. ACAR, O. Molybdenum, Mo-Ir and Mo-Ru coating as permanentechemical modifier for the determination of cadmium and lead insediments and soil samples by. **Analytica Chimica Acta**, 542, 2005. 280-286.
89. SILVA, A. F. et al. Determination of cadmium in coal using sampling graphite furnace hight-resolution continuum source absorption spectrometry, August 2005. 1835-1841.
90. VOLYNSKY, A. B. Analyses Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how? **Spectrochimica acta Part B**, 1998. 139-149.
91. VOLYNSKY, A. B. Analyses Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach. **Spectrochimica Acta Part B**, 53, 1998. 509-535.
92. SILVA, J. B. B. et al. Iridium and Rhodium as Permanent Chemical Modifiers for the Determination of Ag, As, Bi, Cd, and Sb by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Microchemical Journal**, 60. 249-257.
93. TSALEV, D. L. et al. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 55, 5 May 2000. 473-490.
94. ACAR, O. Evaluation of V, Ir, Ru, V–Ir, V–Ru, and W–V as permanent chemical modifiers for the determination of cadmium, lead, and zinc in botanic and biological slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 545, 27 July 2007. 241-251.
95. HEITMANN, U. et al. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 51, 30 July 1996. 1095-1105.

96. WELZ, B. et al. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 14, April 2003. 220-229.
97. WELZ, B. et al. **High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry**. Berlin: Wiley VCH, v. I, 2004.
98. LEMOS, V. A. et al. Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by F AAS. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 1 September 2000. 1497-1502.
99. BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 15, 2000. 137-141.
100. BECKER-ROSS, H. et al. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, September 2006. 1015-1030.
101. DITTRICH, A. K.; MAFOLO, M. R.; TITTARELLI, P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides. **Spectrochimica Acta Part B**, 56, 2001. 57-67.
102. JENA, A. Operating instructions Publication No.: 170:501.23, May 2005. Jena, Germany. In: AG., A. J. **Mercur Duo**. Jena: [s.n.], 2005.
103. INMETRO. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. In: INMETRO **Protocolo do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial**. Xerém, RJ: [s.n.], 2010.
104. ABNT. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. In: NBR, A. **ISO/IEC 17025: 2005**. [S.l.]: [s.n.].
105. ICG. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1). 4. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.
106. IUPAC. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. [S.l.]: [s.n.], 2002.

107. ANVISA. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. [S.l.]: [s.n.], 2003.
108. ALBERTAZZI, G.; SOUSA, A. R. **Fundamentos de metrologia científica a industrial**. Barueri: Manole, 2006.
109. EURACHEM/CITAC. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], 2000.
110. CÉSAR, F. I. G. **Instrumentos para gerenciamento de processo e melhoria contínua**, ISBN: 978-85-7893-889-5. São Paulo: Biblioteca 24 horas, 2011.
111. INMETRO. **The Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (ISO GUM)**. 3. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.
112. EURACHEM, G. **Exemplos de Cálculo de incerteza**. Lisboa: Relacre, v. 2, 2012.
113. FILHO, W. P. D. O. **Utilização de Cromatografia em Fase Gasosa para a Determinação de Antioxidante Sintéticos em Biodiesel: uma Abordagem Metrológica**. São Carlos: [s.n.], 2013.
114. MEIER, P. C.; ZUND, R. E. **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, v. 153, 2000. 115-118 p.
115. MORAES, P. M. et al. GFAAS determination of mercury in muscle samples of fish from Amazon, Brazil. **Food Chemistry**, 141, 1 december 2013. 2614–2617.
116. SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 25-35, 2005. ISSN 1-2.
117. MAGALHÃES, W. F.; MOREIRA, D. F. *Analytica* 6, 2008. 45-50.
118. RESANO, M.; FLÓRES, M. R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 27, 26 January 2012. 401-412.
119. ARCÊNIO, P. P.; FRESCURA, V. L. A. Estudo de modificadores químicos na investigação da estabilidade térmica

das moléculas PO e CS para determinação de fósforo e enxofre por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua, Florianópolis, 2013.

120. APPLICHEM. **PanReac AppliChem**, 2014. Disponível em: <https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A7606_pt_PT.pdf>. Acesso em: 17 July 2015.
121. ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tioureia como agente complexante, Janeiro 1976.

ANEXO A - Equações

A.1 Equação utilizada para a exatidão:

$$\text{Erro normalizado} = \frac{V_{exp} - V_{cert}}{\sqrt{I_{exp}^2 + I_{cert}^2}}$$

Onde:

V_{exp} é o valor obtido experimentalmente

V_{cert} é o valor certificado do material de referência.

I_{exp} é a incerteza final da análise realizada (experimental).

I_{cert} é a incerteza final do material certificado.

A.2 Equações complementares utilizadas nas regressões lineares

A.2.1 Equações complementares utilizadas nas regressões pelo MMQO.

$$a = \frac{m \times \sum x_i y_i - \sum x_i \times \sum y_i}{S_{xx}}$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \times \sum y_i - \sum x_i \times \sum x_i y_i}{S_{xx}}$$

Onde:

a é o coeficiente angular

b é o coeficiente linear

x_i é o valor da grandeza de entrada do eixo x da curva analítica

y_i é o valor da resposta instrumental

m é o número de leituras de padrões de calibração

S_{xx} é dado pela equação 9.

$$cov(a, b) = \frac{s_{res}^2 \times \sum x_i}{S_{xx}}$$

Onde:

$Cov(a, b)$ é a co-variância entre os coeficientes angular e linear da regressão

s_{res} é dado pela equação 6.

A.2.2 Equações complementares utilizadas nas regressões pelo MMQP.

$$a = \frac{\sum w_i \times \sum w_i x_i y_i - \sum w_i x_i \times \sum w_i y_i}{S_{xx}}$$

$$b = \frac{\sum w_i x_i^2 \times \sum w_i y_i - \sum w_i x_i \times \sum w_i x_i y_i}{S_{xx}}$$

w_i é dado pela equação 12

S_{xx} é dado pela equação 16.

$$cov(a, b) = - \frac{\sum w_i x_i}{S_{xx}}$$

Onde:

$cov(a, b)$ é a co-variância entre os coeficientes angular e linear da regressão.

APÊNDICE A – Tabelas de repetibilidade

TABELA A1 - Repetibilidade do preenchimento do tubo Falcon (25 mL)

Replicata	Massa (g)	Conversão para volume (mL)*
1	24,3119	24,3557
2	24,7556	24,8002
3	24,313	24,3568
4	24,2185	24,2622
5	24,813	24,8577
6	24,5265	24,5707
7	24,7740	24,8187
8	24,3945	24,4385
9	24,5248	24,5690
10	24,5879	24,6322
-	Desvio-padrão	0,2121

TABELA A2 - Repetibilidade do preenchimento do tubo Falcon (10 mL)

Replicata	Massa (g)	Conversão para volume (mL)*
1	9,7591	9,7767
2	9,8794	9,8972
3	9,9446	9,9625
4	10,0015	10,0195
5	9,7222	9,7397
6	9,8417	9,8594
7	9,8249	9,8426
8	9,9587	9,9767
9	10,026	10,0441
10	9,8393	9,8570
-	Desvio-padrão	0,1014

TABELA A3 - Repetibilidade do volume da micropipeta (100 µL)

Replicata	Massa (g)	Conversão para volume (mL)*
1	0,1005	100,6812
2	0,0967	96,8744
3	0,1002	100,3807
4	0,0999	100,0801
5	0,0999	100,0801
6	0,0998	99,9800
7	0,0999	100,0801
8	0,0999	100,0801
9	0,0998	99,9800
10	0,0997	99,8798
-	Desvio padrão	1,057102

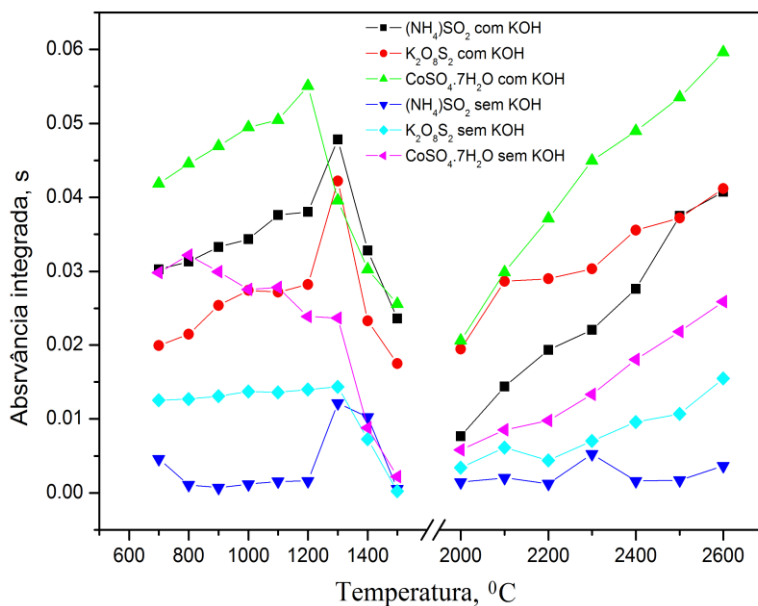
TABELA A4 - Repetibilidade do volume da micropipeta (1000 µL)

Replicata	Massa (g)	Conversão para volume (mL)*
1	1,0069	1008,716
2	1,0131	1014,927
3	1,0176	1019,435
4	1,0147	1016,530
5	1,0149	1015,127
6	1,0133	1016,730
7	1,0145	1016,329
8	1,0146	1016,430
9	1,0137	1015,528
10	1,0130	1014,827
-	Desvio padrão	2,719075

*Densidade da água a 25 C°: 0,9982 g/cm³

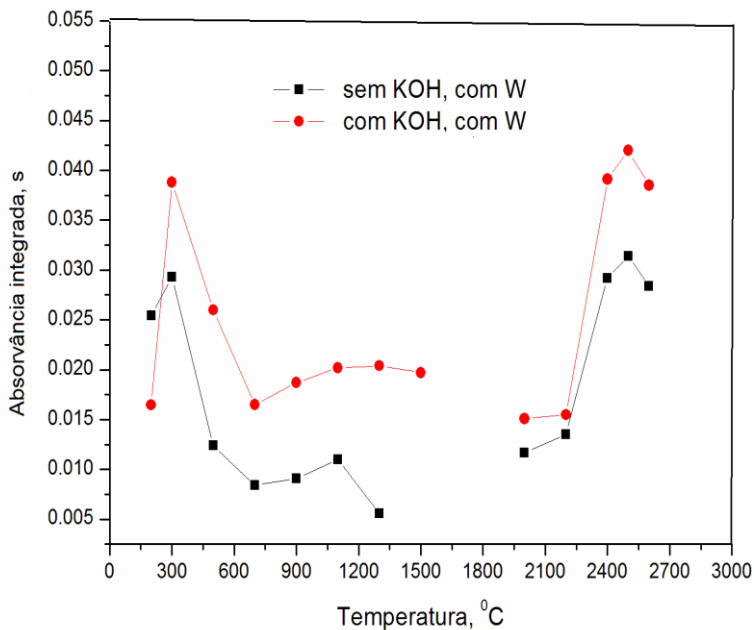
APÊNDICE B – Pirólise e vaporização dos compostos inorgânicos

FIGURA A1 – Curvas de pirólise e vaporização para o sulfato de cobalto hepta hidratado, persulfato de potássio e sulfato de amônio, em meio 3% HNO_3 , 15 mg L^{-1} , com plataforma de grafite recoberta com W e com ou sem modificador KOH em solução. Tp: 1100 $^{\circ}\text{C}$ e Tvap: 2600 $^{\circ}\text{C}$.



APÊNDICE C – Pirólise e vaporização do dioctil

FIGURA A2 – Curvas de pirólise e vaporização para o dioctil sulfosucinato de sódio, em meio 3% HNO_3 , 15 mg L^{-1} , com plataforma de grafite recoberta com W e com ou sem modificador KOH em solução. Tp: $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e Tvp: $2500 \text{ }^\circ\text{C}$.



APÊNDICE D – Incerteza final para Tioureia com ácido



QUADRO 15

Ensaio						Valor de referência			Unidade	
Determinação de S em coque verde - incerteza final - tioureia com ácido						47,0			mg/g	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
u_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	0,55562	mg/L	normal	1,000	2,5000	L/g	1,389043	infinito	17,96
$u_{massa\ amostra}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	2100,2597	mg/g ²	0,059404	infinito	0,03
$u_{padrões}$	incerteza combinada padrões de calibração	0,1465	mg/L	normal	2,010	2,5000	L/g	0,182235	215	0,31
u_{fator}	incerteza devido a heterogeneidade da suspensão	0,0100	-	triangular	2,449	87,5300	mg/g	0,357340	infinito	1,19
$u_{volumeamostra}$	incerteza do volume final da solução amostra	0,0017	L	normal	2,000	2528,0000	mg/gL	2,109050	2155	41,40
u_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	2,050	mg/g	normal	1,000	1,0000	-	2,050033	2	39,11
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)	Unidade					
3,2779	normal	13	2,21	7,2441	mg/g					

APÊNDICE E – Incerteza final para cloreto de L-cisteína com ácido



QUADRO 16

Ensaio						Valor de referência			Unidade	
Determinação de S em coque verde - incerteza final - cloreto de L-cisteína com ácido						47,0			mg/g	
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
u_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	0,69063	mg/L	normal	1,000	2,5000	L/g	1,726587	infinito	31,99
$u_{\text{massa amostra}}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	6374,8623	mg/g ²	0,180308	infinito	0,35
$u_{\text{padrões}}$	incerteza combinada padrões de calibração	0,1558	mg/L	normal	2,010	2,5000	L/g	0,193737	232	0,40
u_{fator}	incerteza devido a heterogeneidade da suspensão	0,0100	-	triangular	2,449	87,5300	mg/g	0,357340	infinito	1,37
$u_{\text{volume amostra}}$	incerteza do volume final da solução amostra	0,0017	L	normal	2,000	2528,0000	mg/gL	2,109050	2155	47,72
u_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	1,301	mg/g	normal	1,000	1,0000	-	1,301281	2	18,17
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)		Unidade				
3,0529	normal	60	2,04	6,2279		mg/g				

APÊNDICE F – Incerteza final para sulfato de amônio com ácido



QUADRO 17

Ensaio					Valor de referência			Unidade		
Determinação de S em coque verde - incerteza final - sulfato de amônio com ácido					47,0			mg/g		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
U_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	0,37192	mg/L	normal	1,000	2,5000	L/g	0,929808	infinito	7,98
$U_{massa\ amostra}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	2592,9519	mg/g ²	0,073340	infinito	0,05
$U_{padrões}$	incerteza combinada padrões de calibração	0,1558	mg/L	normal	2,010	2,5000	L/g	0,193741	232	0,35
U_{fator}	incerteza devido a heterogeneidade da suspensão	0,0100	-	triangular	2,449	87,5300	mg/g	0,357340	infinito	1,18
$U_{volumeamostra}$	incerteza do volume final da solução amostra	0,0017	L	normal	2,000	2528,0000	mg/gL	2,109050	2155	41,04
U_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	2,314	mg/g	normal	1,000	1,0000	-	2,313850	2	49,40
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)		Unidade				
3,2920	normal	8	2,37	7,8020		mg/g				

APÊNDICE G – Incerteza final para cloreto de L-cisteína sem ácido



QUADRO 18

Ensaio					Valor de referência			Unidade		
Determinação de S em coque verde - incerteza final - cloreto de L-cisteína sem ácido					47,0			mg/g		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
U_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	0,46613	mg/L	normal	1,000	2,5000	L/g	1,165314	infinito	21,66
$U_{massa amostra}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	5217,3985	mg/g ²	0,147570	infinito	0,35
$U_{padrões}$	incerteza combinada padrões de calibração	0,1465	mg/L	normal	2,010	2,5000	L/g	0,182206	215	0,53
U_{fator}	incerteza devido a heterogeneidade da suspensão	0,0100	-	triangular	2,449	87,5300	mg/g	0,357340	infinito	2,04
$U_{volumeamostra}$	incerteza do volume final da solução amostra	0,0017	L	normal	2,000	2528,0000	mg/gL	2,109050	2155	70,95
U_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	0,529	mg/g	normal	1,000	1,0000	-	0,529411	2	4,47
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \cong 95%)	Unidade					
2,5038	normal	810	2,00	5,0076	mg/g					

APÊNDICE H – Incerteza final para sulfato de amônio sem ácido



QUADRO 19

Ensaio					Valor de referência			Unidade		
Determinação de enxofre em coque de petróleo - incerteza final - sulfato de amônio sem ácido					47,0			mg/g		
Símbolo	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilidade c_i		Incerteza padrão u_i	Graus de liberdade ν_i	Porcentagem de contribuição
	Nome	Valor (+/-)	Unidade			Valor	Unidade			
u_{curva}	incerteza da concentração obtida na regressão linear	0,63984	mg/L	normal	1,000	2,5000	L/g	1,599588	infinito	34,39
$u_{massa\ amostra}$	incerteza da massa de amostra	0,00006	g	normal	2,000	4756,1766	mg/g ²	0,134525	infinito	0,24
$u_{padrões}$	incerteza combinada padrões de calibração	0,1465	mg/L	normal	2,010	2,5000	L/g	0,182210	215	0,45
u_{fator}	incerteza devido a heterogeneidade da suspensão	0,0100	-	triangular	2,449	87,5300	mg/g	0,357340	infinito	1,72
$u_{volumeamostra}$	inceteza do volume final da solução amostra	0,0017	L	normal	2,000	2528,0000	mg/gL	2,109050	2155	59,78
u_{repe}	incerteza devido à repetibilidade	0,505	mg/g	normal	1,000	1,0000	-	0,505347	2	3,43
Incerteza padrão combinada (u_c)	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade (ν_{eff})	Fator de abrangência (k)	Incerteza expandida (U) (Probabilidade \approx 95%)	Unidade					
2,7278	normal	1324	2,00	5,4557	mg/g					



Total Mercury Determination in Petroleum Green Coke and Oily Sludge Samples by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

Adriana S. Camera,^a Tatiane A. Maranhão,^a Fernando J. S. Oliveira,^b
 Jesse S. A. Silva^{a,*} and Vera L. A. Frescura^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC),
 88040-900 Florianópolis-SC, Brazil

^bPetróleo Brasileiro S.A. Gerência de Meio Ambiente, Coordenação de Resíduos e Áreas Impactadas,
 20031-004 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

A fast, simple and reliable method for Hg determination in green coke and oily sludge samples by atomic fluorescence spectrometry is described. Microwave digestion and extraction procedures were evaluated for highly complex samples of coke and oily sludge. The concentrations of SnCl₂ and HCl to promote Hg vapor, were optimized, as well as the concentration of KMnO₄ to stabilize the Hg²⁺ before the atomic vapor formation. Accuracy of the method was evaluated through certified reference material, for green coke, and comparison with cold vapor atomic absorption spectrometry (CV AAS), for oily sludge. Recovery tests were also performed. Limits of detection and quantification were 0.8 and 2.6 µg kg⁻¹, respectively. Ten green coke and nine sludge samples were analysed and Hg concentrations in coke are very low, between 0.005 and 0.065 mg kg⁻¹, but oily sludge samples have high concentrations, ranging from 42.5 to 376.6 mg kg⁻¹, requiring careful management.

Keywords: complex sample, microwave digestion, waste

<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150197>

J. Braz. Chem. Soc. 2015

Total Mercury Determination in Petroleum Green Coke and Oily Sludge Samples by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

Adriana S. Camera; Tatiane A. Maranhão; Fernando J. S. Oliveira; Jesse S. A. Silva; Vera L. A. Frescura



Petroleum refining wastes are potential source of Hg and consequently harmful to environment and humans but it could be an alternative source of energy.

<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150197>

Published online: August 7, 2015.

PDF