

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

**Emprego da análise direta na determinação de Cr, Pb, Ni, As,
Fe e S em produtos e subprodutos da industrialização do xisto
por Espectrometria de Absorção Atômica/Molecular de Alta
Resolução com Fonte Contínua e Forno de Grafite**

ADENILDE SOUZA DOS PASSOS

Porto Alegre, setembro de 2019.

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

ADENILDE SOUZA DOS PASSOS

**Emprego da análise direta na determinação de Cr, Pb, Ni, As,
Fe e S em produtos e subprodutos da industrialização do xisto
por Espectrometria de Absorção Atômica/Molecular de Alta
Resolução com Fonte Contínua e Forno de Grafite**

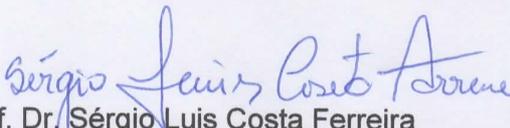
Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em Química

Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Orientadora

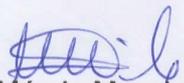
Porto Alegre, setembro de 2019.

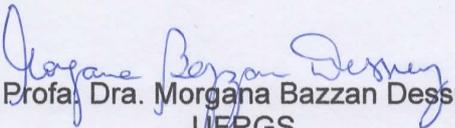
A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre junho/2016 e setembro/2019, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação da professora Doutora Maria Goreti Rodrigues Vale. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

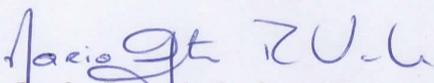
Comissão Examinadora:

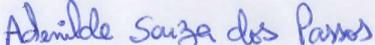

Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira
UFBA


Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira
UFPel


Profa. Dra. Márcia Messias da Silva
UFRGS


Profa. Dra. Morgana Bazzan Dessuy
UFRGS


Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale
Orientadora
UFRGS


Adenilde Souza dos Passos
Doutoranda

Dedicatória

Dedico este trabalho a todas as pessoas que assim como eu, acreditam na Educação pública, gratuita e de qualidade como ferramenta transformadora de vidas.

Agradecimentos

Gratidão ao Pai, por minha vida e por permitir que eu alcançasse esta conquista.

Aos meus pais, Andrelina e Ailton (*in memoriam*), principalmente a mainha, por me ensinarem desde cedo que a Educação é o caminho mais efetivo para melhorar a qualidade de vida. Obrigada por todos os ensinamentos e pelo amor incondicional.

Ao meu esposo, Léo, pelo amor, dedicação, cumplicidade e por todas as reflexões existenciais. Obrigada por caminhar comigo nesta jornada chamada Doutorado, e principalmente, por caminhar comigo na vida.

Aos meus irmãos, Aldery e Adenilton, por compartilharem as suas vidas comigo (mesmo à distância) e pelas demonstrações de carinho e orgulho para comigo.

À professora Maria Goreti pela oportunidade de desenvolver um projeto de pesquisa tão interessante, pela convivência durante estes três anos, pela confiança no meu potencial e pela orientação. Obrigada, pró, por ter me acolhido em um momento que eu precisava muito vir para o Sul.

Ao professor Bernardo Welz (*in memoriam*), pelas contribuições ao meu trabalho, principalmente em sua primeira parte.

À professora Morgana, pelas valiosas discussões sobre os meus resultados e pelas contribuições na revisão do segundo artigo publicado.

Aos colegas e ex-colegas do Grupo Análise Traço (GAT): William, Álvaro, Alex, Leandro, Susane, Mari Potes, Thaís, Carla, Carol, Nati, Josi, Raimundo, Marianna e Eliana. Em especial à Gabi, Rafa e Eliseu pelas contribuições no desenvolvimento do trabalho. Imenso agradecimento ao Xicó, pelas discussões, sugestões, prestatividade, ensinamentos e amizade.

Ao professor Antonio Sálvio Mangrich por todas as amostras cedidas.

Ao professores, funcionários e ao PPGQ da UFRGS pela oportunidade.

Aos colegas do curso, pela aprendizagem compartilhada, especialmente Edilma, que se tornou uma grande amiga.

Ao CNPq pela bolsa e taxa de bancada concedidas (Processo 165193/2017-4).

Ao IFBA, pela concessão do meu afastamento integral para a qualificação.

Produção científica gerada por este trabalho

Trabalhos apresentados em eventos científicos

1. Passos, A.S.; De Jesus, A.; Borges, A.R.; Vale, M.G.R. Determinação de cromo e cobre em amostras de xisto e derivados por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite utilizando amostragem direta de sólidos. In: **18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis – SC.** (Pôster)
2. Passos, A.S.; Tonon, G.F.; Vale, M.G.R. Determination of lead in by-products of the oil shale industry using HR-CS GF AAS and direct solid sample analysis. In: **14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2017, Vitória – ES.** (Pôster)
3. Passos, A.S.; Nakadi, F.V.; Dessuy, M. B.; Vale, M.G.R. Determinação de enxofre via CS em óleos combustíveis industriais do xisto usando HR-CS GF MAS e nanopartículas de Pd como modificador químico. In: **19º Encontro Nacional de Química Analítica, 2018, Caldas Novas – GO.** (Pôster)
4. Passos, A.S.; Anderi, R.O.; Vale, M.G.R. Desenvolvimento de métodos para a determinação de Ni e As em subprodutos da industrialização do xisto com potencial uso agrícola via HR-CS SS-GF AAS, In: **19º Encontro Nacional de Química Analítica, 2018, Caldas Novas – GO.** (Pôster)
5. Passos, A.S.; Menger, E.; Vale, M.G.R. Simultaneous determination of Ni and Fe in water of oil shale by HR-CS GF AAS. In: **15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2019, Mendoza, Argentina.** (Pôster)

Artigos completos em periódicos

1. Passos, A.S.; Nakadi, F.V.; Tonon, G.F.; Mangrich, A.S.; De Andrade, J.B.; Welz, B.; Vale, M.G.R. Determination of Cr, Cu and Pb in industrial waste of oil shale by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sample analysis. *Anal. Methods*, **2018**, 10, 3645.
2. Passos, A.S.; Dessuy, M. B.; Nakadi, F.V.; De Andrade, J.B.; Vale, M.G.R. Investigation of different chemical modifiers based on the Pd/Mg mixture for the determination of sulfur in shale oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Talanta*, **2019**, 204, 206.
3. Passos, A.S.; Anderi, R. O.; De Andrade, J.B.; Vale, M.G.R. Direct analysis of solids with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in the determination of As and Ni in Brazilian oil shale industrial by-products with potential agricultural use. **A ser submetido à *Microchemical Journal*.**

Demais trabalhos apresentados durante o doutorado

1. Passos, A.S.; Andrade, R. L.B.; Hatje., V. Fracionamento de elementos terras raras no estuário do Rio Paraguaçu, Bahia, Brasil. **In: VII Congresso Brasileiro de Oceanografia**, 2016, Salvador – BA. (Apresentação oral)
2. Passos, A.S.; Andrade, R. L.B.; Heidrich, G. M.; Dressler, V. L.; Hatje, V. Determinação de elementos terras raras em sedimentos marinhos. **In: VII Congresso Brasileiro de Oceanografia**, 2016, Salvador – BA. (Pôster)
3. Passos, A.S.; Andrade, R. L.B.; Hatje. V.; Masqué, P. Cronologia da contaminação por elementos traço na Baía de Todos os Santos, Bahia. **In: VII Congresso Brasileiro de Oceanografia**, 2016, Salvador – BA. (Apresentação oral)

Sumário

Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xvii
Acrônimos e abreviaturas	xx
Resumo	xxii
Abstract	xxiii
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1. <i>O xisto</i>	4
2.2. <i>A industrialização do xisto e o processo Petrosix</i>	7
2.3. <i>Uso agrícola dos subprodutos do xisto</i>	10
2.4. <i>Determinação de metais e metalóides no xisto e seus subprodutos</i> ..	13
2.5. <i>Determinação de enxofre em óleos combustíveis</i>	16
2.6. <i>Espectrometria de absorção atômica/molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite empregando análise direta de amostras</i> 17	
2.6.1 <i>Análise direta de amostras</i>	17
2.6.2. <i>Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite</i>	19
2.6.3 <i>Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite</i>	22
3. Objetivos	25
4. Parte experimental	26
4.1. <i>Instrumentação</i>	26
4.2. <i>Reagentes e soluções</i>	29
4.2.1. <i>Soluções padrão de trabalho</i>	29
4.2.2. <i>Modificadores químicos</i>	29
4.3. <i>Amostras</i>	31
4.4. <i>Parâmetros de mérito</i>	33
4.4.1 <i>Avaliação da exatidão</i>	33
4.4.2 <i>Limites de detecção e de quantificação</i>	33

4.4.3 Massa característica	34
5. Resultados e discussão	35
5.1 Considerações preliminares	35
5.2 Desenvolvimento dos métodos para a determinação de Cr, Pb, Ni, Fe e As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS	36
5.2.1 Cr em subprodutos sólidos do xisto	36
5.2.1.1 Seleção da linha analítica e estudo da massa de amostra	36
5.2.1.2 Curvas de pirólise e atomização	38
5.2.2 Cr em água de xisto	39
5.2.2.1 Escolha da linha analítica	39
5.2.2.2 Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite....	39
5.2.3 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão dos métodos para a determinação de Cr	41
5.2.4 Pb em subprodutos sólidos do xisto	43
5.2.4.1 Seleção da linha analítica e identificação de interferências espectrais.....	43
5.2.4.2 Estudo da massa de amostra e investigação de modificadores químicos.....	46
5.2.4.3 Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite....	48
5.2.5 Pb em água de xisto	50
5.2.5.1 Escolha da linha analítica e identificação de interferências espectrais.....	50
5.2.6 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão dos métodos para a determinação de Pb	53
5.2.7 Ni em subprodutos sólidos do xisto	56
5.2.7.1 Escolha da linha analítica	56
5.2.7.2 Avaliação da micro-homogeneidade e massa da amostra	56
5.2.7.3 Investigação de modificadores químicos	58
5.2.7.4 Curvas de pirólise e atomização	60
5.2.7.5 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão do método	61
5.2.8 Determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto	63
5.2.8.1 Identificação de interferências espectrais e avaliação da possibilidade de determinação simultânea de Ni e Fe.....	63

5.2.8.2	<i>Investigação de modificadores químicos e otimização do programa de aquecimento do forno.....</i>	67
5.2.8.3	<i>Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão do método</i>	69
5.2.9	<i>Determinação de As em subprodutos sólidos do xisto.....</i>	71
5.2.9.1	<i>Escolha da linha analítica e estudo da massa de amostra.....</i>	71
5.2.9.2	<i>Investigação de modificadores químicos</i>	73
5.2.9.3	<i>Curvas de pirólise e atomização.....</i>	77
5.2.9.4	<i>Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão do método</i>	78
5.2.10	<i>As em água de xisto</i>	80
5.2.11	<i>Micro-homogeneidade das amostras de subprodutos sólidos do xisto</i>	81
5.2.12	<i>Aplicação dos métodos propostos</i>	83
5.3	<i>Desenvolvimento do método para a determinação de S em óleos combustíveis industriais do xisto brasileiro</i>	86
5.3.1	<i>Escolha da molécula diatômica e da linha analítica</i>	86
5.3.2	<i>Investigação de modificadores químicos e massa de amostra</i>	87
5.3.3	<i>Soluções padrão aquosas de enxofre e otimização das temperaturas de pirólise e vaporização</i>	93
5.3.4	<i>Parâmetros de mérito e avaliação de exatidão</i>	95
5.3.5	<i>Aplicação do método</i>	98
6.	Considerações Finais	99
7.	Referências Bibliográficas	100

Lista de figuras

Figura 1. Ocorrências de depósitos de xisto no Brasil.....	5
Figura 2. Mapa geológico de São Mateus do Sul – Paraná.....	6
Figura 3. Corte típico da Formação Irati.....	6
Figura 4. Esquema do processo de retortagem Petrosix.....	8
Figura 5. Produção anual de combustíveis a partir do xisto da Formação Irati no período de 2007 – 2017.....	10
Figura 6. Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de HR-CS AAS.....	20
Figura 7. Amostras de subprodutos industriais do xisto brasileiro: a) finos de xisto, b) xisto retortado, c) calcário de xisto e d) água de xisto.....	31
Figura 8. Amostras de óleos combustíveis do xisto brasileiro: a) OTE e b) OTL.....	32
Figura 9. Espectro de absorvância resolvido no tempo para a amostra XR (0,025 mg) na vizinhança da linha analítica do Cr a 360,532 nm. $T_{pir} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fluxo de $0,1\text{ L min}^{-1}$ de Ar na etapa da atomização.....	37
Figura 10. Influência da massa de amostra XR no valor de A_{int} do Cr.....	38
Figura 11. Curvas de pirólise e atomização para (●) 1,0 ng de Cr em meio aquoso e (▲) amostra XR (valores de A_{int} normalizados para uma massa de 0,05 mg); $T_{atom} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{pir} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$; fluxo de Ar de $0,1\text{ L min}^{-1}$ na etapa de atomização. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$). ...	39
Figura 12. Curvas de pirólise e atomização para (■) 0,12 ng de Cr em meio aquoso e (●) 160 μL da amostra AX3. $T_{atom} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{pir} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).	40
Figura 13. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a amostra FX na vizinhança da linha analítica do Pb a (a) 283,306 nm e (b) 205,328 nm, utilizando 3/5 μg de Mg/Pd como modificador químico. $T_{pir} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$	44
Figura 14. Espectros de absorvância na vizinhança da linha analítica do Pb a 283,306 nm para 2,0 ng de Pb em meio aquoso, amostra FX e 0,3 mg de L- cisteína (espectro de referência para CS), usando 3/5 μg de Mg/Pd como modificador químico. $T_{pir} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$	45

Figura 15. Perfis de absorção do Pb para a amostra FX: (linha sólida) <i>pixel</i> central = 101, (linha pontilhada) <i>pixel</i> 100 e (linha tracejada) <i>pixel</i> 99, usando 3/5 µg de Mg/Pd como modificador químico. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{atom} = 1900\text{ °C}$.	46
Figura 16. Influência da massa da amostra FX nos valores de A_{int} do Pb. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2000\text{ °C}$ usando 3/5 µg de Mg/Pd como modificador químico.	47
Figura 17. Influência da massa do modificador químico Mg/Pd no valor de A_{int} para (■) 2,0 ng de Pb em meio aquoso e (●) amostra FX (massa de amostra normalizada para 0,1 mg), com 400 µg de Ru como modificador permanente; $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2000\text{ °C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).	48
Figura 18. Curvas de pirólise e atomização para Pb: (●) 2,0 ng de Pb em meio aquoso e (▲) amostra FX (valores A_{int} normalizados para uma massa de 0,10 mg). $T_{atom} = 2100\text{ °C}$ e $T_{pir} = 900\text{ °C}$ usando 400 µg de Ru e 3/5 µg de Mg/Pd como modificadores químicos. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).	49
Figura 19. Espectros de absorvância na vizinhança da linha analítica de 217,000 nm do Pb a para a amostra AX3 (linha preta) e a molécula SiS. (linha vermelha), usando 10/6 µg de Pd/Mg como modificador químico. $T_{pir} = 800\text{ °C}$ e $T_{vap} = 2000\text{ °C}$	51
Figura 20. Influência da massa de Pd/Mg nos valores de A_{int} do Pb para (●) 0,25 ng de Pb em meio aquoso e (▲) 10 uL da amostra AX1 fortificada com $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{vap} = 1900\text{ °C}$	52
Figura 21. Curvas de pirólise e atomização para determinação de Pb: (●) 0,25 ng de Pb em meio aquoso e (▲) 10 uL da amostra AX1 fortificada com $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, usando 10/6 µg de Pd/Mg como modificador químico. $T_{atom} = 1900\text{ °C}$ e $T_{pir} = 800\text{ °C}$	53
Figura 22. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a amostra FX na vizinhança da linha analítica do Ni a: (a) 232,030 nm; (b) 231,096 nm e (c) 341,477 nm. $T_{pir} = 1100\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2300\text{ °C}$	56
Figura 23. Influência da massa da amostra FX no valor da A_{int} do Ni. $T_{pir} = 1200\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ °C}$ usando 5 µg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico.	57

Figura 24. Espectros de absorvância resolvidos no tempo para 3,0 ng de Ni em meio aquoso (espectros superiores) e para a amostra FX (espectros inferiores): (a) sem modificador e (b) utilizando 10 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ com Triton X-100 0,05 % (v/v). T _{pir} = 1200 °C e T _{atom} = 2500 °C.	59
Figura 25. Influência da massa de NH ₄ H ₂ PO ₄ com Triton X-100 0,05 % (v/v) no valor de A _{int} para (●) 3,0 ng de Ni em meio aquoso e (▲) a amostra FX (A _{int} normalizada para 0,150 mg de amostra); T _{pir} = 1200 °C e T _{atom} = 2500 °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão (n = 3).....	60
Figura 26. Curvas de pirólise e atomização para (●) 3,0 ng de Ni em meio aquoso e (■) a amostra FX (A _{int} normalizada para 0,150 mg de amostra) usando 10 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ com Triton X-100 0,05 % (v/v). T _{atom} = 2500 °C e T _{pir} = 800 °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão (n = 3).....	61
Figura 27. Espectros de absorvância avaliados por comprimento de onda na vizinhança da linha do Ni a 232,003 para: (a) 150 µL da amostra AX3 no tempo total de atomização (espectro médio), (b) 150 µL da amostra AX3 em 0,3 s da etapa de atomização, (c) 150 µL da amostra AX3 em 2 s da etapa de atomização, (d) espectro de referência da molécula de SiO e (e) espectro de referência da molécula de SiS. T _{pir} = 800 °C e T _{vap} = 2500 °C.	64
Figura 28. Espectros de absorvância resolvido no tempo para 150 µL da amostra AX3 (espectros superiores) e 60 µL da amostra AX3 (espectros inferiores) na vizinhança da linha do Ni a 232,003 nm: (a) sem LSBC, evidenciando o fundo estruturado e (b) com aplicação da LSBC.	65
Figura 29. Influência da massa de Mg nos valores de A _{int} do: Ni para (▲) 0,35 ng de Ni em meio aquoso e (■) 150 uL da amostra AX1; do Fe para (O) 20 ng de Fe em meio aquoso e (●) 150 uL da amostra AX1. T _{pir} = 800 °C e T _{atom} = 2500 °C.	68
Figura 30. Curvas de pirólise e atomização para determinação simultânea de Ni: (▲) 0,35 ng de Ni em meio aquoso e (■) 150 uL da amostra AX1; e Fe: (O) 20 ng de Fe em meio aquoso e (●) 150 uL da amostra AX1. T _{atom} = 2500 °C e T _{pir} = 800 °C, usando 5 µg de Mg como modificador químico.	69
Figura 31. Sinais analíticos para a amostra FX (0,036 mg): (a) perfil analítico e (b) espectro de absorvância resolvido no tempo, na vizinhança da linha analítica do As a 193,696 nm. T _{pir} = 1100 °C e T _{atom} = 2500 °C, usando 10/6 µg de Pd/Mg como modificador químico.	72

Figura 32. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a amostra FX na vizinhança da linha analítica do As a 197,197 nm: (a) sem modificador químico e (b) usando 10/6 µg de Mg/Pd em solução como modificador químico. $T_{pir} = 1100\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ °C}$	72
Figura 33. Influência da massa da amostra FX no valor de A_{int} do As. $T_{pir} = 1100\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ °C}$ usando 10/6 µg de Pd/Mg como modificador químico.	73
Figura 34. Valores de A_{int} para (■) 3,0 ng de As em meio aquoso e (■) amostra FX (valores de A_{int} normalizados para 0,10 mg de amostra), usando diferentes modificadores químicos: 5/3 µg Pd/Mg, 5/3 µg Pd/Mg + 400 µg Ru e 5/3 µg Pd/Mg + 400 µg Ir. $T_{pir} = 1100\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ °C}$. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).....	75
Figura 35. Sinais de absorvância resolvidos no tempo do As para a amostra FX utilizando 5/3 µg de Pd/Mg + 400 µg de Ru (linha sólida) e 5/3 µg de Pd/Mg + 400 µg de Ir (linha pontilhada) como modificadores químicos. $T_{pir} = 1100\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ °C}$	75
Figura 36. Influência da massa do modificador químico Pd/Mg no valor de A_{int} para: (■) 3,0 ng de As em meio aquoso e (▲) amostra FX (A_{int} normalizada para 0,10 mg de amostra). $T_{pir} = 1100\text{ °C}$, $T_{atom} = 2500\text{ °C}$ e plataforma revestida com 400 µg Ir. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).	76
Figura 37. Curvas de pirólise e atomização para: (■) 3,0 ng de As em meio aquoso e (▲) amostra FX (A_{int} normalizada para 0,10 mg de amostra) usando 5/3 µg Pd/Mg + 400 µg Ir como modificadores químicos. $T_{pir} = 1100\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ °C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$). ..	78
Figura 38. Repetibilidade de medições sucessivas para Cr, Pb, Ni e As (massa máxima de amostra: 0,12, 0,25, 0,20 e 0,11 mg, respectivamente) na amostra FX. Massa mínima de amostra: 0,03 mg.	81
Figura 39. Repetibilidade de medições sucessivas para Cr, Pb, Ni e As (massa máxima de amostra: 0,12, 0,25, 0,20 e 0,11 mg, respectivamente) na amostra XR. Massa mínima de amostra: 0,03 mg.	82
Figura 40. Repetibilidade de medições sucessivas para Cr, Pb, Ni e As (massa máxima de amostra: 0,12, 0,25, 0,20 e 0,11 mg, respectivamente) na amostra CX. Massa mínima de amostra: 0,03 mg.	82

- Figura 41.** Espectro de absorvância avaliado por comprimento de onda para a molécula de CS, obtido após a vaporização da amostra OTE1 na vizinhança de 258,288 nm. $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando 18/10 μg de Pd/Mg em propan-1-ol. 87
- Figura 42.** Curvas de pirólise para a molécula de CS a partir da amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 1,0 mg) usando diferentes modificadores: (\blacktriangle) 18/10 μg de Pd/Mg_{aq}, (\blacksquare) 18/10 μg de Pd/Mg_{prop} e (\bullet) 400 μg de Ru + 18/10 μg de Pd/Mg_{prop}. $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 88
- Figura 43.** Influência da massa de amostra OTE no valor de A_{int} da molécula diatômica de CS. $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando 18/10 μg de Pd/Mg em propan-1-ol como modificador químico. 90
- Figura 44.** Influência da massa de Pd/Mg no valor do sinal analítico para a molécula de CS a partir: da amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 0,15 mg) (\bullet) e de 1,0 μg de S como padrão aquoso de L-cisteína (\blacksquare). $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$). 91
- Figura 45.** Espectros de absorvância resolvido no tempo para a molécula de CS na vizinhança de 258,288 nm, obtidos após a vaporização da amostra de OTE1 usando: (a) 9/5, (b) 18/10, (c) 24/14 e (d) 30/18 μg de Pd/Mg_{prop} como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 92
- Figura 46.** Curvas de pirólise para a molécula de CS: (O) amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 0,15 mg) e 1,0 μg de S como soluções padrão aquosas de (\bullet) L - cisteína, (\blacktriangle) ácido sulfâmico e (\blacksquare) tiouréia usando 30/18 μg Pd/Mg_{prop} como modificador químico. $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$). 93
- Figura 47.** Sinais de absorvância em função do tempo para a molécula de CS a partir de: amostra OTE1 (linha contínua) e 1,0 μg de S como padrão aquoso de L-cisteína (linha pontilhada), usando 30/18 μg Pd/Mg_{prop} como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Avaliação do pixel central e seus dois pixels adjacentes. 94
- Figura 48.** Curvas de vaporização para a molécula de CS: (\blacksquare) para a amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 0,15 mg) e (\bullet) para 1,0 μg S como padrão aquoso de L-cisteína, utilizando como modificador químico 30/18 μg de

Pd/Mg_{prop.} T_{pir} = 800 °C. Barras de erro correspondem ao desvio padrão (n =3)
..... 95

Lista de tabelas

Tabela 1. Características e indicações de uso dos produtos energéticos obtidos a partir da Tecnologia Petrosix.....	9
Tabela 2. Limites máximos de contaminantes em substratos para plantas, condicionadores de solo e fertilizantes orgânicos, de acordo com a Instrução Normativa Nº 7, de 12 de abril de 2016.....	12
Tabela 3. Teores mínimos de micronutrientes em fertilizantes minerais para aplicação <i>via</i> foliar, de acordo com a Instrução Normativa Nº 39, de 08 de agosto de 2018.	13
Tabela 4. Parâmetros instrumentais empregados na determinação de Cr, Pb, Ni, As, Fe e S em produtos e subprodutos do xisto brasileiro.	27
Tabela 5. Programas de temperatura do forno para a determinação de Cr por HR-CS GF AAS em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto.	27
Tabela 6. Programas de temperatura do forno para a determinação de Pb por HR-CS GF AAS em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto.	28
Tabela 7. Programas de temperatura do forno para a determinação de Ni em subprodutos sólidos do xisto e determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto por HR-CS GF AAS.	28
Tabela 8. Programa de temperatura do forno para a determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS.....	28
Tabela 9. Programa de temperatura para a determinação de S, via CS, em óleos combustíveis industriais do xisto por HR-CS GF MAS.....	28
Tabela 10. Programa de aquecimento do forno de grafite para revestimento da plataforma com os modificadores permanentes Ru ou Ir; o ciclo do programa foi repetido após cada uma das 10 injeções de 40 µL da solução de 1000 mg L ⁻¹ Ru ou 1000 mg L ⁻¹ Ir.	30
Tabela 11. Parâmetros de mérito para os métodos de determinação de Cr em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto por HR-CS GF AAS.	41
Tabela 12. Análise de CRMs para a avaliação da exatidão do método de determinação de Cr em subprodutos sólidos do xisto (média ± SD, n = 5).	42
Tabela 13. Valores encontrados para os testes de recuperação do Cr em água de xisto. (Média ± SD, n = 5).....	43

Tabela 14. Parâmetros de mérito para os métodos de determinação de Pb em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto por HR-CS GF AAS.	54
Tabela 15. Análise de CRMs para a avaliação da exatidão dos métodos de determinação de Pb em subprodutos industriais do xisto (média ± SD, n = 5).	55
Tabela 16. Valores encontrados para os testes de recuperação de Pb em água de xisto. (Média ± SD, n = 5).	55
Tabela 17. Parâmetros de mérito do método de determinação de Ni em subprodutos sólidos do xisto por HR-CS GF AAS.	62
Tabela 18. Avaliação da exatidão do método para a determinação de Ni em subprodutos sólidos do xisto por HR-CS GF AAS. (Média ± SD, n = 5).	62
Tabela 19. Parâmetros de mérito para o método de determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto por HR-CS GF AAS.	70
Tabela 20. Resultados encontrados para os testes de recuperação para Ni e Fe com a amostra AX1. (Média ± SD, n = 5).	71
Tabela 21. Parâmetros de mérito do método para a determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS.	79
Tabela 22. Avaliação da exatidão do método de determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS. (Média ± SD, n = 5).	79
Tabela 23. Resultados encontrados para os testes de recuperação para As em água de xisto. (Média ± SD, n = 5).	80
Tabela 24. Fatores de homogeneidade, He, para Cr, Pb, Ni e As nas amostras de subprodutos sólidos do xisto brasileiro para m = 0,10 mg.	83
Tabela 25. Concentração de Cr, Pb, Ni e As em subprodutos sólidos do xisto brasileiro, obtida por HR-CS GF AAS (Média ± SD, n = 5).	83
Tabela 26. Comparação das concentrações (mg kg ⁻¹) de Cr, Pb, Ni e As em subprodutos do xisto brasileiro e xisto de outros depósitos do mundo.	84
Tabela 27. Concentração de Cr, Pb, Ni, Fe e As em amostras de água de xisto, obtida por HR-CS GF AAS. (Média ± SD, n = 5).	85
Tabela 28. Comparação dos valores de concentração de Cr, Pb, Ni, Fe e As, em água de xisto, encontrados neste estudo (Média ± SD, n = 5) com os valores reportados na literatura.	86
Tabela 29. Parâmetros de mérito para o método de determinação de S via CS em óleos de xisto por HR-CS GF MAS.	96

Tabela 30. Avaliação do efeito de diluição das amostras OTE2 e NIST 1084a na determinação de S por HR-CS GF MAS. (Média \pm SD, n = 5).....	97
Tabela 31. Teor de S encontrado nas amostras de oleos de xisto brasileiro, usando HR-CS GF MAS. (Média \pm SD, n = 5).....	98

Acrônimos e abreviaturas

AFS - Espectrometria de Fluorescência Atômica (do inglês *atomic fluorescence spectrometry*)

A_{int} - Absorvância Integrada

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AX - Água de xisto

CRM - Material de Referência Certificado (do inglês *Certified Reference Material*)

CX - Calcário de xisto

DEMON - (do inglês *double-echelle monochromator*)

F AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês *flame atomic absorption spectrometry*)

FX - Finos de xisto

GC – Cromatografia Gasosa (do inglês *gas chromatography*)

GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*).

GLP - Gás Liquefeito do Petróleo

GLX - Gás Liquefeito do Xisto

H_e - Fator de Homogeneidade

HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HR-CS GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e Forno de Grafite (do inglês *high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

HR-CS GF MAS - Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução com Fonte Contínua e Forno de Grafite (do inglês *high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry*)

IC - Cromatografia de íons (do inglês *ion chromatography*)

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

ICP-MS - Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*)

ID - Diluição Isotópica (do inglês *isotope dilution*)

ISO - Organização Internacional de Normalização (do inglês *International Organization for Standardization*)

LA-ICP-MS - Ablação a Laser Acoplada à Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry*)

LOD - Limite de Detecção (do inglês *limit of detection*).

LOQ - Limite de Quantificação (do inglês *limit of quantification*)

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NAA - Análise por ativação de nêutrons (do inglês *neutron activation analysis*)

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A

RSD – Desvio Padrão Relativo (do inglês *relative standard deviation*)

SD - Desvio Padrão (do inglês *standard deviation*)

SF-ICP-MS - Espectrometria de Massa com Setor Eletromagnético por Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *isotope dilution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*)

T_{atom} - Temperatura de atomização

T_{pir} - Temperatura de pirólise

UNI - SIX - Unidade de Operações de Industrialização do Xisto

U.S. EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

XR - Xisto retornado

XRF - Fluorescência de Raios-X (do inglês *X-ray fluorescence*)

Resumo

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de métodos para a determinação de Cr, Pb, Ni, Fe e As em subprodutos industriais do xisto, com potencial uso agrícola, por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite. Foi desenvolvido, também, um método para a determinação de S, *via* molécula de CS, em óleos combustíveis industriais do xisto por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite. Para todos os métodos, foi empregada a análise direta de amostras ou o mínimo pré tratamento. Em função das concentrações elevadas dos analitos nas amostras de subprodutos sólidos, estratégias tais como, o uso de linhas analíticas alternativas, o uso apenas do *pixel* central para medir a absorvância integrada e uma vazão de gás de 0,1 L min⁻¹ durante a atomização de Cr foram adotadas para reduzir a sensibilidade. Soluções padrão aquosas foram usadas para calibração e os limites de detecção e quantificação obtidos foram 0,10 e 0,34 mg kg⁻¹ (subprodutos sólidos) e 0,015 e 0,048 µg kg⁻¹ (água de xisto) para Cr; 0,028 e 0,092 mg kg⁻¹ (subprodutos sólidos) e 0,12 e 0,39 µg kg⁻¹ (água de xisto) para Pb; 0,23 e 0,78 mg kg⁻¹ (subprodutos sólidos) e 0,054 e 0,18 µg kg⁻¹ (água de xisto) para Ni; 3,1 e 11 µg kg⁻¹ (água de xisto) para Fe; 1,7 e 5,8 mg kg⁻¹ (subprodutos sólidos e água de xisto) para As; 0,012 e 0,039 % m/m (óleos de xisto) para S, respectivamente. A exatidão dos métodos foi confirmada pela concordância estatística (teste *t-Student* para o nível de confiança de 95 %) utilizando materiais de referência certificados, método de referência e por testes de recuperação. A precisão das medições, expressa como o desvio padrão relativo, foi inferior a 10 %. Três amostras de cada um - subprodutos sólidos, água de xisto e óleo de xisto - foram avaliadas e os resultados obtidos estão de acordo com a legislação brasileira, com exceção do As, que apresentou teor acima do permitido para os subprodutos sólidos.

Abstract

The present work describes the development of methods for the determination of Cr, Pb, Ni, Fe and As in industrial by-products of oil shale, with agricultural potential use, by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. It was also developed a method for the determination of S, via CS, in industrial fuel oils of oil shale by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. For all methods, direct sample analysis or the minimum pretreatment was employed. Due to the high concentrations of the analytes in the solid by-product samples, strategies such as the use of alternative analytical lines, the use of the center pixel only to measure the integrated absorbance and a gas flow of 0.1 L min^{-1} during the atomization of Cr were adopted to reduce the sensitivity. Aqueous standard solutions were used for calibration and the limits of detection and quantification obtained were 0.10 e 0.34 mg kg^{-1} (solid by-products) e 0.015 e $0.048 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (shale water) for Cr; 0.028 e 0.092 mg kg^{-1} (solid by-products) e 0.12 e $0.39 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (shale water) for Pb; 0.23 e 0.78 mg kg^{-1} (solid by-products) e 0.054 e $0.18 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (shale water) for Ni; 3.1 e $11 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (shale water) para Fe; 1.7 e 5.8 mg kg^{-1} (solid by-products and shale water) for As; 0.012 e 0.039 \% m/m (shale oil) for S, respectively. The trueness of the methods was confirmed by the statistical agreement (Student's t-test at 95% confidence level) using the certified reference materials, reference method and by recovery tests. The precision of the measurements, expressed as the relative standard deviation, was bellow than 10%. Three samples of each - solid by-products, shale water and shale oil - were evaluated and the results obtained are in accordance with Brazilian legislation, with the exception of As, which had a content higher than permitted for solid byproducts.

1. Introdução

Os recursos não convencionais de petróleo e gás podem ser classificados em sete tipos: óleo pesado, areia betuminosa, xisto betuminoso, gás de xisto, metano em leitos de carvão, gás e óleo obtidos a partir de arenitos/carbonatos não permeáveis (“*tight gas*” e “*tight oil*”)¹. Dentre estes, o xisto betuminoso representa a maior percentagem (47,5 %) dos recursos petrolíferos não convencionais recuperáveis do mundo¹.

Nos últimos anos, o aumento da demanda energética global, ocasionado pelo crescimento da população nas economias emergentes, tem impulsionado a busca por novas fontes de energia^{2,3}. Neste contexto, os combustíveis fósseis não convencionais têm se apresentado como potenciais alternativas aos recursos convencionais de petróleo e gás⁴. Em 2015, a produção de petróleo não convencional correspondeu a 9 % da produção anual global de petróleo, e a produção de gás não convencional foi 27 % da produção anual global de gás¹. Além disso, espera-se que até 2030, o rendimento global de petróleo e gás não convencional possa representar mais de 20 % da produção total⁵.

O Brasil ocupa uma posição de destaque nesse cenário, pois possui a segunda maior reserva mundial de xisto betuminoso e é detentor da tecnologia mais avançada para a sua exploração comercial^{4,6}. A partir do xisto brasileiro, são obtidos os seguintes produtos energéticos: gás de xisto, gás liquefeito de xisto (GLX) e óleos combustíveis industriais. Também são gerados diversos subprodutos, que podem ser aproveitados nos mais diversos segmentos industriais⁷.

Os óleos combustíveis são os principais produtos do processamento industrial do xisto brasileiro e podem ser utilizados para os mesmos fins que os derivados do petróleo⁸. Contudo, sabe-se que a queima de combustíveis fósseis provoca a emissão de compostos sulfurosos, causando danos ambientais e à saúde humana⁹. Por isso, o teor de enxofre neste tipo de óleo é restringido por leis nacionais e internacionais^{10,11}, tornando necessários métodos adequados de quantificação deste elemento.

Por outro lado, os subprodutos da industrialização do xisto, por conterem diversos nutrientes essenciais para o desenvolvimento fisiológico das plantas, têm sido avaliados como matéria-prima na produção de insumos agrícolas^{6,12,13}. No entanto, elementos potencialmente tóxicos como metais e metalóides, podem estar presentes causando problema para o meio ambiente e seres humanos¹⁴⁻¹⁶. Os limites máximos de contaminantes em substratos para plantas, condicionadores de solo e fertilizantes orgânicos são estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio da Instrução Normativa nº 7, de 12 de abril de 2016¹⁷. Assim, a determinação destes contaminantes nos subprodutos do xisto pode garantir a segurança ambiental e alimentar para a sua utilização na agricultura.

Para a quantificação do teor de enxofre nos óleos combustíveis do xisto, assim como para determinar a concentração de potenciais contaminantes nos subprodutos industriais do xisto, são necessários métodos analíticos confiáveis e rápidos. Neste sentido, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF AAS) e a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF MAS), empregando a análise direta de amostras, são consideradas poderosas ferramentas analíticas e vêm sendo bastante utilizadas para a determinação de metais, metalóides e não-metals em diversos tipos de matrizes¹⁸⁻²⁰. Características peculiares tais como, potencial incomparável para detectar e corrigir interferências espectrais, as diferentes opções para ajustar a sensibilidade do método ao conteúdo do analito e a possibilidade do uso de calibração com soluções padrão aquosas são as principais potencialidades que justificam a aplicação bem sucedida destas técnicas na análise direta de amostras complexas^{18,19}. Diante do exposto, na presente tese é apresentado o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos potencialmente tóxicos em produtos e subprodutos da industrialização do xisto, utilizando HR-CS GF AAS e HR-CS GF MAS com análise direta de amostras sólidas/líquidas.

O trabalho está estruturado em 7 capítulos, incluindo esta introdução (capítulo 1). No segundo capítulo, faz-se uma revisão de literatura onde são descritos o xisto do ponto de vista geológico, a tecnologia brasileira de processamento do xisto, o uso agrícola dos subprodutos do xisto brasileiro e as

legislações nacionais relacionadas a este uso. Neste mesmo capítulo, é feita uma revisão bibliográfica sobre a determinação de metais e metalóides nos subprodutos do xisto e sobre a determinação de enxofre em óleos combustíveis. Também são descritas as técnicas HR-CS GF AAS e HR-CS GF MAS, que foram utilizadas no desenvolvimento dos métodos. No capítulo 3, são apresentados os objetivos da tese. A instrumentação, os reagentes e as amostras investigadas estão no capítulo 4. Resultados e discussão se encontram no capítulo 5, no qual são apresentadas as otimizações realizadas para o desenvolvimento dos métodos analíticos para a determinação de Cr, Pb, Ni, Fe e As em subprodutos industriais do xisto bem como, a otimização do método para a determinação de S em óleos combustíveis do xisto. As considerações finais se encontram no capítulo 6. E, no capítulo 7 constam as referências bibliográficas.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O xisto

O xisto betuminoso é definido como uma rocha orgânica combustível, com alto teor de cinzas (acima de 40 %), que na destilação em baixa temperatura, geralmente gera mais de 3,5 % de óleo, com elevado poder calorífico (superior a $4,18 \text{ MJ kg}^{-1}$)²¹. Em uma definição mais usual, os folhelhos pirobetuminosos, nomenclatura geológica correta para o xisto, são rochas compactas de origem sedimentar, as quais contêm um complexo orgânico, denominado querogênio, que se transforma em óleo e gás quando submetido a um tratamento sob altas temperaturas²². O querogênio é caracterizado como uma mistura complexa constituída de moléculas com átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, cuja fórmula empírica aproximada é $\text{C}_{200}\text{H}_{300}\text{SN}_5\text{O}_{11}$ ²³. Assim como o petróleo convencional, o xisto resulta da decomposição de matéria orgânica por agentes químicos e microrganismos.

Depósitos de xisto betuminoso são encontrados na Austrália, China, Israel, Rússia, Alemanha, Brasil, Estônia e nos Estados Unidos²⁴. Destes depósitos, o maior deles ocorre na Formação *Green River*, no oeste dos Estados Unidos, cujas estimativas indicam a existência de 213 bilhões de toneladas de óleo de xisto, o que corresponde a cerca de 1,5 trilhão de barris²². O Brasil possui a segunda maior reserva mundial do xisto com estimativa de 1,9 bilhão de barris de óleos recuperáveis²⁵.

Oito ocorrências de xisto com diferentes aspectos geológicos e econômicos foram registradas em diversas regiões do Brasil²⁵, conforme indicação apresentada na Figura 1. Destas, somente os xistos Permianos da Formação Irati e os Terciários do Vale do Paraíba (Ocorrências 1 e 2, respectivamente) foram, técnica e sistematicamente, estudados.



Figura 1. Ocorrências de depósitos de xisto no Brasil. Adaptado de Banchmann²⁵.

A Formação Irati, mostrada no mapa geológico da Figura 2, ocorre na Bacia Sedimentar do Paraná e possui a única jazida de xisto que é explorada comercialmente pela Petróleo Brasileiro S.A (Petrobras), na Unidade de Operações de Industrialização do Xisto (UNI - SIX), localizada na região de São Mateus do Sul²⁶. Esta unidade industrial processa 7.800 toneladas de xisto por dia, o que resulta em cerca de 3.800 barris de óleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás líquido e 75 toneladas de enxofre^{4,26}.

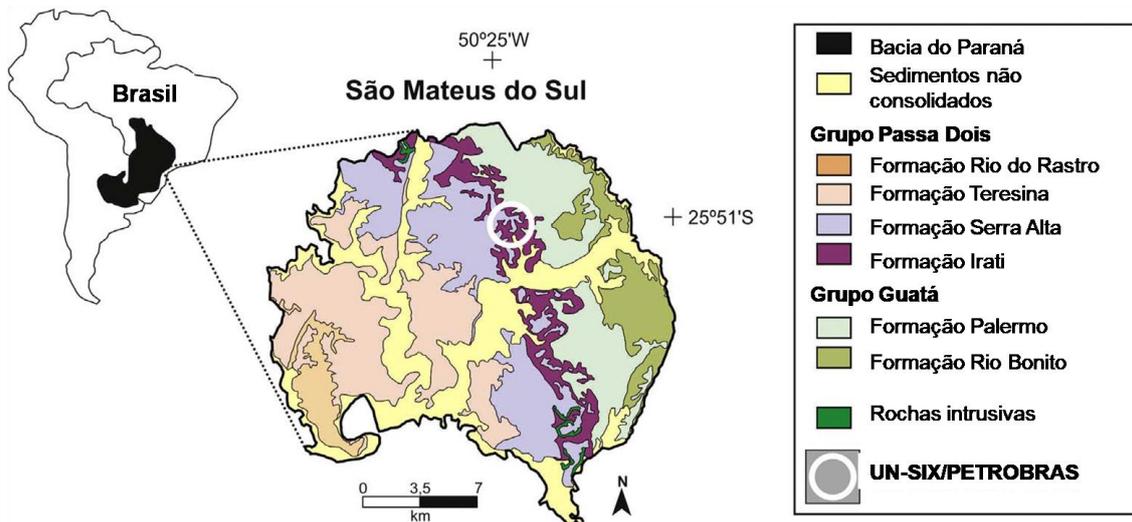


Figura 2. Mapa geológico de São Mateus do Sul – Paraná. Adaptado de Ribas *et al.*⁴.

O xisto da Formação Irati contém duas camadas de interesse econômico, que são separadas por uma camada intermediária de siltitos, conforme mostrado na Figura 3. A camada superior possui um teor médio de óleo de 6,4 % com 6,4 m de espessura, enquanto a camada inferior possui um teor médio de óleo de 9,1 % e tem 3,2 m de espessura. Durante a industrialização, as duas camadas são misturadas para assegurar um processamento contínuo pela unidade industrial^{4,26}.

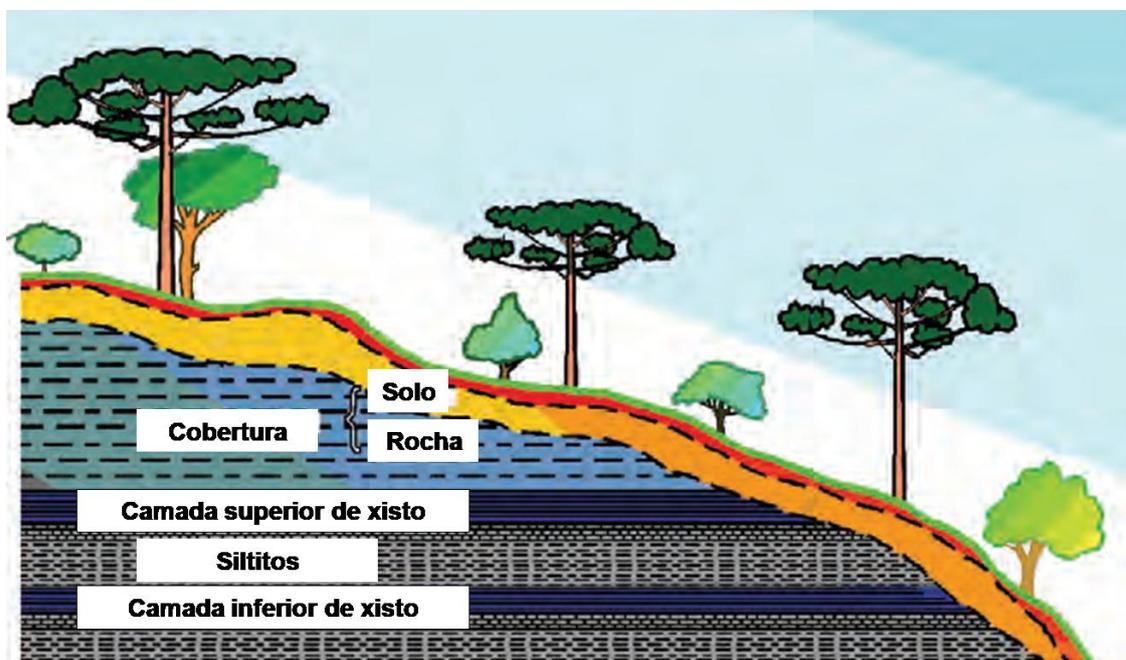


Figura 3. Corte típico da Formação Irati. Adaptado de Milani *et al.*²⁶.

2.2. A industrialização do xisto e o processo Petrosix

A industrialização do xisto consiste em retirar a maior quantidade possível da matéria orgânica contida na rocha, convertendo-a em combustíveis análogos aos do petróleo. Para este fim, existem diversas tecnologias desenvolvidas em todo o mundo, baseadas em pirólise, combustão e liquefação do minério. Das quais, pode-se citar: Kiviter e Galoter na Estônia, Paraho nos EUA, Fushun na China e Taciuk na Austrália²⁷. Outro processo desenvolvido pelos EUA, conhecido como *fracking* (fratura hidráulica), se mostrou promissor a partir dos anos 1990. O *fracking* consiste na injeção de água, areia e produtos químicos apropriados, em alta pressão, para provocar fissuras no minério e permitir a saída do gás²⁸. Nos dias atuais, esta tecnologia vem recebendo críticas por ser altamente poluidora.

O Brasil possui a mais avançada tecnologia de industrialização do xisto, denominada processo de retortagem Petrosix^{4,6}. Trata-se de um processo no qual o xisto sofre pirólise com aquecimento, em ausência de oxigênio²⁸. Esta tecnologia consiste em submeter o xisto triturado, com tamanho de partículas entre 12 e 75 mm, a um processo de pirólise à 500 °C em um reator cilíndrico vertical denominado retorta. O calor para a pirólise é fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura, que entra na parte superior do reator e se reaquece com uma segunda corrente, injetada em sua base, que recupera o calor do processo. A massa gasosa ascendente cede calor ao xisto e se resfria, resultando na condensação dos vapores de óleo sob a forma de gotículas, que saem da retorta juntamente com os gases. Estes dois produtos passam por um precipitador eletrostático e um ciclone, onde o óleo pesado e as partículas sólidas são recolhidos enquanto, o gás passa por um compressor para extração do óleo leve. Depois desta etapa, o gás é encaminhado à unidade de tratamento para a recuperação do GLX, enxofre e nafta⁶. Um esquema do processamento do xisto por meio da tecnologia Petrosix é mostrado na Figura 4.

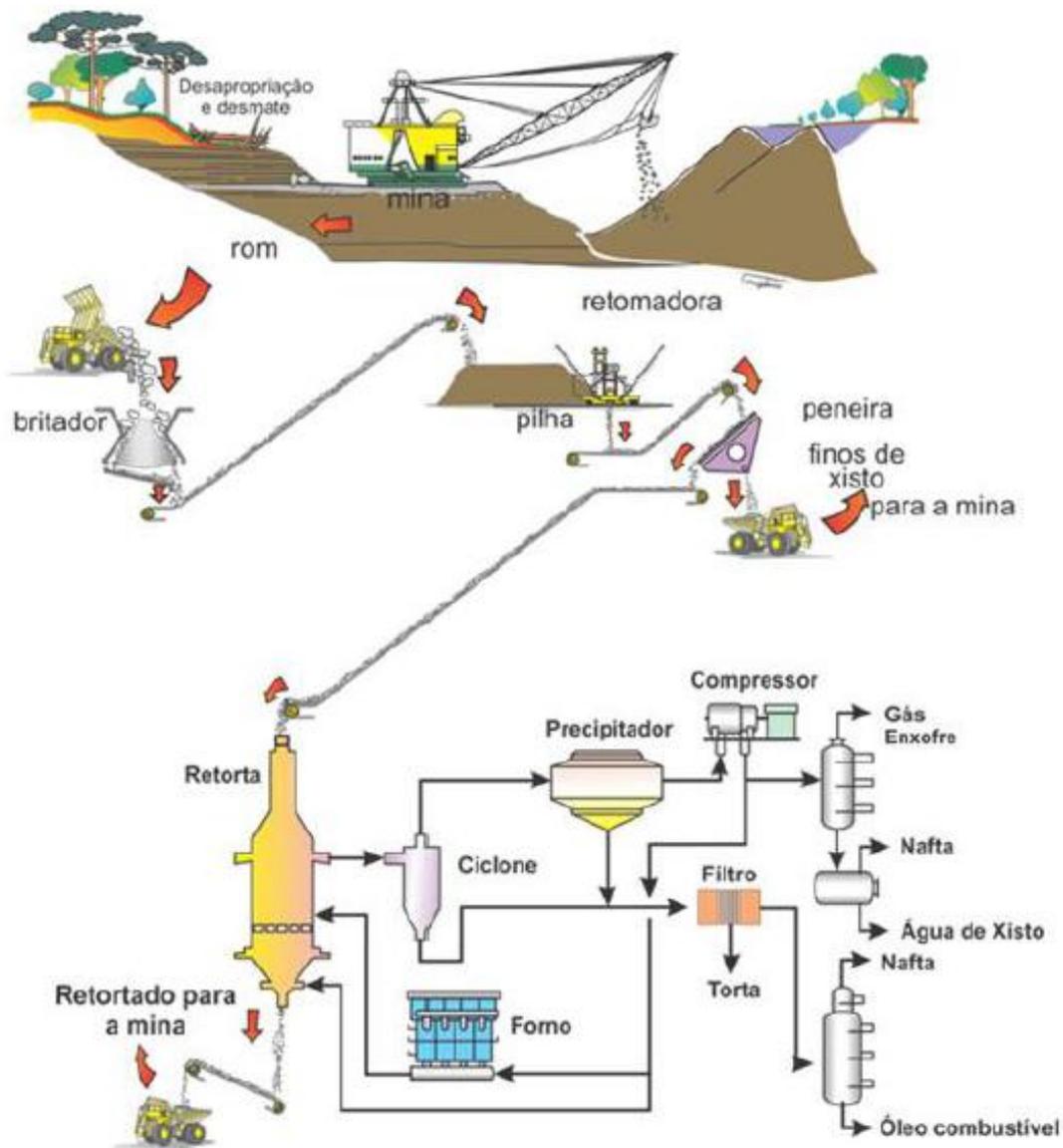


Figura 4. Esquema do processo de retortagem Petrosix. Fonte: ANP²⁹

Desde 2001, a UNI – SIX possui licença concedida pelo Instituto Ambiental do Paraná e pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis pra reciclar pneus durante a retortagem do xisto. Sendo assim, um volume de pneus equivalente a 5 % do volume total do xisto é utilizado durante o processo²⁸.

Os produtos energéticos obtidos a partir da tecnologia Petrosix apresentam diferentes características e indicações de uso, como mostra a Tabela 1²⁵:

Tabela 1. Características e indicações de uso dos produtos energéticos obtidos a partir da Tecnologia Petrosix.

Produtos	Características e indicações de uso
Gás combustível do xisto	De elevado poder calorífico, devido ao alto teor de hidrogênio e metano, pode substituir o gás natural.
Gás liquefeito do xisto	Apresenta características similares as do gás liquefeito de petróleo (GLP) e pode ser transportado economicamente a centros consumidores mais distantes.
Óleos combustíveis	Apresentam baixo teor de enxofre e poder calorífico similar aos do petróleo convencional, sendo adequados ao consumo direto em instalações de combustão. Devido à maior fluidez, eles proporcionam redução de custos operacionais em relação aos óleos combustíveis derivados do petróleo, com a eliminação dos transtornos associados ao aquecimento.
Nafta de xisto	Derivado leve do óleo de xisto, com baixo teor de enxofre e elevado poder calorífico, é apropriado para combustão, em alternativa ao querosene industrial. Também pode ser usado como matéria prima na produção de solventes industriais.
Enxofre	É de qualidade similar aos dos obtidos em refinarias de petróleo e, portanto, apresenta elevada pureza, em comparação com os produzidos por extração mineral.

São produzidos três tipos de óleos combustíveis derivados do xisto brasileiro: (i) OTL, que tem substituído o óleo diesel industrial; (ii) OTW, utilizado por indústrias onde baixo teor de enxofre é um requisito técnico de processo como cerâmicas e cristaleiras, e por indústrias com restrições ambientais e (iii) OTE, amplamente utilizado na indústria moderna para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de combustão interna para geração de calor⁸.

O óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias ou enviado para a Refinaria Getúlio Vargas (REPAR), localizada na cidade Araucária, Paraná. O GLX e o enxofre são vendidos como matérias-primas para o setor industrial. A nafta, é processada pela REPAR para produzir gasolina²⁵.

Desde 2007, o volume de produção de combustíveis a partir do xisto da Formação Irati tem se mantido constante, como mostra a Figura 5. Atualmente, a Petrobras processa cerca de 1,5 milhão de toneladas de xisto betuminoso por ano, que geram 346 mil m³ de óleo de xisto, 4 mil toneladas de gás combustível e 17 mil m³ de GLX⁷.

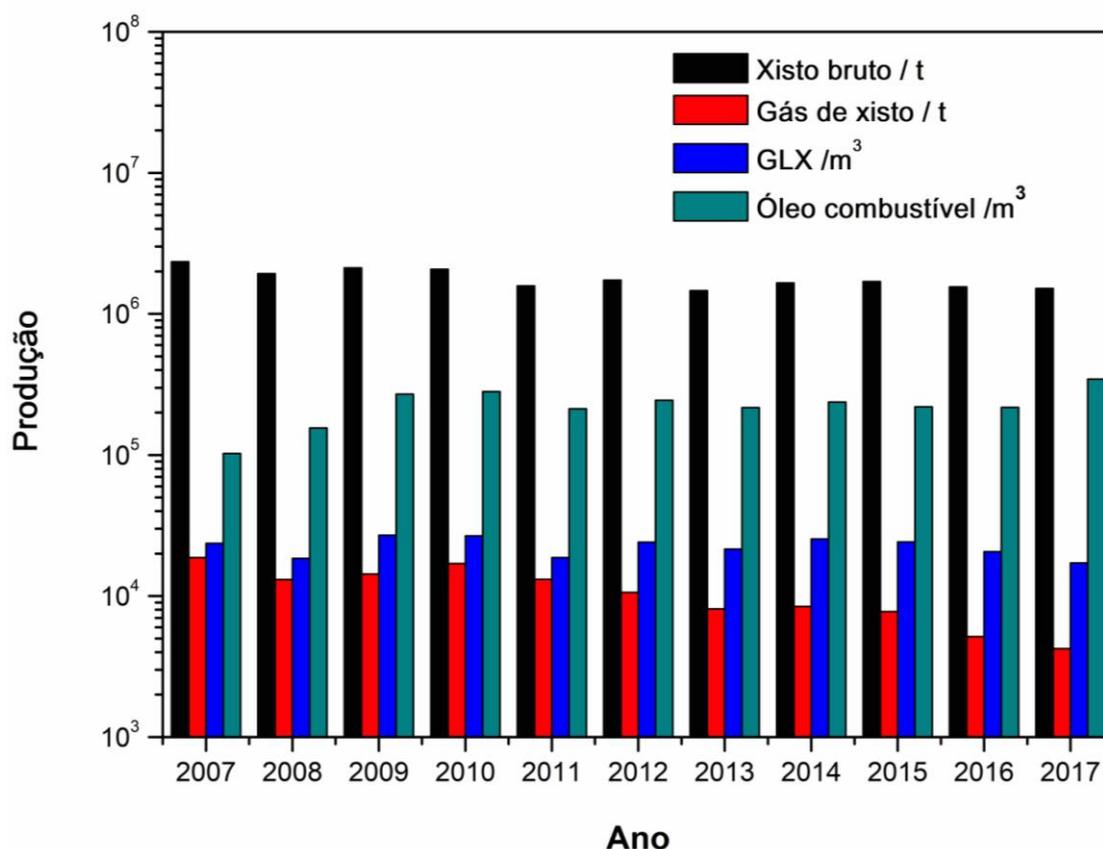


Figura 5. Produção anual de combustíveis a partir do xisto da Formação Irati no período de 2007 – 2017⁷.

2.3. Uso agrícola dos subprodutos do xisto

Além dos combustíveis, a industrialização do xisto brasileiro produz uma grande quantidade de subprodutos que podem ser aproveitados para diferentes aplicações, tais como produção de vidro, cimento e cerâmica, de argila expandida, como materiais adsorventes para a remoção de metais tóxicos e poluentes orgânicos em águas residuais, na síntese de zeólitas para purificação de águas contaminadas por arsênio, entre outras³⁰⁻³².

Os subprodutos do xisto são oriundos das várias etapas do seu processo de industrialização: (i) finos de xisto se caracterizam como as partículas menores que 12 mm e resultam da moagem da rocha para adequá-la ao tamanho usado na retorta; (ii) xisto retornado é o resíduo rochoso pirolisado que sobra após todo o procedimento de industrialização; (iii) calcário de xisto consiste em rochas carbonáticas (calcário dolomítico), situadas entre a

camada superior e a camada inferior do xisto, que é inútil para gerar energia, pois possui baixo teor de óleo e (iv) água de retortagem ou água de xisto é composta pela água do resfriamento do processo térmico de extração do óleo e gás, juntamente com a água estrutural presente na rocha³³.

Atualmente, a industrialização do xisto brasileiro produz aproximadamente um volume diário de 7.000 toneladas de subprodutos sólidos e 300 m³ de água de xisto³⁴.

Além das aplicações citadas anteriormente, os subprodutos do xisto brasileiro possuem um potencial para uso como matéria-prima na fabricação de fertilizantes sólidos, líquidos e fitoprotetores. Estes materiais contêm minerais primários e secundários que apresentam em sua constituição, nutrientes necessários para o desenvolvimento fisiológico adequado das plantas¹². Desde 2005, a Petrobras, em parceria com o Instituto Agrônomo do Paraná e a Empresa Brasileira de Agropecuária, desenvolvem o Projeto Xisto Agrícola, que tem como foco a produção de insumos agrícolas a partir de subprodutos do xisto³⁵. A água de xisto possui licença ambiental para uso como matéria-prima na elaboração de fertilizantes para aplicação *via* foliar enquanto o calcário de xisto, está em processo de registro como corretivo de acidez do solo e como fertilizante fornecedor de macronutrientes secundários³⁵. Os finos de xisto e xisto retortado têm demonstrado potencialidades agronômicas e estão em processo de licenciamento ambiental junto ao MAPA.

Entretanto, além dos nutrientes, podem estar presentes compostos que exibem elevado risco à saúde humana tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)⁶ e metais potencialmente tóxicos^{13,13,36}. Os metais e metalóides podem sofrer lixiviação, com posterior contaminação do solo e da água, dependendo da quantidade presente^{13-16,37}. Quantidades excessivas destes elementos no corpo humano podem provocar o rompimento de numerosos processos bioquímicos, causando doenças cardiovasculares, nervosas, renais e ósseas³⁷.

Agências reguladoras internacionais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos³⁸, a Associação de Autoridades Americanas de Controle de Alimentos Vegetais³⁹ e a Comissão Européia⁴⁰ especificam limites máximos para metais potencialmente tóxicos em fertilizantes minerais. No Brasil, o órgão que regulamenta os limites máximos de contaminantes em

substratos para plantas, condicionadores de solo e fertilizantes orgânicos é o MAPA, por meio da Instrução Normativa Nº 7, de 12 de abril de 2016¹⁷. A Tabela 2 apresenta os limites máximos admitidos para contaminantes em insumos agrícolas, estabelecidos por esta legislação.

Tabela 2. Limites máximos de contaminantes em substratos para plantas, condicionadores de solo e fertilizantes orgânicos, de acordo com a Instrução Normativa Nº 7, de 12 de abril de 2016.

Contaminantes	Valor máximo admitido (mg kg ⁻¹)	
	Substratos para plantas	Condicionadores e fertilizantes orgânicos
Arsênio	20,00	20,00
Cádmio	8,00	3,00
Chumbo	300,00	150,00
Cromo	500,00	2,00*
Mercúrio	2,50	1,00
Níquel	175,00	70,00
Selênio	80,00	80,00

*cromo hexavalente.

Com relação a água de xisto, o MAPA também possui a Instrução Normativa Nº 39, de 08 de agosto de 2018⁴¹, que regulamenta os teores mínimos de micronutrientes ou macronutrientes secundários em fertilizantes minerais para aplicação *via* foliar. Os teores mínimos regulamentados dos micronutrientes nestes fertilizantes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teores mínimos de micronutrientes em fertilizantes minerais para aplicação *via* foliar, de acordo com a Instrução Normativa Nº 39, de 08 de agosto de 2018.

Contaminante	Teor total mínimo (%)
Boro	0,01
Cloro	0,1
Cobalto	0,005
Cobre	0,02
Ferro	0,02
Manganês	0,02
Molibdênio	0,005
Níquel	0,005
Selênio	0,003
Silício	0,05
Zinco	0,1

2.4. Determinação de metais e metalóides no xisto e seus subprodutos

Devido à sua composição mineralógica, rica em carbonatos (calcita, dolomita, entre outros) e silicatos (minerais de argila, quartzo, feldspato)³, os subprodutos industriais do xisto são considerados como amostras complexas do ponto de vista analítico e necessitam, assim, de métodos adequados para a quantificação de seus elementos constituintes.

Diversos métodos para a determinação de metais e metalóides em amostras de xisto e seus subprodutos foram reportados na literatura. Um dos trabalhos pioneiros foi o de Dale e Fardy⁴², que estudaram o particionamento de 19 elementos, para o óleo e para a água de retorta, durante a retortagem de xisto dos depósitos de Queensland, Austrália. Para isso, os autores analisaram amostras de xisto cru e de xisto pirolisado, empregando a análise por ativação de nêutrons (NAA) ou a fusão com peróxido de sódio, seguida de quantificação por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Jingru *et al.*⁴³ avaliaram a liberação de 14 elementos traço durante o processo de retorta de xisto do depósito Huadian, na China, utilizando ICP OES e espectrometria de fluorescência atômica (AFS).

Sonibare e colaboradores⁴⁴ reportaram o uso da técnica de ablação a laser acoplado com espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), após fusão direta da amostra em um aquecedor de fita de Ir para a determinação das concentrações de 31 elementos em cinzas do xisto do depósito de Lokpanta, Nigéria. No entanto, os autores não conseguiram determinar as concentrações de Cu, As e Pb com exatidão, pois ocorreu a volatilização desses elementos durante a fusão ou a formação de compostos voláteis, como cloretos e certos óxidos, nas temperaturas elevadas envolvidas.

Blinova *et al.*⁴⁵ aplicaram digestão com uma mistura ácida HNO₃-HClO₄-HF-HCl, seguida da determinação de 13 elementos químicos por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para realizar a caracterização química elementar de cinzas da combustão do xisto das usinas térmicas Balti e Esti no Nordeste da Estônia. Irha e colaboradores¹⁶ utilizaram a digestão assistida por micro-ondas com HNO₃ concentrado e a técnica ICP-MS para realizar um estudo sobre a lixiviação de 19 metais em um depósito de xisto na Estônia. Reinik *et al.*⁴⁶ também utilizaram o mesmo método para avaliar e comparar o conteúdo de 22 elementos traço em cinzas liberadas por dois processos distintos de industrialização de xisto na Estônia. Goren⁴⁷ determinou a abundância e a residência mineralógica de 33 elementos em depósitos israelenses de xisto por extração sequencial seletiva, seguida de determinação por ICP OES e AFS.

O conteúdo de 11 metais traço em cinzas de xisto betuminoso estoniano foi avaliado por Ots *et al.*⁴⁸, utilizando mineralização com HNO₃ em um digestor de microondas e determinação por ICP OES. Szymańska e colaboradores⁴⁹ determinaram a composição elementar (metais potencialmente tóxicos, macro e micro elementos) das lamas de perfuração da exploração de gás de xisto na Polônia Central e Oriental, empregando ICP OES. A concentração de 4 elementos traço do xisto da Formação Niutitang (China), foi determinada por Li *et al.*⁵⁰, utilizando ICP-MS, após as amostras serem dissolvidas em bombas de teflon de alta pressão com uma mistura 1:3 de HF e HNO₃ concentrados. Chen *et al.*²¹ aplicaram este mesmo tratamento de amostras e a mesma técnica de análise, para quantificar V, Ni e elementos terras raras no xisto betuminoso da Formação Triássica de Yanchang, noroeste da China.

No Brasil, poucos estudos têm focado na quantificação de elementos potencialmente tóxicos em subprodutos da industrialização do xisto. Métodos para a determinação de Cd e Tl em subprodutos de xisto brasileiro foram desenvolvidos por Oliveira *et al.*³⁶, utilizando a técnica espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) com análise direta de sólidos e de suspensão. Messias *et al.*⁵¹ determinaram a composição multimineral (30 elementos) da água de xisto, por digestão assistida por micro-ondas, seguida de determinação por ICP OES. Santos e colaboradores⁵² avaliaram a liberação de 16 metais em solos tratados com xisto retornado, empregando a digestão ácida das amostras com HNO₃ e H₂O₂, conforme a norma EPA 3050B (Digestão ácida de sedimentos, lodos e solos)⁵³, seguida da determinação da concentração por ICP OES.

Considerando o potencial uso agrícola dos subprodutos do xisto brasileiro, o MAPA reconhece os métodos 3050-B, 3051 (Digestão ácida com micro-ondas de sedimentos, lodos e solos)⁵⁴ e 7000A (Métodos de absorção atômica)⁵⁵, todas da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA), para a determinação de metais em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas⁵⁶.

Dos trabalhos reportados na literatura constata-se que, a quantificação de metais e metalóides em subprodutos de xisto requer, na grande maioria, etapas de tratamento da amostra antes da análise. Os procedimentos disponíveis para o preparo de amostras sólidas inorgânicas envolvem decomposição por fusão, digestão assistida por radiação micro-ondas usando ácidos concentrados, lixiviação e decomposição por combustão⁵⁷. No entanto, esses métodos podem ser dispendiosos e demorados, e resultados satisfatórios podem ser comprometidos, devido à possibilidade de perdas por volatilização ou contaminação da amostra durante as etapas anteriores à análise instrumental^{58,59}. No caso dos subprodutos industriais do xisto, estes efeitos podem ser mais críticos, pois são matrizes reconhecidamente complexas.

2.5. Determinação de enxofre em óleos combustíveis

O óleo de xisto pode ser utilizado como substituto do óleo combustível pesado⁶⁰ ou de óleos combustíveis industriais do petróleo⁸. A sua queima emite compostos sulfurosos que causam danos ambientais e à saúde humana⁹ e, portanto, o teor de enxofre nesses combustíveis é restringido por lei em diversos países. Na legislação da União Europeia, o limite de enxofre para este tipo de óleo é de 1,0 % (m/m)¹¹. No Brasil, os óleos de xisto são categorizados como óleo combustível e são divididos em dois tipos, A e B, os quais devem ter um teor máximo de enxofre de 2 % (m/m) e 1 % (m/m), respectivamente. Nas regiões metropolitanas, apenas a comercialização de óleos tipo B é permitida¹⁰.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) recomenda diferentes métodos para a determinação de enxofre em produtos petrolíferos, que também são aplicados ao óleo de xisto¹⁰. Os métodos envolvem a detecção de enxofre usando: espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) com dispersão de energia (ASTM D4294)⁶¹ ou dispersão de comprimento de onda (ASTM D2622)⁶², combustão a alta temperatura com detecção por infravermelho (NBR 15546)⁶³, combustão a alta temperatura com detecção por infravermelho ou por condutividade térmica (D1552)⁶⁴ e fluorescência com ultravioleta (ASTM D5453)⁶⁵.

Embora todos estes métodos forneçam uma medição rápida e confiável do enxofre total, a principal limitação é que todos exigem correspondência de matriz entre amostras e padrões^{66,67}. Além disso, no caso de métodos que empregam XRF, a proporção de carbono, hidrogênio e oxigênio para enxofre na amostra, afeta a precisão dos resultados^{61,66}.

Além dos métodos recomendados pela ANP, outras técnicas alternativas foram aplicadas para a determinação de enxofre em combustíveis fósseis, como ICP OES⁶⁸, Cromatografia de íons (IC)⁶⁹, cromatografia gasosa (GC)⁷⁰ e diluição isotópica ICP-MS com setor eletromagnético (ID-SF-ICP-MS)⁷¹. Entretanto, estas técnicas exigem procedimentos de pré-tratamento da amostra, que podem contribuir para erros significativos nas determinações, principalmente devido à perda de compostos voláteis de enxofre. Além disso, a técnica ICP OES apresenta limitações específicas tais como, emprego de

instrumentos modernos, com purga de um gás inerte (Ar ou N₂), para impedir a absorção da radiação pelo O₂ no UV baixo⁶⁶.

2.6. Espectrometria de absorção atômica/molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite empregando análise direta de amostras

Considerando as limitações que envolvem a determinação de metais e metalóides nos subprodutos industriais do xisto assim como, a determinação de enxofre em óleos combustíveis, as técnicas HR-CS GF AAS e HR-CS GF MAS, utilizando análise direta de amostras, são alternativas atraentes aos métodos mencionados nos itens 2.4 e 2.5.

2.6.1 Análise direta de amostras

A análise direta de amostras possui diversas vantagens em relação aos procedimentos convencionais de preparo de amostra: (i) minimização das fontes de contaminação, pois não usa reagentes para dissolução; (ii) o fato das amostras não serem diluídas, possibilita maior detectabilidade dos analitos; (iii) a análise é mais rápida devido à eliminação do tempo consumido nas etapas de preparo de amostra; (iv) os métodos são ambientalmente amigáveis uma vez que, reagentes corrosivos e perigosos não são utilizados e menos resíduos são gerados; (v) os métodos são mais econômicos por não usar equipamentos onerosos de preparo de amostra, nem reagentes de alta pureza e (vi) não requer grandes quantidades de amostras^{18,57,58}.

Apesar da vantagem da determinação dos analitos em massas muito pequenas de amostras, isto pode ser uma limitação à análise direta. Massas pequenas tendem a comprometer a representatividade devido à falta de homogeneidade de distribuição dos elementos traço, o que implica em prejuízos para a precisão e exatidão dos resultados^{57,72}. No caso das amostras de subprodutos do xisto, esta dificuldade pode ser ainda mais pronunciada visto que os materiais geológicos são inerentemente heterogêneos.

Em amostras sólidas, a heterogeneidade se deve à presença de partículas grandes, ou seja, aglomerados, nas quais podem estar contidas

maiores concentrações do analito do que aquelas encontradas em toda a amostra^{57,73}. A heterogeneidade pode ser minimizada com a redução do tamanho das partículas por moagem. Geralmente, tamanho de partículas inferiores a 10 µm asseguram homogeneidade de amostra, mas este valor depende da natureza da matriz⁵⁷.

A avaliação da homogeneidade de pequenas massas de amostra pode ser feita pelo conceito de fator de homogeneidade (H_e), introduzida por Kurfürst, em 1993^{57,74}. O H_e pode ser calculado experimentalmente pela equação 1, na qual S_H é a incerteza devido à heterogeneidade de uma determinada massa de amostra m , em mg, e pode ser estimada a partir dos valores de desvio padrão relativo (RSD) das medidas. O material pode ser considerado homogêneo, quando o fator de homogeneidade é menor que 10 ($H_e < 10 \text{ mg}^{1/2}$).

$$H_e = S_H \sqrt{m} \quad \text{Equação 1}$$

Outra desvantagem associada à análise direta de amostras é a dificuldade para quantificação usando calibração com soluções padrão aquosas, devido a diferenças no comportamento do analito nos padrões e nas amostras, ou seja, ocorrência de efeito de matriz^{57,66}. Nestes casos, é necessário o uso de materiais de referência certificados (CRMs) para calibração.

A ISO 11095:1996 da *International Organization for Standardization* descreve os princípios gerais necessários para uma calibração linear de um sistema de medição usando CRMs⁷⁵. Segundo esta norma, na seleção do CRM para este fim, as seguintes considerações devem ser feitas: quais são os elementos que precisam ser conhecidos para estabelecer a calibração, em que concentração se encontra com as incertezas e as rastreabilidades associadas, para que tamanho de amostra, qual deve ser o tipo de matriz que será analisada e quais outras propriedades devem ser similares para evitar erros.

Existem três formas diferentes de calibração usando CRMs: (i) pesando massas crescentes de um único CRM; (ii) utilizando CRMs de mesma matriz com concentrações distintas do analito e (iii) utilizando CRMs similares à matriz

analisada. No caso de técnicas que permitem amostragens discretas e diferentes massas, como a GF AAS, é recomendado o uso de massas crescentes de um mesmo CRM, porém é necessário assegurar a homogeneidade para massas diminutas e que o uso de massas maiores não comprometam os processos de vaporização e atomização⁵⁷.

Os problemas relacionados ao uso de CRMs para calibrações visando análise direta de amostras envolvem os seguintes aspectos: a maioria dos CRMs disponíveis comercialmente não assegura homogeneidade em procedimentos que usem massas muito pequenas de amostra e é difícil encontrar CRMs suficientemente similares à amostra, contendo diferentes concentrações de um determinado analito⁵⁷.

2.6.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite

Diferentes técnicas analíticas tais como, vaporização eletrotérmica acoplada à ICP-MS (ETV-ICP-MS), LA-ICP-MS, NAA, XRF, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser* (LIBS) e GF AAS têm sido utilizadas em análise direta de amostras^{57,72}.

A GF AAS se destaca entre outras técnicas devido às seguintes características: (i) custos instrumentais e operacionais relativamente baixos; (ii) o uso de um programa de aquecimento adequado, que possibilita a eliminação de interferências durante a pirólise, as quais poderiam afetar a atomização do analito; (iii) taxa de transferência de amostra relativamente alta e (iv) apresenta boa seletividade. Além disso, o controle adequado do processo de atomização ou vaporização do analito, juntamente com o uso de modificadores químicos apropriados, têm possibilitado a calibração usando soluções padrão aquosos^{72,76}.

Uma revolução nesta técnica, em particular quando aplicada à análise direta de matrizes complexas, ocorreu em 2004, quando foi lançado comercialmente um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, baseado no protótipo desenvolvido por Becker-Ross e colaboradores^{77,78}. Desde então, a técnica foi denominada espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).

Inicialmente, foi comercializado o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em chama. Este dispositivo, quatro anos depois, foi equipado com atomização em forno de grafite. Um esquema com os principais componentes de um espectrômetro de HR-CS AAS é apresentado na Figura 6.

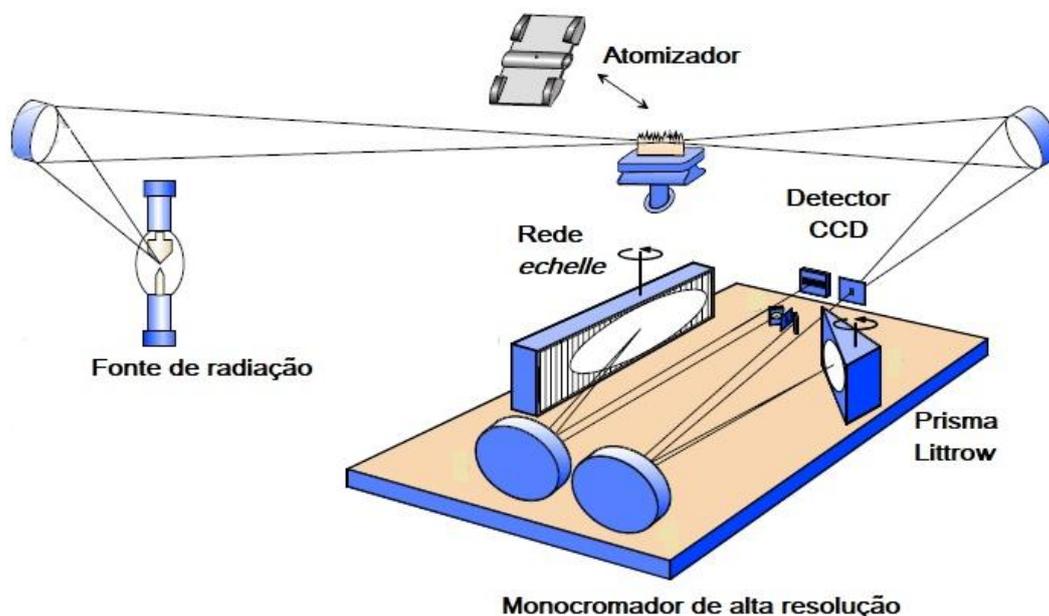


Figura 6. Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de HR-CS AAS. Adaptado de Welz *et al.*⁷⁷

As principais características da HR-CS AAS são^{77,79,80}:

(i) A fonte de radiação é uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, operando em modo *hot spot*, que possui maior intensidade de emissão, de 1 a 3 ordens de magnitude, em comparação com as lâmpadas de cátodo oco, e torna viável a obtenção de uma melhor definição de sinal em níveis baixos de analito.

(ii) A alta resolução ($\lambda/140000$) se deve à combinação de dois dispositivos: um monocromador duplo denominado DEMON (*Double-Echelle Monochromator*), constituído por um prisma e uma rede de difração *echelle* em arranjo Littrow, e um detector, constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 588 *pixels*. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 588 detectores completamente independentes, 200 dos quais são normalmente

utilizados para fins analíticos. Permite, deste modo, o monitoramento simultâneo de duzentos *pixels* (comprimentos de onda), o que possibilita uma melhor estabilidade do sinal, com uma correção eficiente para muitos eventos espectroscópicos indesejados tais como, ruídos de flutuações na intensidade da lâmpada, alterações temporais na transmissão da radiação, entre outros.

(iii) O monitoramento da vizinhança espectral da linha analítica possibilita uma superior correção de fundo, devido à detecção de possíveis interferências, as quais não sendo resolvidas através de separação temporal e/ou espectral do sinal analítico, podem ser eliminadas com correção matemática por um algoritmo de mínimos quadrados (LSBC). Para isso, o espectro de referência de moléculas diatômicas, com estruturas finas que sobreponham diretamente a absorção do analito no comprimento de onda e no tempo, é obtido e armazenado, e então subtraído do espectro da amostra.

(iv) É possível expandir a faixa de trabalho, medindo a absorvância nas asas das linhas de absorção ou escolhendo linhas analíticas de sensibilidade relativa menor do que a linha principal do analito, sem perdas na razão sinal/ruído.

(v) Capacidade de realização de determinações simultâneas.

Em uma revisão publicada recentemente, Resano *et al.*¹⁹ relataram que, atualmente, o desenvolvimento de métodos que permitem a análise direta de amostras é a principal aplicação dessa técnica. Durante a última década, avanços relevantes na análise elementar direta de amostras complexas foram possíveis graças às potencialidades da HR-CS GF AAS. Castilho *et al.*⁸¹ desenvolveram um método para a determinação de Se em amostras de solo, usando a linha analítica principal do analito e empregando o Ru como modificador permanente e em solução. Os autores aplicaram LSBC para corrigir interferências espectrais causadas pelas moléculas diatômicas de PO e NO. Souza *et al.*⁸² propuseram métodos para a determinação de Cu e Hg em fertilizantes fosfatados. Para a determinação do Hg, foi utilizada a linha analítica principal e KMnO_4 como modificador químico, enquanto na determinação de Cu, não foi empregado modificador químico e duas linhas analíticas foram utilizadas: 327,396 nm (45 % de sensibilidade relativa) e 249,214 nm (1,1 % de sensibilidade relativa). Boschetti *et al.*⁸³ determinaram Si em amostras de plantas utilizando Rh combinado com Pd e Mg como

modificadores químicos. Devido ao elevado teor do analito nas amostras, foi utilizada a linha analítica 221,174 nm e um fluxo mínimo de Ar durante a atomização. Fick e colaboradores⁸⁴ desenvolveram um método para a determinação de Pb em poeira de estrada utilizando as linhas analíticas 261,418 nm (2,1 % de sensibilidade relativa), com detecção de 1 *pixel*, e 283,306 nm (42 % de sensibilidade relativa), com avaliação de *pixels* laterais. A mistura de Pd e Mg foi empregada como modificador químico e a LSBC foi aplicada para correção de fundos estruturados devido às moléculas de AlCl, SiO e SiS em 261,418 nm, e SiS a 283,306 nm. Para todos os estudos citados anteriormente, as curvas de calibração foram estabelecidas usando soluções padrão aquosas.

2.6.3 Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite

Além de todas as características mencionadas no item 2.6.2, o desenvolvimento do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua permite a seleção de uma estreita faixa de comprimento de onda, possibilitando a visualização de finas estruturas (picos estreitos e agudos), decorrentes das contribuições rotacionais e vibracionais em um sistema de transições eletrônicas de moléculas diatômicas^{77,85,86}. Estas transições possuem larguras de banda próximas às linhas atômicas, possibilitando o monitoramento de linhas moleculares e a determinação de não metais, como cloro, flúor e enxofre, cujas linhas atômicas estão situadas na região do UV distante e não são acessíveis na instrumentação convencional.

Esta técnica, denominada espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS), baseia-se na formação de moléculas diatômicas em chama (HR-CS F MAS) ou atomizadores de fornos de grafite (HR-CS GF MAS), seguida pela medida de absorção molecular resultante de transições eletrônicas com contribuições rotacionais e vibracionais^{20,77,87}. Neste tipo de determinação, o analito é um dos átomos presentes na molécula, enquanto o outro é adicionado como um reagente formador, para que a molécula diatômica possa ser gerada.

Diante desta possibilidade, a HR-CS MAS aparece como uma ferramenta analítica poderosa para a determinação de enxofre. Recentemente, Ozbek e Baysal⁶⁶ publicaram uma revisão dos estudos dos últimos 10 anos sobre a determinação de enxofre, em diferentes matrizes, usando HR-CS MAS, demonstrando que a referida técnica tem se consolidado para esta finalidade.

Neste sentido, diversos estudos reportaram o monitoramento dos espectros das moléculas diatômicas de SH, SiS, GeS, SnS, S₂ e PbS^{66,88,89}. Porém, a maioria dos trabalhos monitoraram a molécula de CS devido à elevada estabilidade da ligação C-S (714,1 kJ mol⁻¹), o que é importante para garantir a estabilidade térmica da molécula nas temperaturas usuais do forno de grafite^{88,89}. No caso da determinação de enxofre *via* molécula de CS, ocorre uma forte absorção molecular na vizinhança de 258 nm, que corresponde à transição vibrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi(0,0)$ ⁸⁶.

A maioria das aplicações da técnica envolve a HR-CS GF MAS, devido aos melhores limites de detecção em comparação com a chama⁸⁵, além de permitir a análise direta das amostras¹⁸. Uma das principais vantagens da HR-CS GF MAS, é que, por meio do controle adequado do processo de vaporização da molécula de CS, é possível a obtenção de resultados confiáveis construindo curvas de calibração a partir de soluções padrão aquosas¹⁸.

Alcançar a estabilização térmica da molécula de CS, independente da forma química na qual o enxofre é encontrado na amostra, é um dos maiores desafios para a determinação de enxofre, *via* CS, por HR-CS GF MAS. Para matrizes complexas, como óleos combustíveis, pode ser ainda mais difícil, pois a temperatura de pirólise deve garantir a remoção máxima da matriz, rica em matéria orgânica, sem a perda das espécies voláteis do analito. Dificuldades na unificação do comportamento das várias formas de enxofre foram reportadas por Kowalewska⁹⁰, em um estudo sobre a determinação deste analito em produtos petrolíferos.

A fim de garantir a estabilização térmica das espécies de enxofre e, conseqüentemente, medir a absorção de CS no forno de grafite, diversos modificadores químicos foram relatados na literatura para a determinação de enxofre em diferentes combustíveis fósseis. Camera *et al.*⁹¹ usaram W (1,0 mg) como modificador permanente, combinado com KOH (0,1 µg) como modificador em solução, para amostras de coque verde de petróleo. Ru (400

μg) foi empregado, com sucesso, como modificador permanente, para determinar o enxofre em carvão por análise direta da amostra⁹². A combinação de Ir (400 μg) como modificador permanente e mistura de Pd/Mg (80/40 μg) em solução foi utilizada por Huber *et al.*⁹³ para a análise de amostras de diesel diluídas em propan-1-ol. Kowalewska⁹⁰ usou acetilacetonato de Pd (II) e Mg (II) (40 e 20 μg , respectivamente) como modificador químico em solução para quantificar enxofre em petróleo bruto e derivados de petróleo; todas as amostras dissolvidas em xileno. Nakadi *et al.*⁹⁴ relataram o uso de 10 μg de nanopartículas de Pd para a determinação de enxofre em amostras de diesel.

Devido à sua forte interação com átomos de enxofre, o paládio é o modificador químico mais amplamente utilizado para a determinação deste analito. Esta interação é, provavelmente, responsável pela quebra das ligações originais de enxofre nos compostos da amostra, possibilitando a formação temporária de moléculas Pd_xS_y ⁹⁰ e a liberação de enxofre sob condições favoráveis à vaporização da molécula de CS ^{88,90}.

A quantidade e as espécies químicas do modificador químico de paládio são críticas para seu desempenho na determinação de enxofre⁶⁶. Resano e Florez⁸⁸ relataram que é necessário adicionar uma razão molar mínima de 5:1 Pd:S para garantir uma interação eficiente. Em relação à natureza do paládio, as espécies inorgânicas de enxofre são mais eficientemente estabilizadas usando solução aquosa de nitrato de paládio. Por outro lado, o paládio reduzido à sua forma metálica estabiliza as espécies voláteis de enxofre orgânico. As nanopartículas de paládio mostraram melhor eficiência do que a solução de nitrato de paládio devido à sua distribuição homogênea na plataforma^{66,88}. Portanto, a escolha de um modificador químico efetivo é um aspecto relevante para uma quantificação bem-sucedida de enxofre em matrizes de combustível.

3. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos analíticos que permitissem a determinação acurada e rápida de Cr, Pb, Ni, As, Fe e S em produtos e subprodutos da industrialização do xisto brasileiro. Os métodos foram desenvolvidos utilizando HR CS GF AAS e HR-CS GF MAS, empregando a análise direta de amostras sólidas/líquidas. Os elementos investigados nas amostras de subprodutos industriais do xisto foram: Cr, Pb, Ni, Fe e As, os quais possuem teores máximos limitados em substratos para plantas, condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos pela Instrução Normativa nº 7, de 12 de abril de 2016 do MAPA¹⁷. O S foi investigado nas amostras de óleos combustíveis de xisto, pois possui teor máximo estipulado pela ANP, para óleos combustíveis comercializados no Brasil.

O objetivo foi atingido por meio das seguintes metas:

(i) Estudos sistemáticos para a investigação de diferentes modificadores químicos e otimização de parâmetros químicos e instrumentais;

(ii) Estabelecimento dos parâmetros de mérito para os métodos propostos. Neste item, ressalta-se que foi empregada a calibração com soluções padrão aquosas em todos os métodos. Foram considerados os seguintes parâmetros: precisão, limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), massa característica (m_0), intervalo dinâmico de aplicação e exatidão mediante análise de materiais de referência certificados, comparação com métodos recomendados e teste de adição/recuperação;

(iii) Aplicação dos métodos desenvolvidos para determinação de Cr, Pb, Ni, Fe, As e S nas amostras investigadas;

(iv) Comparação entre os resultados obtidos e os níveis máximos dos analitos, estabelecidos pelas legislações brasileiras vigentes e compatíveis.

4. Parte experimental

4.1. Instrumentação

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite modelo contrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha).

Para a análise direta dos subprodutos sólidos de xisto e dos óleos de xisto, foram empregados tubos de grafite para sólidos (Analytik Jena, Part N°. 407-A81.303) e plataformas de grafite recobertas piroliticamente (Analytik Jena, Part No. 407-152.023). Para pesar as amostras na plataforma, uma microbalança modelo MSA6.6S-000-DM (Sartorius, Göttingen, Alemanha), com um intervalo de pesagem de 0,01 a 6100 mg e precisão de 0,001 mg, foi utilizada. A plataforma com amostra era transferida para o forno de grafite com uma pinça pré-ajustada, modelo SSA 6 (Analytik Jena), a qual faz parte do acessório de amostragem sólida manual. As soluções padrão aquosas e os modificadores químicos foram introduzidos manualmente no forno, utilizando uma micropipeta.

Na análise das amostras de água de xisto, foram utilizados tubos de grafite para líquidos (Analytik Jena, Part N°. 407-A81.011 e Part N°. 407-A81.025) e um amostrador automático modelo MPE 60 (Analytik Jena) para a introdução das soluções padrão aquosas e amostras no forno. Todos os tubos empregados eram recobertos com grafite pirolítico e com aquecimento transversal.

Os parâmetros instrumentais (linha analítica, número de pixels utilizados para a obtenção dos valores de A_{int} e modo de ajuste da linha de base) empregados para a determinação de cada analito investigado estão apresentados na Tabela 4. Para fins comparativos, a absorvância integrada (A_{int}), em cada medida, foi normalizada para uma massa apropriada de amostra.

Tabela 4. Parâmetros instrumentais empregados na determinação de Cr, Pb, Ni, As, Fe e S em produtos e subprodutos do xisto brasileiro.

	Água de xisto				Subprodutos sólidos			
	LA (nm)	SR (%)	A _{int}	LB	LA (nm)	SR (%)	A _{int}	LB
Cr	357,869	100	CP ± 1	IBC	360,532	63	CP	IBC
Pb	217,000	100	CP ± 1	IBC-m	283,306	42	CP	IBC
Ni	232,003	100	CP ± 1	IBC-m	341,477	21	CP	IBC
As	197,197	50	CP	IBC	197,197	50	CP	IBC
Fe	232,036	1,1	CP ± 1	IBC-m				
	Óleo de xisto							
S	258,288	Des.	CP ± 1	IBC-m				

LA: Linha analítica, SR: Sensibilidade relativa da linha, A_{int}: Quantidade de pixels utilizados para a obtenção do valor de A_{int}, LB: Modo de ajuste da linha de base. Des.: Desconhecida.

Argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de purga e proteção. Os programas de aquecimento do forno de grafite, utilizados em cada um dos métodos desenvolvidos, se encontram nas Tabelas 5, 6, 7, 8 e 9.

Tabela 5. Programas de temperatura do forno para a determinação de Cr por HR-CS GF AAS em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto.

Etapas	Temperatura/ °C	Rampa/ °C s ⁻¹	Permanência/ s	Fluxo de gás / L min ⁻¹
Secagem 1	90 ^{a,b}	3 ^{a,b}	20 ^{a,b}	2 ^{a,b}
Secagem 2	110 ^a , 130 ^b	5 ^{a,b}	10 ^{a,b}	2 ^{a,b}
Pirólise	1500 ^a , 600 ^b	300 ^{a,b}	10 ^a , 40 ^b	2 ^{a,b}
Atomização	2500 ^a , 2400 ^b	3000 ^{a,b}	7 ^a , 4 ^b	0,1 ^a , 0 ^b
Limpeza	2600 ^{a,b}	1000 ^{a,b}	4 ^a , 4 ^b	2 ^{a,b}

^aSubprodutos sólidos do xisto; ^bÁgua de xisto.

Tabela 6. Programas de temperatura do forno para a determinação de Pb por HR-CS GF AAS em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto.

Etapas	Temperatura/ °C	Rampa/ °C s ⁻¹	Permanência/ s	Fluxo de gás / L min ⁻¹
Secagem 1	90 ^{a,b}	10 ^a ,3 ^b	40 ^a ,20 ^b	2 ^{a,b}
Secagem 2	110 ^a ,130 ^b	10 ^a ,5 ^b	50 ^a ,10 ^b	2 ^{a,b}
Pirólise	900 ^a ,800 ^b	500 ^a ,300 ^b	25 ^a ,20 ^b	2 ^{a,b}
Atomização	1900 ^a ,2000 ^b	3000 ^{a,b}	5 ^a ,5 ^b	0 ^{a,b}
Limpeza	2400 ^{a,b}	100 ^a ,500 ^b	5 ^a ,4 ^b	2 ^{a,b}

^aSubprodutos sólidos do xisto; ^bÁgua de xisto.

Tabela 7. Programas de temperatura do forno para a determinação de Ni em subprodutos sólidos do xisto e determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto por HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura/ °C	Rampa/ °C s ⁻¹	Permanência/ s	Fluxo de gás/ L min ⁻¹
Secagem 1	90 ^{a,b}	3 ^{a,b}	20 ^{a,b}	2 ^{a,b}
Secagem 2	110 ^a ,130 ^b	5 ^{a,b}	10 ^{a,b}	2 ^{a,b}
Pirólise	800 ^{a,b}	300 ^{a,b}	30 ^{a,b}	2 ^{a,b}
Atomização	2500 ^a ,2400 ^b	3000 ^{a,b}	10 ^a ,5 ^b	0 ^{a,b}
Limpeza	2650 ^a ,2550 ^b	500 ^{a,b}	4 ^{a,b}	2 ^{a,b}

^aNi em subprodutos sólidos do xisto; ^bNi e Fe em água de xisto.

Tabela 8. Programa de temperatura do forno para a determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura/ °C	Rampa/ °C s ⁻¹	Permanência/ s	Fluxo de gás/ L min ⁻¹
Secagem 1	80	3	20	2
Secagem 2	110	5	10	2
Pirólise	1100	300	30	2
Atomização	2400	3000	5	0
Limpeza	2550	500	4	2

Tabela 9. Programa de temperatura para a determinação de S, via CS, em óleos combustíveis industriais do xisto por HR-CS GF MAS.

Etapas	Temperatura/ °C	Rampa/ °C s ⁻¹	Permanência/ s	Fluxo de gás /L min ⁻¹
Secagem 1	100	3	30	2
Secagem 2	150	3	30	2
Pirólise	800	300	30	2
Vaporização	2200	3000	10	0
Limpeza	2400	1000	4	2

4.2. Reagentes e soluções

4.2.1. Soluções padrão de trabalho

As soluções padrão de trabalho foram preparadas por diluição em série das soluções estoque de Cr, Pb, Ni, Fe e As 1000 mg L^{-1} (SpecSol, São Paulo, Brasil) com ácido nítrico $0,014 \text{ mol L}^{-1}$. No método para a determinação de S em óleos combustíveis do xisto, as soluções padrões de trabalho foram preparadas a partir de diluições apropriadas, com água deionizada de alta pureza, de uma solução estoque de enxofre de 500 mg L^{-1} , obtida a partir do reagente sólido L-cisteína (Sigma-Aldrich, Munique, Alemanha).

Reagentes de grau analítico foram utilizados para o preparo de todas as soluções. Água destilada e deionizada com uma resistividade específica de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), foi empregada na etapa de diluição das soluções. O ácido nítrico (Neon, Suzano, Brasil), utilizado para preparar as soluções, foi previamente purificado por um sistema de destilação *sub-boiling* com tubo de quartzo (Marconi, Piracicaba, Brazil). Todos os frascos e vidrarias foram embebidos em um banho de HNO_3 $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ por pelo menos 24 horas e lavados três vezes com água destilada e deionizada antes do uso.

4.2.2. Modificadores químicos

As soluções de modificadores químicos utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos seguintes reagentes: solução estoque de Pd $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ em HNO_3 15 % (m/v), solução estoque de Mg $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ em HNO_3 15 % (m/v) e Triton X-100 (todos da Sigma-Aldrich, Missouri, EUA); $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sólido e solução estoque de Ru 1000 mg L^{-1} em HCl $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ambos da Merck, Darmstadt, Alemanha); solução estoque de Ir 1000 mg L^{-1} (AccuStandard, New Haven, EUA) e propan-1-ol (Neon, Suzano, Brasil).

Para a determinação do Pb em subprodutos sólidos do xisto, a plataforma foi revestida com $400 \mu\text{g}$ de Ru como modificador permanente, seguindo o procedimento descrito por Vale *et al.*⁹⁵. A massa da amostra foi pesada diretamente sobre a plataforma revestida e, antes de ser introduzida no

forno de grafite, 10 µL da mistura Pd 0,05 % (m/v) + Mg 0,03 % (m/v) + Triton X-100 0,05 % (m/v) foram colocados sobre a amostra. Na determinação de Pb, em água de xisto, apenas 10 µL da mistura composta por 0,1 % (m/v) de Pd + 0,06 % (m/v) de Mg foi empregada como modificador químico.

A combinação de Ir como modificador permanente e a mistura Pd/Mg em solução foi utilizada para a determinação de As em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto. A plataforma de grafite foi tratada primeiramente com 400 µg de Ir, seguindo o procedimento descrito por Valdivia *et al.*⁹⁶ Em seguida, a massa da amostra foi pesada diretamente sobre esta plataforma e pipetados 10 µL da mistura composta por 0,05 % (m/v) de Pd + 0,03 % (m/v) de Mg + 0,05 % (m/v) de Triton X-100 sobre a amostra, antes de sua introdução no forno de grafite.

O programa de aquecimento do forno de grafite para revestimento da plataforma com os modificadores permanentes Ru (para a determinação de Pb) e Ir (para a determinação de As) é mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Programa de aquecimento do forno de grafite para revestimento da plataforma com os modificadores permanentes Ru ou Ir; o ciclo do programa foi repetido após cada uma das 10 injeções de 40 µL da solução de 1000 mg L⁻¹ Ru ou 1000 mg L⁻¹ Ir.

Estágio	Temperatura/ °C	Rampa/ °C s ⁻¹	Permanência/ s
1	130	10	40
2	160	10	50
3	1000	1000	25
4	1400	100	5
5*	2000	100	5

* Somente quando um total de 400 µg de Ru ou Ir foi aplicado.

Na determinação do Ni, em subprodutos sólidos do xisto, foi utilizado 10 µL de uma solução de NH₄H₂PO₄ 0,1 % m/v + 0,05 % m/v de Triton X-100, como modificador de matriz. Esta solução foi obtida a partir da dissolução do sal NH₄H₂PO₄ em água deionizada de alta pureza. Já para a determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto, 10 µL da solução de Mg(NO₃)₂ 0,05 % m/v foi empregada como modificador químico.

Nas análises das amostras de subprodutos sólidos, o Triton X-100 foi adicionado aos modificadores químicos para reduzir a tensão superficial da solução e assegurar uma distribuição homogênea do modificador sobre as amostras.

O modificador químico utilizado na determinação de S, em óleos combustíveis industriais de xisto, foi preparado diluindo as soluções aquosas de Pd e Mg, ambos 1,0 % (m/v), em propan-1-ol para uma concentração final de Pd 0,2 % (m/v) e Mg 0,12 % (m/v).

4.3. Amostras

As amostras de subprodutos da industrialização do xisto brasileiro investigadas foram: finos de xisto (FX), xisto retornado (XR), calcário de xisto (CX) e água de xisto (AX), ilustradas na Figura 7.



Figura 7. Amostras de subprodutos industriais do xisto brasileiro: a) finos de xisto, b) xisto retornado, c) calcário de xisto e d) água de xisto.

O preparo das amostras de subprodutos sólidos consistiu na moagem com um micro-moinho vibratório Pulverisette 0, (Fritsch, Idar-Oberstein, Alemanha), seguido por peneiramento em membranas de poliéster de 200 μm . Para a determinação do Ni, o peneiramento foi feito em membranas de poliéster de 45 μm .

Devido ao baixo teor dos analitos, na determinação de Cr, Pb, Ni e Fe, em amostras de água de xisto, foi necessário empregar o procedimento de múltiplas injeções para aumentar a massa de amostra inserida no forno de grafite. Desta forma, 30 μL (para Pb, Ni e Fe) ou 40 μL (para Cr) de água de xisto eram pipetados no forno, em seguida ocorriam as etapas de secagem e,

então, o programa de aquecimento era interrompido; este procedimento era repetido entre 4 ou 5 vezes. Realizada a injeção do volume final de amostra (150 μL para Pb, Ni e Fe; 160 μL para Cr), finalmente o programa de aquecimento era executado com todas as demais etapas.

A densidade das amostras de água de xisto foi calculada por meio da relação direta entre a massa e o volume ($d = m/v$). Para isso, determinou-se a massa de 150 μL da amostra, utilizando uma micro balança analítica. Este procedimento foi repetido cinco vezes e o valor de densidade foi obtido por meio da média das medidas.

As seguintes amostras de óleos combustíveis industriais de xisto foram investigadas para a determinação de S: duas amostras de óleos pesados, OTE1 e OTE2, e uma amostra de óleo leve, OTL. A Figura 8 apresenta as amostras de óleos de xisto investigadas.

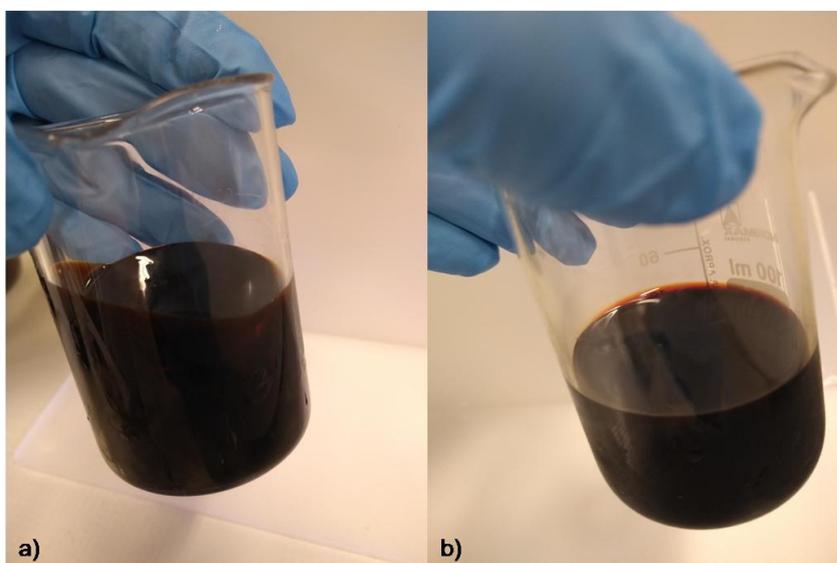


Figura 8. Amostras de óleos combustíveis do xisto brasileiro: a) OTE e b) OTL.

Apenas uma preparação mínima de amostra foi necessária, ou seja, uma diluição das amostras de óleos em propan-1-ol por um factor de 1:10 (m/m).

Todas as amostras investigadas foram fornecidas pela UNI - SIX.

4.4. Parâmetros de mérito

4.4.1 Avaliação da exatidão

Para avaliar a exatidão dos métodos, os seguintes materiais de referência certificados (CRMs) foram utilizados: xisto, SGR1 (da United States Geological Survey, Virginia, EUA); carvão de gás, BCR 180; carvão de coque, BCR 141, e carvão, BCR 40, (todos do Community Bureau of Reference, Brussels, Bélgica); carvão, SARM 20 (do South African Bureau of Standards, Pretoria, África do Sul); sedimentos marinhos e estuarinos, MESS 2, e sedimentos marinhos, MESS 3 (ambos do National Research Council, Canadá), sedimentos do Rio Búfalo, NIST 2704 e óleo lubrificante, NIST 1084a (ambos do National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA); águas residuais de efluentes, BCR 713; águas residuais de influentes, BCR 714 e águas residuais de efluentes industriais, BCR 715 (todos da European Commission, Geel, Bélgica).

Para as amostras de água de xisto, ensaios de recuperação foram empregados, adicionalmente, para a avaliação da exatidão dos métodos. Os ensaios foram realizados, adicionando duas diferentes concentrações de soluções padrões aquosas de Cr, Pb, Ni, Fe e As às amostras. A recuperação foi calculada utilizando a Equação 2, na qual C_1 é a concentração determinada na amostra fortificada, C_2 é concentração determinada na amostra sem fortificação e C_3 é a concentração adicionada.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

4.4.2 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) é a quantidade mínima detectável, com uma dada certeza analítica. É uma medida da concentração ou massa do analito, que quando excedida, permite o reconhecimento, com uma dada certeza estatística, que a quantidade de analito na amostra é maior que a do branco da mesma⁹⁷. Os limites de

detecção instrumentais foram determinados pela Equação 3, na qual σ é o desvio padrão de 10 medidas do branco e S é o coeficiente angular da regressão linear obtida a partir da curva de calibração, também conhecido como sensibilidade.

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad \text{Equação 3}$$

O limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*) pode ser definido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente, com um risco de erro inferior a 5 %⁹⁷. Os limites de quantificação instrumentais foram calculados pela Equação 4, na qual σ e S são os mesmos parâmetros para a determinação do LOD (Equação 3).

$$LOQ = \frac{10\sigma}{S} \quad \text{Equação 3}$$

As medidas do branco foram realizadas de acordo com a técnica de “resposta de massa zero”⁷⁴, ou seja, a plataforma de grafite foi introduzida repetidamente no atomizador, com a adição apenas dos respectivos modificadores químicos, quando for o caso, realizando um ciclo completo de atomização de acordo com o programa de aquecimento otimizado para cada analito.

O LOD e LOQ dos métodos correspondem à razão entre o LOD e o LOQ instrumental e a massa máxima de amostra inserida no forno de grafite.

4.4.3 Massa característica

A massa característica⁹⁷, m_0 , é definida como a massa de analito necessária para produzir um sinal de A_{int} de $0,0044 \text{ s}^{-1}$. A m_0 foi calculada pela relação direta entre o valor de A_{int} de um dos padrões empregados na construção das curvas de calibração com o valor acima descrito.

5. Resultados e discussão

5.1 Considerações preliminares

As amostras de subprodutos industriais do xisto brasileiro foram divididas em dois grupos: os subprodutos sólidos (FX, XR e CX) e o subproduto líquido (AX). Esta divisão se fez necessária, pois, apesar de todas as amostras serem oriundas do processo de industrialização do xisto, o teor dos analitos é significativamente maior nos subprodutos sólidos do que na água de xisto, necessitando de métodos com diferentes sensibilidades para a quantificação. Portanto, o capítulo 5 foi estruturado de forma a apresentar todas as otimizações realizadas no desenvolvimento dos métodos para determinação de Cr, Pb, Ni e As nos subprodutos sólidos do xisto, seguida das otimizações dos métodos para a determinação dos referidos elementos em água de xisto. Posteriormente, são apresentadas as otimizações para o desenvolvimento do método de determinação de S nas amostras de óleos combustíveis industriais (OTE1, OTE2 e OTL).

Dentre as amostras de subprodutos sólidos, FX apresentou maior efeito de matriz, possivelmente por ser o xisto betuminoso cru (sem passar pelo processo de retorta). Portanto, na maioria dos métodos, ela foi usada nas etapas de otimização. Quanto as amostras de água de xisto, se caracterizam como uma suspensão de particulados extremamente finos e, para evitar possíveis erros de sedimentação, elas foram homogeneizadas manualmente, imediatamente antes da sua injeção no forno de grafite. Por apresentar uma concentração maior de particulados (maior efeito de matriz), em relação às amostras AX1 e AX2, a amostra AX3 foi geralmente empregada na otimização dos métodos

Para regulamentar o teor máximo permitido de contaminantes em insumos agrícolas, a unidade de medida utilizada pela Instrução Normativa nº 7, de 12 de abril de 2016 do MAPA é mg kg^{-1} . Portanto, a densidade das amostras de água de xisto foi obtida experimentalmente ($d = 0,947 \text{ g mL}^{-1}$), e utilizada para converter o volume de amostra pipetado no forno, em massa.

Tomando como base os pressupostos estabelecidos na literatura para análise direta de amostras por HR-CS GF AAS¹⁸, a seguinte sequência de estruturação do texto foi adotada para a apresentação dos resultados: (i) seleção de parâmetros instrumentais (linha analítica, quantidade de *pixels* a ser utilizada, aplicação de um fluxo de Ar na atomização) que permitissem obter valores de A_{int} dentro de uma faixa de trabalho adequada à quantidade do analito nas amostras; (ii) identificação de espécies interferentes, no caso da presença de fundo estruturado causado por moléculas diatômicas, que sobreponha a linha atômica dos analitos; (iii) estudo do intervalo de massa de amostra introduzida no forno para obter a sensibilidade adequada, minimizar efeitos de matriz, evitar a imprecisão das medidas causada por atomização incompleta do analito e garantir a vida útil do tubo e da plataforma e (iv) estudo de modificadores químicos e seleção das condições de atomização/vaporização para garantir a atomização seletiva do analito de forma que, soluções padrão aquosas pudessem ser empregadas na calibração.

5.2 Desenvolvimento dos métodos para a determinação de Cr, Pb, Ni, Fe e As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS

5.2.1 Cr em subprodutos sólidos do xisto

5.2.1.1 Seleção da linha analítica e estudo da massa de amostra

Devido ao elevado teor de Cr nas amostras investigadas foram utilizadas as seguintes condições: (i) linha analítica a 360,532 nm (63 % de sensibilidade relativa), (ii) os valores de A_{int} foram registrados avaliando apenas a área do pico no *pixel* central e (iii) foi empregado um fluxo de 0,1 L min⁻¹ de argônio na etapa da atomização.

As linhas analíticas com maiores intensidades de absorção não foram utilizadas, devido ao teor de Cr elevado, pois a massa de amostra a ser introduzida no forno de grafite seria menor do que aquela recomendada para a análise direta de sólidos por GF AAS, ou seja, 0,03 mg⁵⁷. No monitoramento da linha escolhida, nenhuma interferência espectral foi identificada para as

amostras investigadas, como pode ser observado no espectro de absorvância resolvido no tempo para a amostra XR, mostrado na Figura 9.

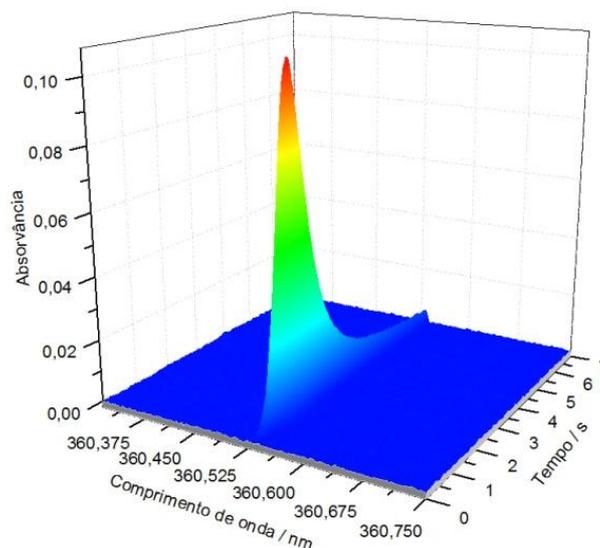


Figura 9. Espectro de absorvância resolvido no tempo para a amostra XR (0,025 mg) na vizinhança da linha analítica do Cr a 360,532 nm. $T_{\text{pir}} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fluxo de $0,1\text{ L min}^{-1}$ de Ar na etapa da atomização.

Para avaliar a linearidade entre a massa de amostra e a resposta do sinal analítico, foram realizadas medidas variando a massa da amostra XR de 0,03 a 0,120 mg. Como pode ser observado na Figura 10, o coeficiente de correlação linear (R) obtido foi de 0,9864. Assim, a massa máxima de amostra utilizada neste estudo foi 0,120 mg. Massas maiores de amostra não foram avaliadas, pois apresentavam altos valores de A_{int} , possivelmente fora da faixa de trabalho do método.

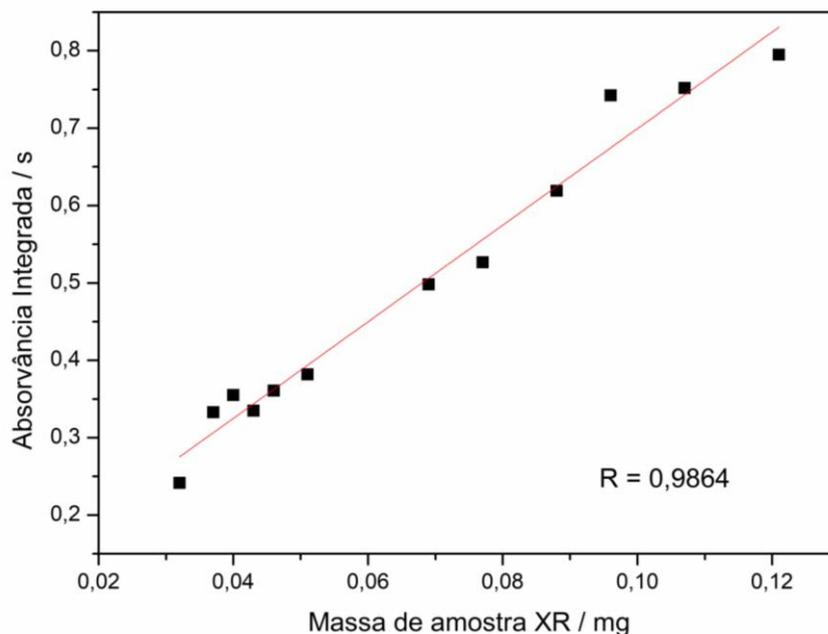


Figura 10. Influência da massa de amostra XR no valor de A_{int} do Cr.

$T_{\text{pir}} = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.1.2 Curvas de pirólise e atomização

Neste estudo não foi utilizado modificador químico, pois o Cr apresenta elevada estabilidade térmica^{97,98}. O programa de temperatura do forno de grafite foi estabelecido pela avaliação das curvas de pirólise e de atomização para a amostra XR e para 1,0 ng de Cr em meio aquoso (Figura 11). O analito, tanto na amostra como na solução padrão aquosa, se mostrou termicamente estável entre 900 e 1500 °C, mas a precisão das medidas foi maior a 1500 °C. Com relação à temperatura de atomização, embora o sinal analítico tenha se mantido estável no intervalo entre 2400 e 2600 °C (para a amostra), e 2300 e 2600 °C (para o padrão aquoso), ele foi mais simétrico a 2500 °C. Assim, 1500 e 2500 °C foram escolhidas como as temperaturas de pirólise e atomização, respectivamente.

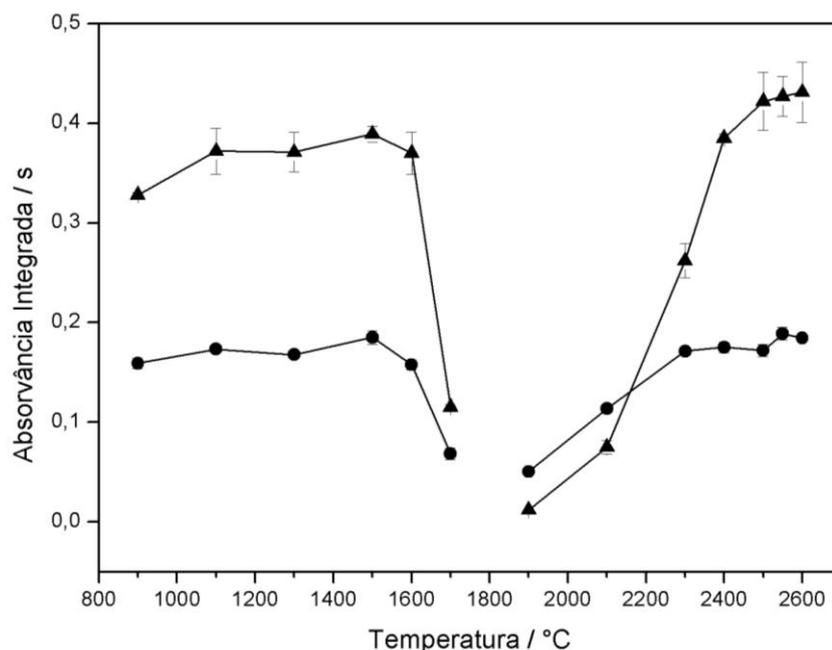


Figura 11. Curvas de pirólise e atomização para (●) 1,0 ng de Cr em meio aquoso e (▲) amostra XR (valores de A_{int} normalizados para uma massa de 0,05 mg); $T_{atom} = 2400\text{ °C}$ e $T_{pir} = 1500\text{ °C}$; fluxo de Ar de $0,1\text{ L min}^{-1}$ na etapa de atomização. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.2 Cr em água de xisto

5.2.2.1 Escolha da linha analítica

Com base na avaliação preliminar do teor de analito nas amostras investigadas, a linha analítica principal a 357,869 nm foi escolhida para o desenvolvimento do método, com a avaliação de três *pixels* ($CP \pm 1$) para a obtenção dos valores de A_{int} . Assim como para as amostras de subprodutos sólidos, não foi empregado modificador químico e não foram identificadas interferências espectrais sobre o sinal analítico.

5.2.2.2 Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite

Por se tratar de amostras líquidas e, portanto, ter sido empregado um tipo de forno diferente daquele utilizado para as amostras de subprodutos sólidos, curvas de pirólise e atomização foram novamente estabelecidas para comparar

o comportamento térmico do Cr em solução e na amostra AX3, como mostra a Figura 12. Pode-se observar que o analito apresenta estabilidade térmica entre temperaturas de 400 e 1100 °C na análise do padrão aquoso. Para a amostra, esta estabilidade é estendida até 1400 °C. A partir de 400 °C, não há interferências espectrais, nem indícios da presença de matriz remanescente, porém em 600 °C, a precisão das medidas foi melhor para a amostra, e esta temperatura foi usada para a pirólise. Ademais, o uso de temperaturas menores garante maior tempo de vida útil do tubo e plataforma. Nas curvas de atomização, não houve variações significativas entre as temperaturas de 2400 e 2600 °C, quanto ao valor e ao perfil do sinal analítico. Portanto, para garantir maior tempo de vida útil do tubo, 2400 °C foi escolhida como temperatura de atomização.

Após o estudo do comportamento térmico do Cr, em padrões aquosos e nas amostras investigadas (subprodutos sólidos e água de xisto), foram estabelecidos os programas de temperatura do forno de grafite para ambos os métodos, os quais são apresentados na Tabela 5 (item 4.1).

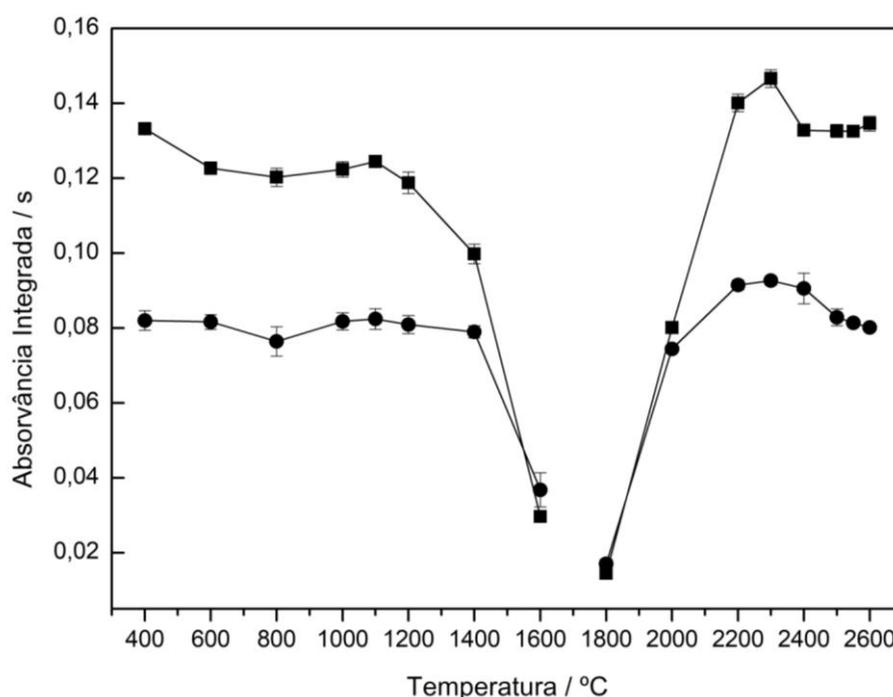


Figura 12. Curvas de pirólise e atomização para (■) 0,12 ng de Cr em meio aquoso e (●) 160 µL da amostra AX3. $T_{\text{atom}} = 2500 \text{ °C}$; $T_{\text{pir}} = 600 \text{ °C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.3 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão dos métodos para a determinação de Cr

Os parâmetros de mérito dos métodos são apresentados na Tabela 11. Para o método de determinação de Cr em subprodutos sólidos do xisto, eles foram calculados a partir da curva de calibração estabelecida utilizando uma solução do branco e seis soluções padrão aquosas dentro da faixa de 25,0 a 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondendo às massas de 0,25 – 4,0 ng de Cr. E para o método de determinação de Cr em água de xisto, a curva foi estabelecida a partir de uma solução do branco e sete soluções padrão aquosas obtidas a partir da diluição de uma solução padrão de 7,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ pelo próprio amostrador automático, de forma a obter a seguinte faixa de massas do analito no forno: 0,015 – 0,30 ng de Cr. O LOD e o LOQ dos métodos foram calculados para a massa máxima da amostra introduzida no forno de grafite, isto é, 0,120 mg (subprodutos sólidos) e 151 mg (água de xisto), o que equivale a 160 μL de amostra).

Tabela 11. Parâmetros de mérito para os métodos de determinação de Cr em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto por HR-CS GF AAS.

Parâmetros	Cr (CP)	Cr (CP \pm 1)
	$\lambda = 360,532 \text{ nm}$	$\lambda = 357,869 \text{ nm}$
Regressão linear	$A_{\text{int}} = 0,1641m \text{ (ng)} + 0,0005$	$A_{\text{int}} = 0,8901m \text{ (ng)} + 0,0069$
r	0,9970	0,9974
Faixa linear / ng	0,04 – 4,0	0,007 – 0,30
LOD	12 pg / 0,10 ^a mg kg ⁻¹	2,2 pg / 0,015 ^b $\mu\text{g kg}^{-1}$ / 0,014 ^c $\mu\text{g L}^{-1}$
LOQ	41 pg / 0,34 ^a mg kg ⁻¹	7,3 pg / 0,048 ^b $\mu\text{g kg}^{-1}$ / 0,046 ^c $\mu\text{g L}^{-1}$
m_0 / pg	23	4,3

^aLOD e LOQ calculados para 0,120 mg de amostra; ^bLOD e LOQ calculados para 151 mg de amostra; ^cLOD e LOQ calculados para 160 μL de amostra

Os parâmetros de mérito obtidos para o método de determinação de Cr em subprodutos sólidos do xisto não podem ser diretamente comparados com outros estudos, pois não foram encontrados na literatura, relatos do uso da linha analítica utilizada neste trabalho. No entanto, o método proposto alcança LOQ baixo o suficiente para ser compatível com a legislação brasileira¹⁷, que

estabelece um valor máximo de 500 mg kg⁻¹ para Cr, em substratos para plantas, condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos.

Para avaliar a exatidão deste método, três CRMs foram analisados. A Tabela 12 mostra os valores de concentração certificados e encontrados, assim como os valores *t-Student* calculados (t_{calc}) para a comparação de cada resultado obtido com o valor certificado. Os valores encontrados estão de acordo com os certificados, para um nível de confiança de 95 % ($t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}} = 2,8$, $n = 5$).

Tabela 12. Análise de CRMs para a avaliação da exatidão do método de determinação de Cr em subprodutos sólidos do xisto (média \pm SD, $n = 5$).

CRM	Certificado / mg kg ⁻¹	Encontrado/ mg kg ⁻¹	t_{calc}
BCR 40 Carvão	31,3 \pm 2,0	31,0 \pm 1,4	0,3
SARM 20 Carvão	67 ^a	65,1 \pm 2,7	1,6
SGR-1 Xisto	30 \pm 3	32,0 \pm 2,7	1,5

^aValor informativo

Com relação aos parâmetros de mérito para o método de determinação de Cr em água de xisto, eles são semelhantes àqueles reportados por Barrera *et al.*⁹⁹ ($m_0 = 2,0$ pg e LOD = 0,39 ng g⁻¹, calculado para 7,5 mg de amostra) na análise de drogas farmacêuticas utilizando forno para sólidos. Utilizando forno de grafite para líquidos, mesmo tipo de forno utilizado neste estudo, Welz *et al.*⁷⁷ reportaram o valor de m_0 de 4,0 pg para Cr. Schneider *et al.*¹⁰⁰ determinaram Cr em óleos de peixe diluídos em propan-1-ol, empregando também, forno de grafite para líquidos, e relataram LOD de 7 pg (2 ng g⁻¹) e m_0 de 6 pg, ou seja, valores superiores aos encontrados neste trabalho. Comparando-os com métodos que empregaram outras técnicas analíticas, os parâmetros obtidos neste estudo são mais sensíveis que os relatados por Messias e colaboradores, na determinação de Cr em água de xisto por ICP OES⁵¹. No trabalho, a amostra foi digerida com HNO₃ em micro-ondas e, o LOD obtido foi de 1,0 μ g L⁻¹. Esta última comparação corrobora com a vantagem da introdução direta de amostras no que diz respeito ao aumento de sensibilidade⁵⁷.

A exatidão do método de determinação de Cr, em água de xisto, foi avaliada com o CRM BCR 713 (efluente industrial) e por ensaios de recuperação. Com base no teste *t-Student* para um nível de confiança de 95%, a concentração de Cr encontrada no CRM ($22,7 \pm 1,1 \mu\text{g L}^{-1}$) é concordante com a concentração certificada ($21,9 \pm 2,4 \mu\text{g L}^{-1}$), com $t_{\text{cal}} = 1,5 < t_{\text{crit}} = 2,8$ ($n = 5$). Para adequar a quantidade do analito à faixa de trabalho do método foi necessária a diluição do CRM por um fator de 1:7 (v/v).

A Tabela 13 mostra que as recuperações obtidas para os testes de adição do analito foram 103 e 94 % para adições de $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, respectivamente.

Tabela 13. Valores encontrados para os testes de recuperação do Cr em água de xisto. (Média \pm SD, $n = 5$).

Amostra	Cr adicionado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Cr encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação / %
AX3	0	$0,47 \pm 0,02$	
AX3	0,3	$0,78 \pm 0,01$	103
AX3	0,5	$0,94 \pm 0,05$	94

A precisão dos métodos foi avaliada pelos valores de RSD, obtidos com cinco réplicas de análises dos CRMs sólidos e líquidos, tendo sido inferior à 8,4 e 5,3 %, respectivamente.

5.2.4 Pb em subprodutos sólidos do xisto

5.2.4.1 Seleção da linha analítica e identificação de interferências espectrais

As linhas analíticas avaliadas neste estudo foram: 217,000, 283,306, 205,328 e 261,417 nm com 100, 42, 3,4 e 2,1 % de sensibilidade relativa, respectivamente. Devido ao alto teor de Pb nas amostras não foi possível empregar a linha analítica principal (217,000 nm). A ocorrência de um fundo estruturado intenso devido à absorção da radiação por uma molécula diatômica foi observado na vizinhança da linha analítica em 283,306 nm, conforme mostra o espectro resolvido no tempo para a amostra FX (Figura 13a). Em

205,328 nm, também foi observado o mesmo tipo de interferência (Figura 13b). A baixa intensidade de absorção da linha de 261,417 nm não foi adequada para o conteúdo de Pb presente nas amostras investigadas.

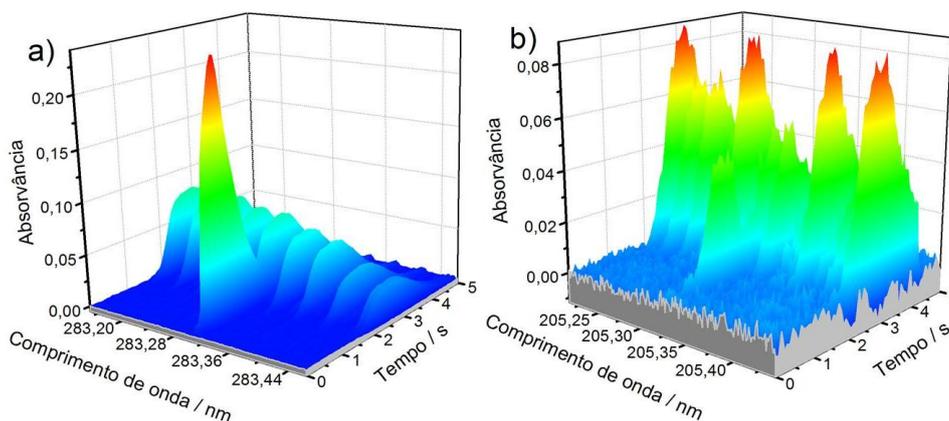


Figura 13. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a amostra FX na vizinhança da linha analítica do Pb a (a) 283,306 nm e (b) 205,328 nm, utilizando 3/5 μg de Mg/Pd como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De acordo com estudos reportados na literatura, a molécula diatômica CS possui transições eletrônicas $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ($7 \rightarrow 5$), com contribuições rotacionais e vibracionais no comprimento de onda de 283,68 nm¹⁰¹. Adicionalmente, interferências espectrais da molécula de CS na determinação direta de Pb em amostras de poeira de estrada por HR-CS GF AAS também foram relatadas por Fick *et al.*⁸⁴. Portanto, após alguns experimentos com L-cisteína, o fundo estruturado presente na vizinhança da linha analítica a 283,306 nm foi atribuído à molécula de CS. Na Figura 14, a comparação dos espectros de absorvância para 2,0 ng de Pb em meio aquoso, amostra FX e 0,3 mg de L-cisteína, na vizinhança da linha analítica do Pb a 283,306 nm, comprovam que os perfis de absorção molecular são os mesmos. A linha de absorção atômica do Pb é marcada pelo tracejado vermelho e as demais estruturas (picos) correspondem às transições eletrônicas, com contribuições rotacionais e vibracionais, da molécula de CS.

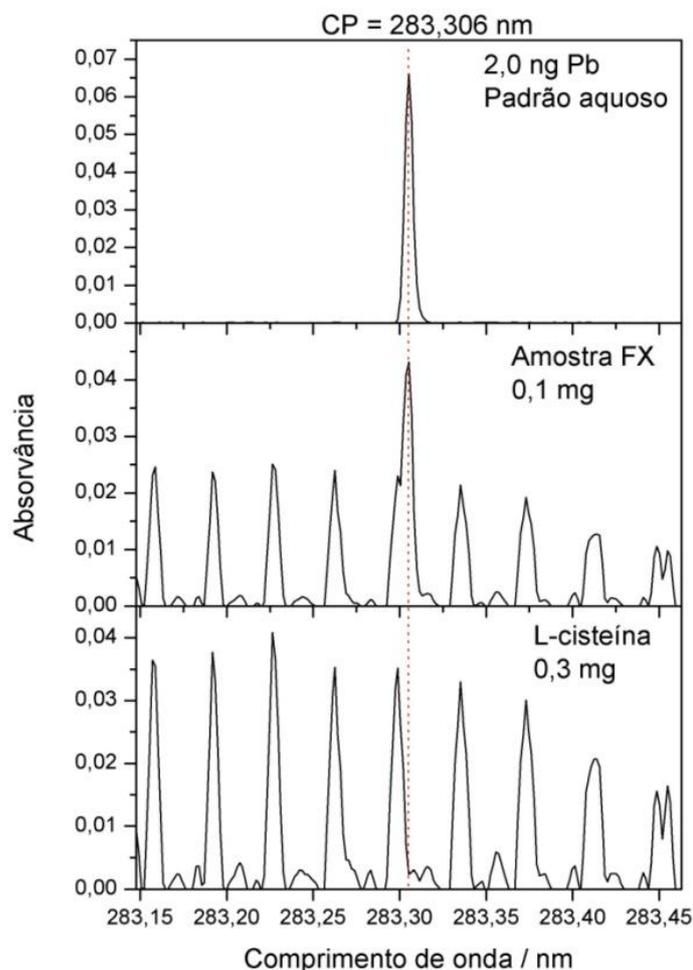


Figura 14. Espectros de absorvância na vizinhança da linha analítica do Pb a 283,306 nm para 2,0 ng de Pb em meio aquoso, amostra FX e 0,3 mg de L- cisteína (espectro de referência para CS), usando 3/5 μg de Mg/Pd como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura 15 apresenta os perfis de absorção do Pb para a amostra FX, onde se observa que quando é usado apenas o pixel central (101), não há sobreposição espectral das linhas de absorção da molécula de CS com a linha atômica do Pb. A sobreposição da molécula no perfil da linha de absorção de Pb somente ocorre a partir do pixel 100, isto é, o CP-1. Portanto, foi escolhida a linha analítica a 283,306 nm, com a avaliação apenas da A_{int} do *pixel* central. Assim, não foi necessário utilizar a LSBC para a determinação do Pb em subprodutos sólidos do xisto.

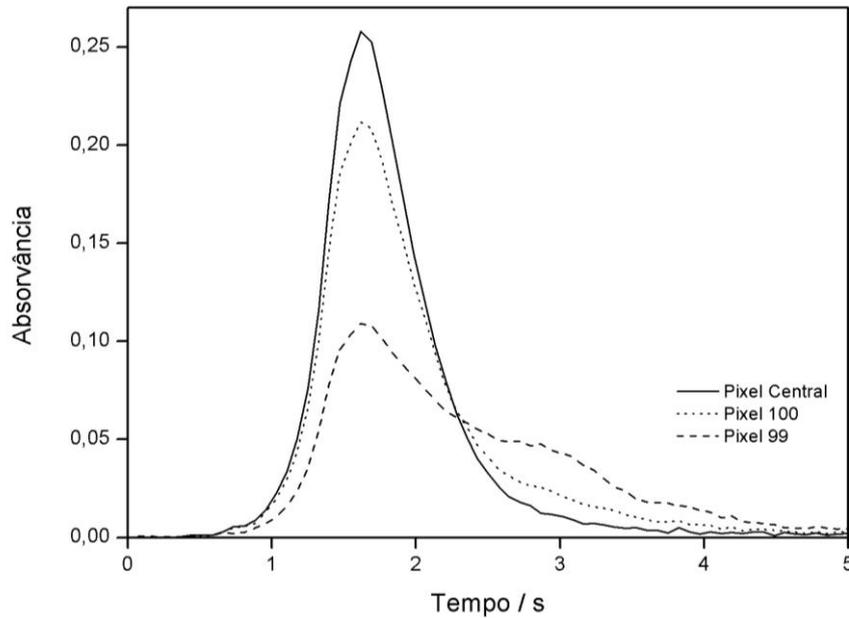


Figura 15. Perfis de absorção do Pb para a amostra FX: (linha sólida) *pixel* central = 101, (linha pontilhada) *pixel* 100 e (linha tracejada) *pixel* 99, usando 3/5 μg de Mg/Pd como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.4.2 Estudo da massa de amostra e investigação de modificadores químicos

Foi investigada a linearidade entre a massa de amostra e os valores de A_{int} . Para tanto, foram realizadas medidas utilizando diferentes massas da amostra FX, cobrindo uma faixa entre 0,03 e 0,25 mg. A Figura 16 mostra que há uma boa correlação linear ($R = 0,9963$) entre A_{int} e as massas de amostra avaliadas no estudo. Massas superiores a 0,25 mg não foram avaliadas, devido aos valores elevados de A_{int} , que estariam fora da faixa de trabalho.

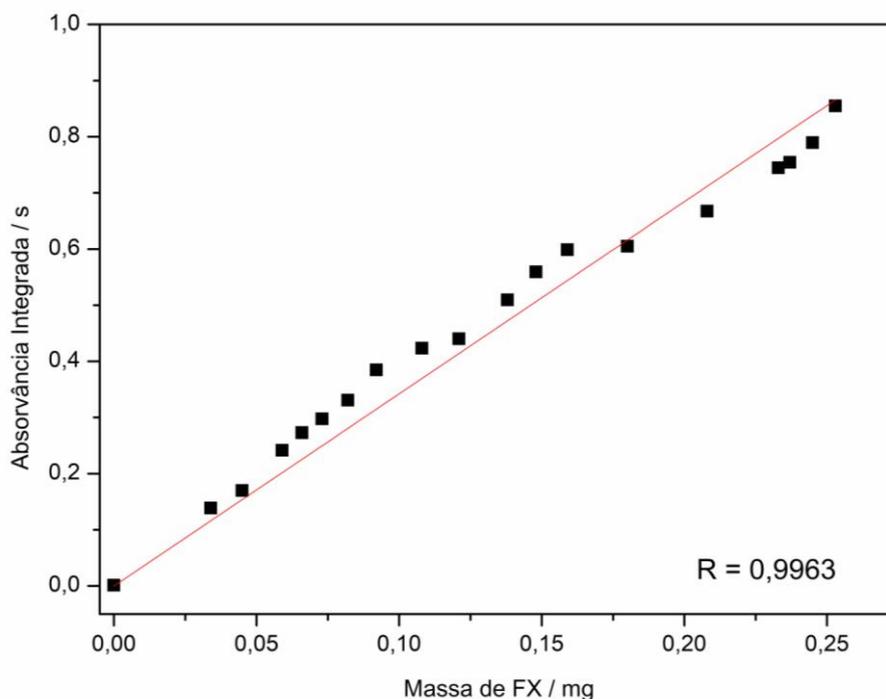


Figura 16. Influência da massa da amostra FX nos valores de A_{int} do Pb.

$T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ usando $3/5 \text{ } \mu\text{g}$ de Mg/Pd como modificador químico.

Devido à baixa estabilidade térmica do Pb, frequentemente é necessário o uso de modificador químico para a sua determinação por GF AAS⁹⁷. O uso da mistura Pd/Mg como modificador químico é comumente reportado por diferentes autores na determinação de Pb em diferentes matrizes^{97,98,102}. Vale *et al.*⁹⁵ relataram pela primeira vez o uso de Ru como modificador permanente para a determinação direta de Pb em carvão, empregando diferentes massas de um CRM de carvão para estabelecer a curva de calibração.

No presente estudo, foi necessária a combinação dos modificadores químicos Pd/Mg em solução e Ru como modificador permanente para se obter resultados exatos, empregando calibração com soluções padrão aquosas. Em investigações prévias, nas quais foi utilizado apenas Pd/Mg em solução assim como, apenas Ru como modificador permanente, os valores de concentração de Pb encontrados nos CRMs de carvão (BCR 180) e xisto (SGR 1) foram inferiores a 80% dos valores certificados.

Conforme o procedimento descrito por Vale *et al.*⁹⁵, foi empregado $400 \text{ } \mu\text{g}$ de Ru para revestir a plataforma de grafite. Enquanto que, a massa de

Mg/Pd foi otimizada usando massas crescentes para ambos. A Figura 17 mostra a influência da massa da mistura Mg/Pd na estabilidade térmica do Pb. Para a solução padrão de Pb, o aumento da massa de Mg/Pd não resultou em aumento do sinal analítico. No entanto, para a amostra FX, houve um ganho de 12 % no valor de A_{int} quando 3 μg de Mg e 5 μg de Pd foram adicionados em comparação com a massa de 1,5/2,5 μg de Mg/Pd, e esta foi a massa escolhida. O uso de massas maiores de Mg/Pd não implicou em aumento de sensibilidade, mas diminuiu a precisão das medidas.

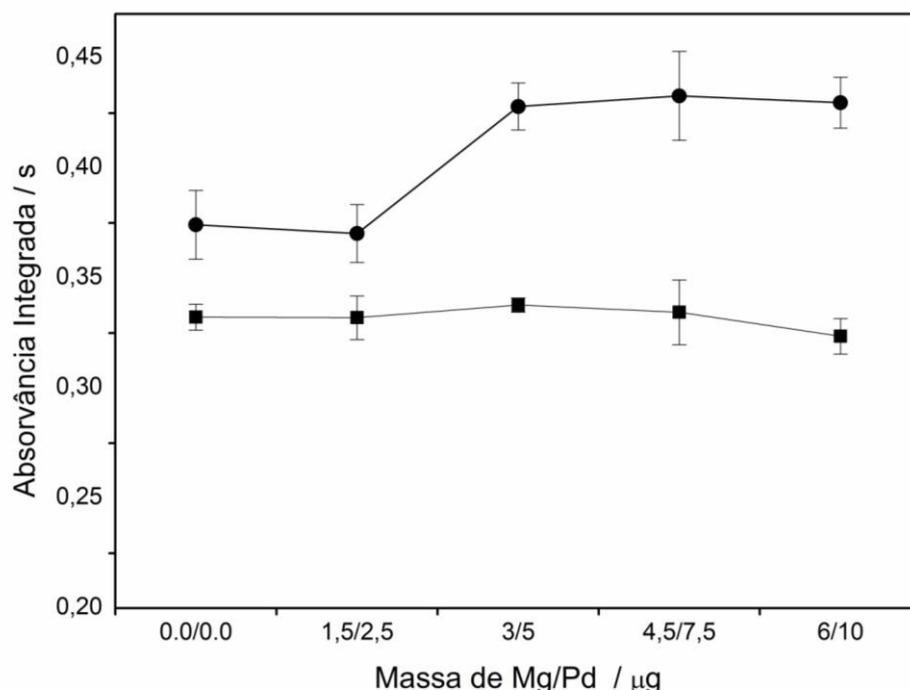


Figura 17. Influência da massa do modificador químico Mg/Pd no valor de A_{int} para (■) 2,0 ng de Pb em meio aquoso e (●) amostra FX (massa de amostra normalizada para 0,1 mg), com 400 μg de Ru como modificador permanente; $T_{pir} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.4.3 Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite

Com a massa de Mg/Pd otimizada, as curvas de pirólise e atomização foram estabelecidas para a amostra FX e 2,0 ng de Pb em meio aquoso. As referidas curvas, mostradas na Figura 18, demonstram que a estabilidade

térmica deste analito foi mantida no intervalo de temperaturas de pirólise entre 600 - 900 °C, mas o sinal analítico foi mais simétrico em 900 °C. Assim, esta foi escolhida como a temperatura de pirólise. Na otimização da temperatura de atomização, observou-se um patamar entre 1600 °C e 2000 °C para a amostra FX, com melhor precisão das medidas em 1900 °C. Para o padrão aquoso, apesar do decréscimo de 5 % no valor de A_{int} entre as temperaturas de 1800 e 1900 °C, o sinal analítico foi mais simétrico em 1900 °C. Deste modo, a temperatura de atomização escolhida foi 1900 °C. Possivelmente, ocorre um efeito de matriz que ajuda a estabilizar o Pb na amostra até 2000 °C, o que não acontece com o Pb na solução padrão. O programa de aquecimento do forno de grafite está apresentado na Tabela 6 (item 4.1).

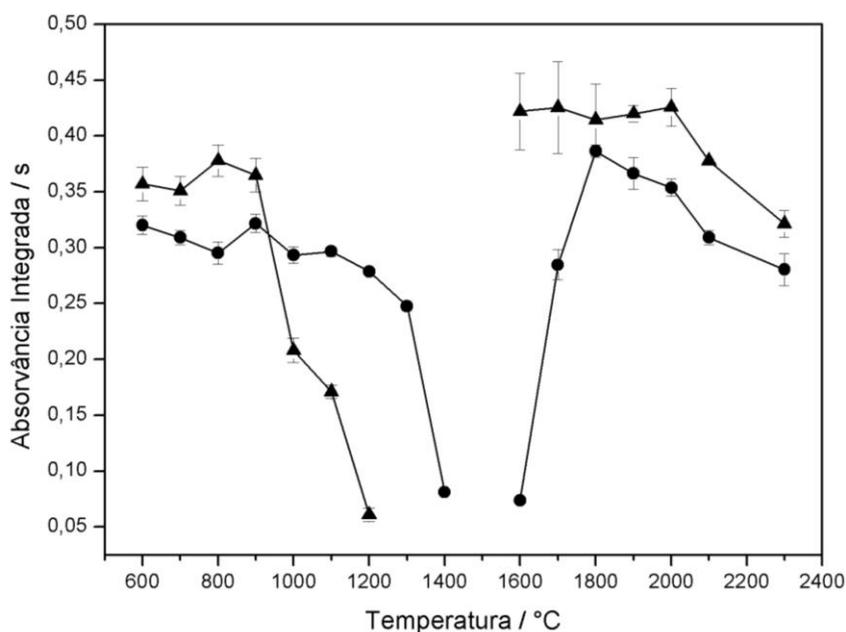


Figura 18. Curvas de pirólise e atomização para Pb: (●) 2,0 ng de Pb em meio aquoso e (▲) amostra FX (valores A_{int} normalizados para uma massa de 0,10 mg). $T_{atom} = 2100$ °C e $T_{pir} = 900$ °C usando 400 µg de Ru e 3/5 µg de Mg/Pd como modificadores químicos. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.5 Pb em água de xisto

5.2.5.1 Escolha da linha analítica e identificação de interferências espectrais

Mesmo com o emprego da estratégia de múltiplas injeções (totalizando um volume final de amostra de 150 µL), as investigações preliminares apontaram valores de A_{int} baixos para o Pb nas amostras AX1 e AX2. Para a amostra AX3, foram identificadas finas estruturas rotacionais, oriundas da absorção da radiação por uma molécula diatômica na vizinhança da linha analítica em 217,00 nm. Diferentes programas de temperatura, aumentando o tempo e as temperaturas de pirólise e atomização aplicados, foram testados para eliminar o fundo estruturado, mas o mesmo permaneceu sobrepondo a linha analítica.

A identificação da espécie interferente baseou-se em dados reportados na literatura sobre a composição da matriz. Messias *et al.*⁵¹ avaliaram a composição multimineral e orgânica de amostras de água de xisto, também coletadas na Unidade de Industrialização do Xisto em São Mateus do Sul (PR), e constataram que Si e S foram os elementos mais abundantes. Além disso, a molécula de SiS possui transições vibrônicas $X^1\Sigma^+ \rightarrow E^1\Sigma^+$ (0→9), que ocorrem na vizinhança de 221,04 nm¹⁰¹. A confirmação da identidade da molécula foi feita através da comparação dos espectros de absorção da amostra AX3 com um espectro de referência, obtido a partir de 5 µL de uma solução de Si 1,0 mg L⁻¹, em NaOH 2 %(m/m) + 3 µL de uma solução de S com 6,0 g L⁻¹, preparada a partir da L-cisteína (Figura 19).

Apesar da molécula de SiS ter interferido no sinal analítico do Pb apenas para a amostra AX3, a identificação desta espécie é importante porque para a aplicação do método em outras amostras de água de xisto (além das três investigadas neste estudo), a ocorrência ou não desta interferência definirá a necessidade da aplicação de LSBC. Utilizando o espectro de referência da molécula de SiS, a LSBC foi aplicada para quantificar o Pb na amostra AX3.

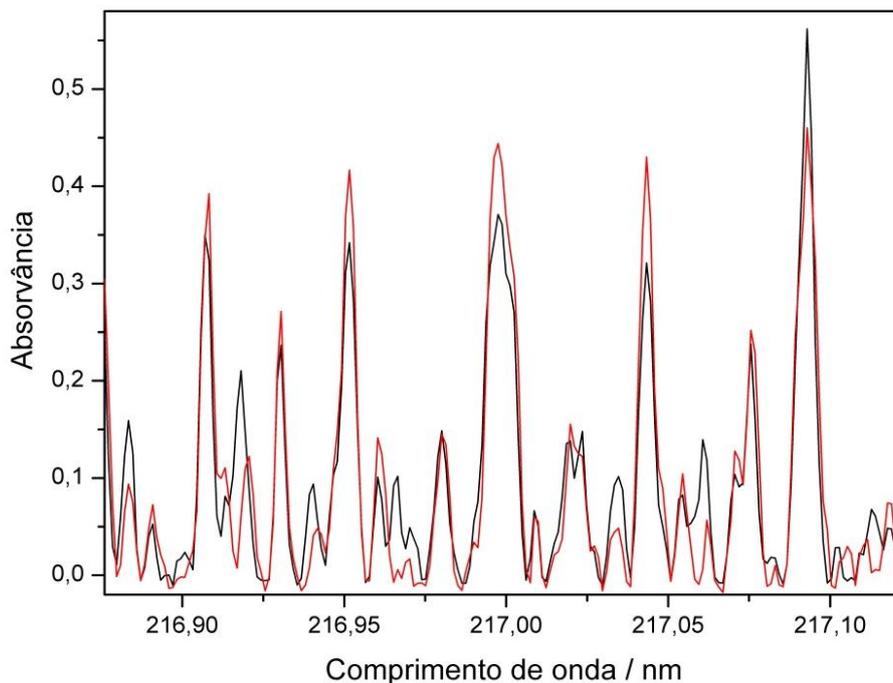


Figura 19. Espectros de absorvância na vizinhança da linha analítica de 217,000 nm do Pb a para a amostra AX3 (linha preta) e a molécula SiS. (linha vermelha), usando 10/6 μg de Pd/Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tendo em vista a presença da interferência espectral para a amostra AX3 e o baixo teor do analito nas amostras AX1 e AX2, as investigações posteriores foram realizadas utilizando a amostra AX1 fortificada com $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. O uso da amostra AX1, sem a fortificação, não garantia a avaliação adequada do perfil de absorção do analito, necessária para as otimizações posteriores.

5.2.5.2 Estudo de modificadores químicos e otimização do programa de aquecimento do forno

Como já mencionado anteriormente, a mistura Pd/Mg é comumente utilizada na determinação de Pb por GF AAS portanto, ela foi empregada como modificador químico neste estudo. Conforme mostrado na Figura 20, a massa do modificador foi avaliada no intervalo entre 5 - 20 μg de Pd e 3 - 12 de Mg. O uso do Pd/Mg não afetou a estabilidade térmica do Pb no padrão aquoso. Porém, para a amostra AX1 fortificada com $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, o emprego de 5/3

μg de Pd/Mg, possibilitou um acréscimo significativo no valor de A_{int} do analito. Para massas superiores à 10/6 μg de Pd/Mg, a estabilidade térmica do analito é mantida e esta massa de modificador químico foi escolhida.

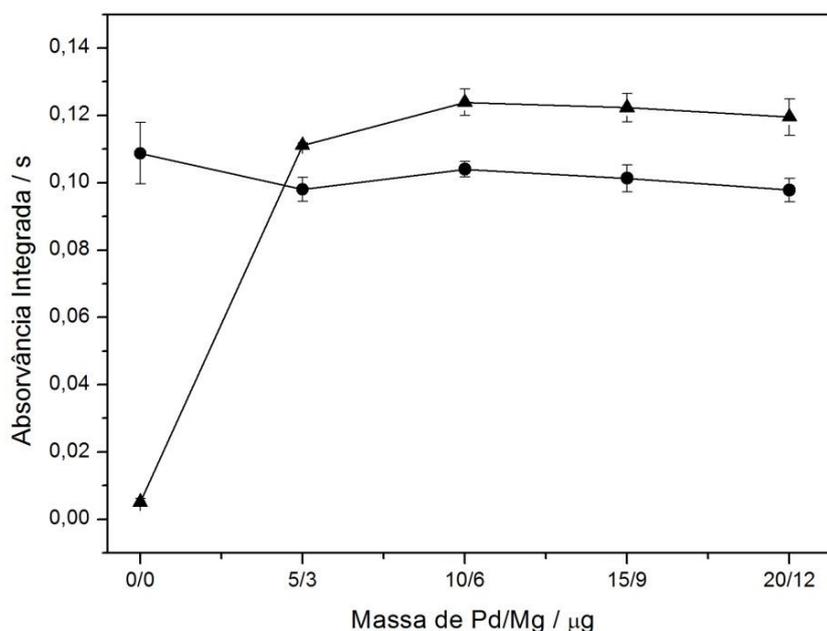


Figura 20. Influência da massa de Pd/Mg nos valores de A_{int} do Pb para (●) 0,25 ng de Pb em meio aquoso e (▲) 10 μL da amostra AX1 fortificada com $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 1900 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Curvas de pirólise e de atomização para um padrão aquoso com 0,25 ng de Pb e para 10 μL da amostra AX1 fortificada com $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb foram utilizadas para otimizar o programa de aquecimento do forno. A Figura 21 mostra que a temperatura de pirólise foi estudada na faixa de 400 a 1600 $^{\circ}\text{C}$ e a estabilidade térmica do analito foi mantida até 800 $^{\circ}\text{C}$ para a amostra e o padrão aquoso. A temperatura de pirólise de 800 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhida, pois o perfil de absorção do analito foi mais simétrico. Temperaturas de atomização entre 1600 - 2400 $^{\circ}\text{C}$ foram avaliadas e um aumento no valor de A_{int} foi observado em temperaturas superiores à 1800 $^{\circ}\text{C}$. Entre 1800 - 2100 $^{\circ}\text{C}$ não houve diferenças significativas nos valores de A_{int} . A temperatura de atomização de 2000 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhida devido ao sinal analítico mais simétrico e a maior precisão das medidas. O programa de aquecimento do forno de grafite está apresentado na Tabela 6 (item 4.1).

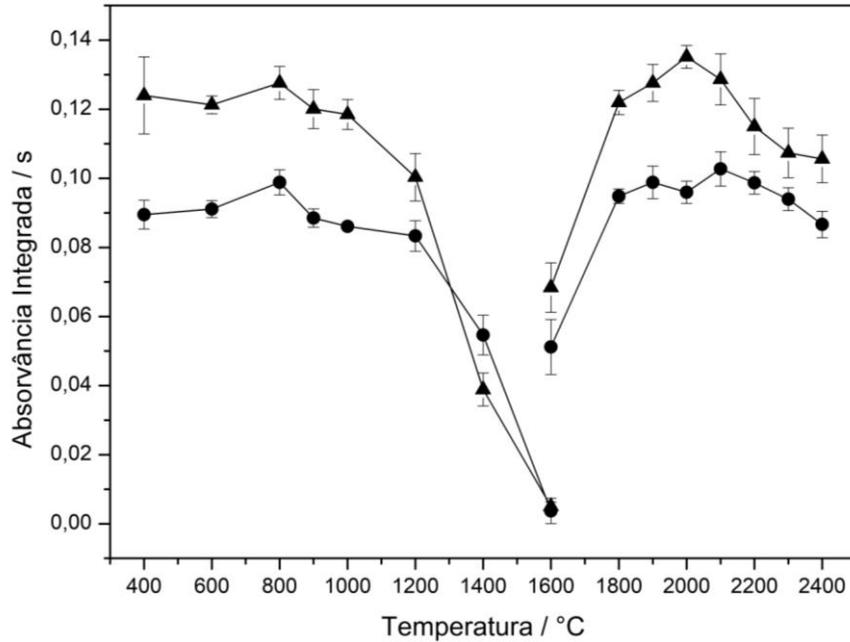


Figura 21. Curvas de pirólise e atomização para determinação de Pb: (●) 0,25 ng de Pb em meio aquoso e (▲) 10 uL da amostra AX1 fortificada com 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, usando 10/6 μg de Pd/Mg como modificador químico. $T_{\text{atom}} = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{pir}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.6 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão dos métodos para a determinação de Pb

Uma solução do branco e seis soluções padrão, nos intervalos de 25,0 a 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0,25 - 3,5 ng) e de 0,10 – 1,0 ng de Pb (a partir da diluição de uma solução padrão de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pelo amostrador automático), foram usadas para estabelecer as curvas de calibração dos métodos para a determinação de Pb em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto, respectivamente. Na Tabela 14, estão apresentados os parâmetros de mérito dos métodos. O LOD e o LOQ dos métodos foram calculados para a massa máxima da amostra introduzida no forno de grafite, isto é, 0,250 mg (subprodutos sólidos) e 142 mg (água de xisto), o que equivale a 150 μL de amostra).

Tabela 14. Parâmetros de mérito para os métodos de determinação de Pb em subprodutos sólidos do xisto e em água de xisto por HR-CS GF AAS.

Parâmetros	Pb (CP)	Pb (CP ± 1)
	$\lambda = 283,306 \text{ nm}$	$\lambda = 217,000 \text{ nm}$
Regressão linear	$A_{\text{int}} = 0,1839m \text{ (ng)} + 0,0133$	$A_{\text{int}} = 0,4202m(\text{ng}) + 0,0186$
r	0,9952	0,9955
Faixa linear / ng	0,02-3,5	0,06 - 1,0
LOD	6,9 pg/0,028 ^a mg kg ⁻¹	16 pg/ 0,12 ^b µg kg ⁻¹ / 0,11 ^c µg L ⁻¹
LOQ	23 pg/0,092 ^a mg kg ⁻¹	55 pg/ 0,39 ^b µg kg ⁻¹ / 0,37 ^c µg L ⁻¹
m ₀ / pg	24	10

^aLOD e LOQ calculados para 0,250 mg de amostra; ^bLOD e LOQ calculados para 142 mg de amostra; ^cLOD e LOQ calculados para 150 µL de amostra

Os parâmetros de mérito do método para a determinação de Pb em subprodutos sólidos do xisto não podem ser comparados com outros estudos, pois os valores reportados na literatura, usando HR-CS GF AAS e análise direta de amostras, na linha analítica a 283,306 nm, estão relacionados ao uso do *pixel* central e os dois *pixels* adjacentes (CP ± 1), uma condição diferente da usada no presente estudo (CP). Entretanto, o método proposto apresenta LOQ inferior aos valores máximos estabelecidos na legislação brasileira¹⁷, 300 mg kg⁻¹ de Pb em substratos para plantas ou ainda, 150 mg kg⁻¹ de Pb em condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos.

Na Tabela 15, estão os resultados da avaliação da exatidão através da análise de três CRMs. Foi aplicado o teste *t-Student*, e os valores de concentração obtidos para o analito nos CRMs estão de acordo com os certificados, para um nível de confiança de 95 % ($t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}} = 2,8$, $n = 5$).

Na mesma tabela, são apresentados os resultados da avaliação da exatidão do método para a determinação de Pb em água de xisto, usando o CRM BCR 714. Sob as mesmas condições estatísticas, a concentração de Pb encontrada neste CRM está de acordo com a concentração certificada. Para adequar a quantidade do analito à faixa de trabalho do método, foi necessário diluir o CRM por um fator de diluição de 1:20 (v/v).

Tabela 15. Análise de CRMs para a avaliação da exatidão dos métodos de determinação de Pb em subprodutos industriais do xisto (média \pm SD, n = 5).

CRM	Certificado / mg kg ⁻¹	Encontrado/ mg kg ⁻¹	t _{calc}
BCR 180 Carvão	17,5 \pm 0,5	17,1 \pm 0,9	1,0
MESS 3 Sedimentos	21,1 \pm 0,7	20,6 \pm 0,9	1,2
SGR-1 Xisto	38 \pm 4	38,2 \pm 2,5	0,0
BCR 714 Efluente industrial	145 \pm 11 ^a	131,0 \pm 11,4 ^a	2,7

^a $\mu\text{g L}^{-1}$

A avaliação da exatidão foi, também, realizada através de testes de recuperação, com dois níveis distintos de concentração do analito. Como pode ser visto na Tabela 16, os valores de recuperação variaram entre 86 e 89 %.

Tabela 16. Valores encontrados para os testes de recuperação de Pb em água de xisto.(Média \pm SD, n = 5).

Amostra	Pb adicionado/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb encontrado/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação/ %
AX1	0	0,46 \pm 0,04	
AX1	0,5	0,89 \pm 0,07	86
AX1	1,0	1,35 \pm 0,67	89

Quanto aos parâmetros de mérito do método de determinação de Pb em água de xisto, os valores obtidos são semelhantes aos relatados na literatura. Na determinação de Pb em fertilizantes, Borges e co-autores¹⁰² obtiveram LOQ = 49 ng g⁻¹ (calculado para 0,6 mg de amostra) e m₀ de 8 pg, usando HR-CS GF AAS com análise direta de amostras e forno para sólidos. Usando o mesmo tipo de forno, Duarte *et al.*¹⁰³, alcançaram LOQ de 2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (calculado para 10 mg de amostra) e m₀ de 4 pg na determinação de Pb em biomassa e produtos do processo de pirólise. Paixão *et al.*¹⁰⁴ obtiveram LOD e LOQ igual à 0,20 e 070 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, na determinação de Pb em água de coco, utilizando o mesmo tipo de forno empregado neste estudo, ou seja, forno com plataforma integrada para líquidos. Messias e colaboradores⁵⁶ determinaram Pb em água de xisto, porém empregando a técnica ICP OES, e obtiveram LOD de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.2.7 Ni em subprodutos sólidos do xisto

5.2.7.1 Escolha da linha analítica

Espectros de absorção resolvidos no tempo na vizinhança das linhas analíticas de Ni a 232,003 nm (linha principal), 231,096 nm (59 % de sensibilidade relativa) e 341,477 nm (21 % de sensibilidade relativa) foram monitorizados. Para as duas linhas mais sensíveis, observou-se um intenso sinal de fundo estruturado devido à absorção de mais de uma molécula diatômica, que se sobrepunha à linha atômica de Ni (Figura 22a e 22b). Estas interferências não foram corrigidas através da LSBC, porque estas moléculas não foram identificadas. A linha a 341,477 nm, com avaliação do *pixel* central, mostrou-se adequada ao teor de Ni nas amostras investigadas e não apresentou interferências espectrais, como pode ser visto na Figura 22c. Deste modo, para os estudos posteriores esta linha foi usada.

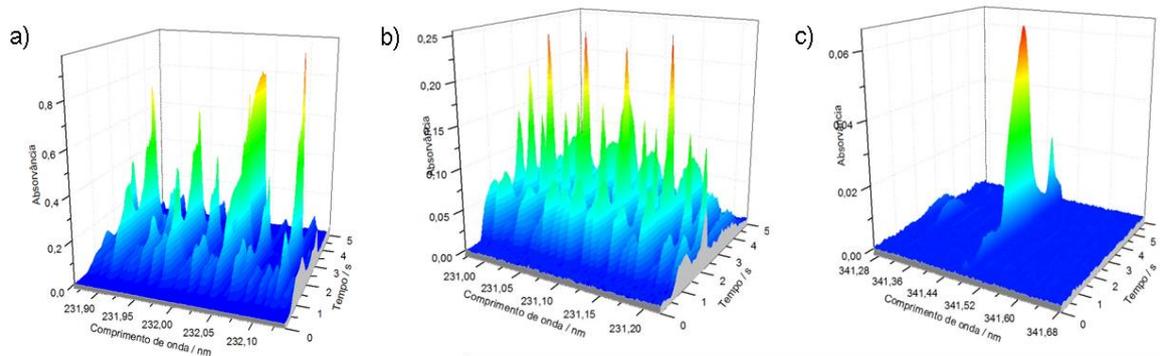


Figura 22. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a amostra FX na vizinhança da linha analítica do Ni a: (a) 232,030 nm; (b) 231,096 nm e (c) 341,477 nm. $T_{\text{pir}} = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.7.2 Avaliação da micro-homogeneidade e massa da amostra

Ao realizar a avaliação da influência da massa de amostra nos valores de A_{int} do Ni, observou-se que a precisão das medidas era insatisfatória. Portanto, foi realizado um estudo para avaliar a micro-homogeneidade das amostras investigadas, através do cálculo do fator de homogeneidade, H_e (Equação 1, item 2.6.1). Valores elevados de RSD, ou seja, 43 % ($n = 5$) foram obtidos

quando a amostra FX, com tamanho de partícula de 200 μm , foram analisadas, o que representa $H_e = 13,6 \text{ mg}^{1/2}$ para massa média da amostra introduzida no forno de 0,10 mg; reduzindo o tamanho das partículas de 200 μm para 45 μm , o maior valor de RSD obtido foi 10 (n = 5) também para a massa média de 0,10 mg, representando $H_e = 3,2 \text{ mg}^{1/2}$. Valores semelhantes foram obtidos para as amostras XR e CX. Deste modo, para garantir a homogeneidade das amostras, foi necessária uma redução do tamanho das partículas, de 200 μm para 45 μm , através de um peneiramento em membranas de malhas de poliéster.

Após a redução do tamanho das partículas, investigou-se a influência da massa da amostra introduzida no forno, nos valores de A_{int} do Ni. A Figura 23 mostra que uma correlação linear adequada ($R = 0,9782$) foi obtida, utilizando o intervalo de massa da amostra de 0,03 - 0,20 mg. Para massas maiores, observou-se perda da linearidade entre massa de amostra e sinal analítico.

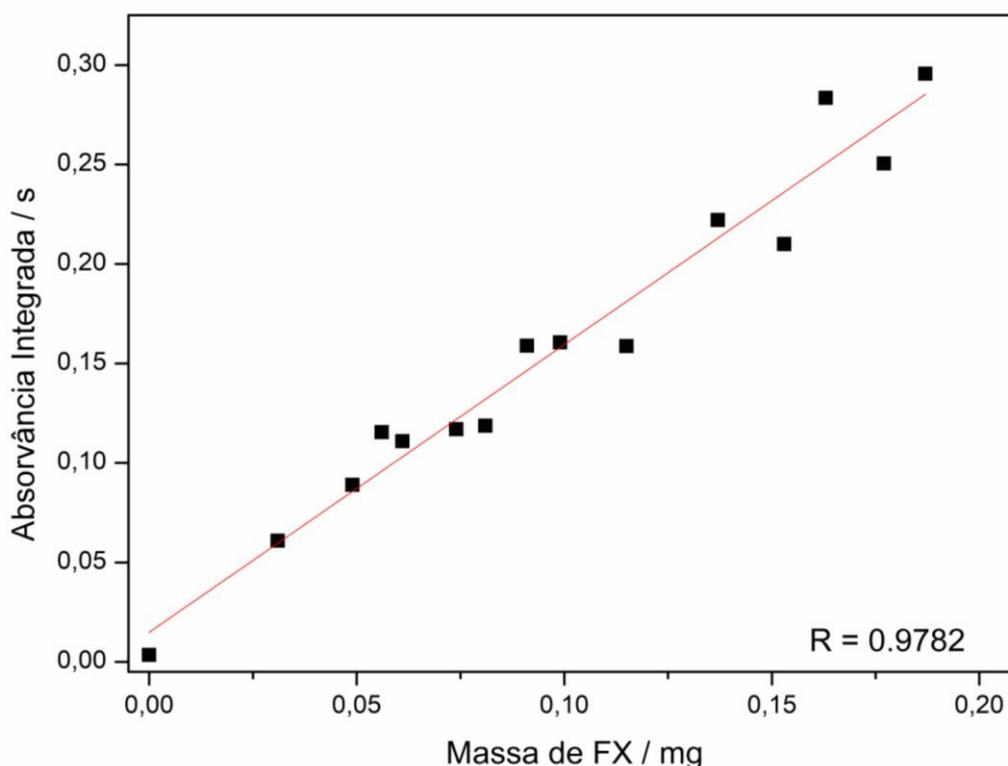


Figura 23. Influência da massa da amostra FX no valor da A_{int} do Ni. $T_{\text{pir}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ usando 5 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico.

5.2.7.3 Investigação de modificadores químicos

Por ser considerado um elemento termicamente estável, a determinação de Ni geralmente dispensa o uso de modificadores químicos⁹⁷. No entanto, o sinal analítico obtido para as amostras investigadas, analisadas sem modificador, não foi simétrico. Possivelmente devido a diferentes interações entre o analito e a matriz das amostras, o que não poderia ser superado mesmo com altas temperaturas de pirólise.

Alguns estudos relataram que o uso de modificadores químicos em solução eliminou este efeito de matriz, possibilitando a determinação do Ni sem interferências¹⁰⁵⁻¹⁰⁹. Assim, baseado no trabalho de Boschetti *et al.*¹⁰⁷, o modificador químico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em solução com o surfactante Triton X-100 0,05 % (v/v) foi investigado.

Na Figura 24 são mostrados os espectros para 3,0 ng de Ni em meio aquoso (espectros superiores) e para a amostra FX (espectros inferiores). Com o uso do modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, o espectro para a amostra FX ficou mais simétrico. A literatura reporta que a adição da solução modificadora pode eliminar interferências físicas causadas, possivelmente, por covolatilização do analito juntamente com a matriz mais volátil ou a sua oclusão em cristais da matriz, que podem alterar a forma do pico de absorção e o seu tempo de aparecimento¹¹⁰.

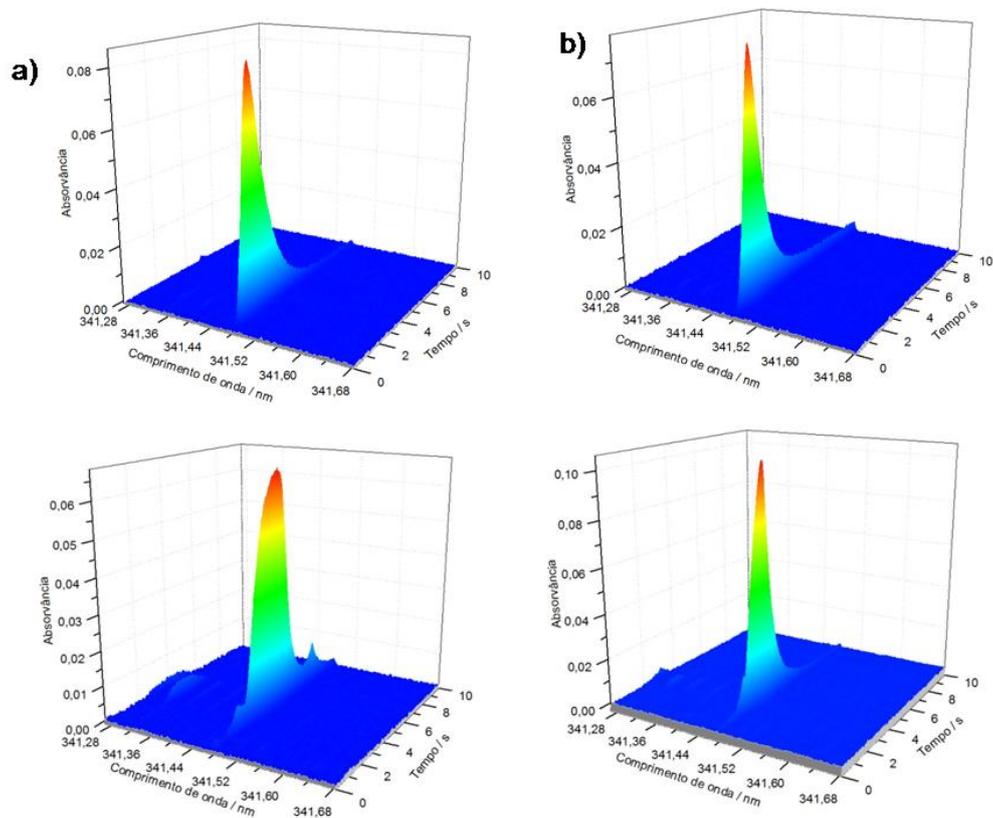


Figura 24. Espectros de absorvância resolvidos no tempo para 3,0 ng de Ni em meio aquoso (espectros superiores) e para a amostra FX (espectros inferiores): (a) sem modificador e (b) utilizando 10 µg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ com Triton X-100 0,05 % (v/v). $T_{\text{pir}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2500\text{ }^\circ\text{C}$.

Foi realizado o estudo da massa de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ necessária para se obter perfil analítico mais simétrico e maiores valores de A_{int} . A Figura 25 mostra a influência de diferentes massas de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sobre o sinal analítico de Ni para a amostra FX e um padrão aquoso com 3,0 ng de Ni. Como pode ser observado, com a adição de 5 µg do modificador, há um aumento de 17 % nos valores de A_{int} do Ni para a amostra, mantendo-se estável até 20 µg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Para a solução padrão de Ni, não foi observada variação significativa nos valores de A_{int} na faixa de massa de modificador investigada. Portanto, 10 µg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ com Triton X-100 0,05 % (v/v) foi empregado como modificador químico nas otimizações subsequentes

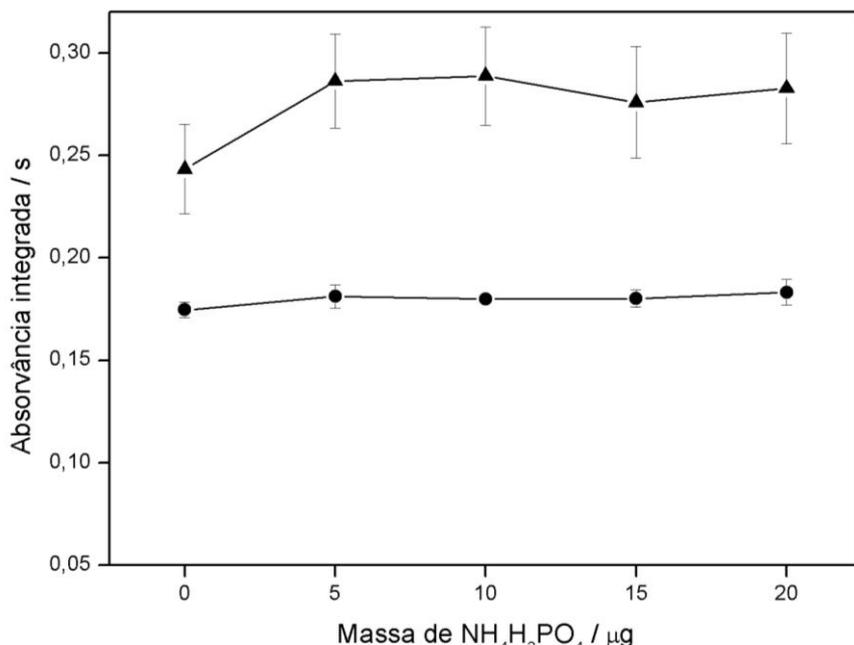


Figura 25. Influência da massa de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ com Triton X-100 0,05 % (v/v) no valor de A_{int} para (●) 3,0 ng de Ni em meio aquoso e (▲) a amostra FX (A_{int} normalizada para 0,150 mg de amostra); $T_{\text{pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{atom}} = 2500$ °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.7.4 Curvas de pirólise e atomização

Foram construídas curvas de pirólise e atomização (Figura 26), para uma solução padrão com 3,0 ng de Ni e a amostra FX, com o objetivo de otimizar o programa de temperatura do forno. A influência da temperatura de pirólise sobre os valores de A_{int} do Ni foi estudada na faixa de 800 a 1700 °C; temperaturas de pirólise abaixo de 800 °C não são comumente avaliadas para matrizes semelhantes às investigadas neste estudo (amostras geológicas)^{96,109,111}. Foi observado que a estabilidade térmica do Ni é mantida até 1400 e 1600 °C para o padrão e a amostra, respectivamente. Considerando que entre 800 e 1400 °C, os perfis do sinal analítico foram semelhantes, a temperatura de pirólise de 800 °C foi escolhida, pois apresentou melhor precisão das medidas. Na otimização da temperatura de atomização, o sinal analítico de Ni foi avaliado entre 2200 e 2600 °C. Um platô foi observado para temperaturas entre 2400 e 2600 °C; no entanto, o sinal mais simétrico foi obtido usando 2500 °C, e esta temperatura foi escolhida. O programa de temperatura

do forno para a determinação de Ni em amostras de subprodutos sólidos do xisto é mostrado na Tabela 7 (item 4.1).

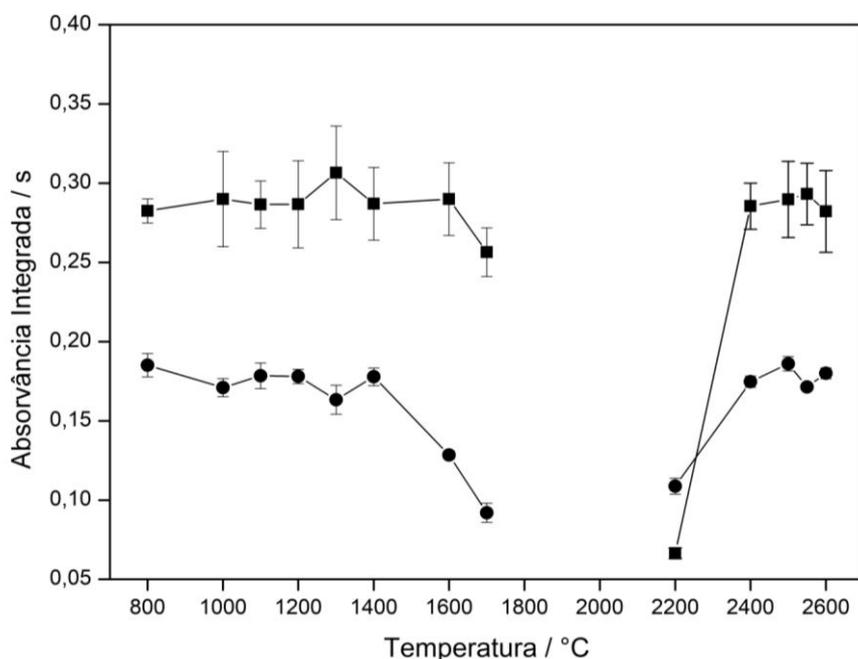


Figura 26. Curvas de pirólise e atomização para (●) 3,0 ng de Ni em meio aquoso e (■) a amostra FX (A_{int} normalizada para 0,150 mg de amostra) usando 10 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ com Triton X-100 0,05 % (v/v). $T_{atom} = 2500$ °C e $T_{pir} = 800$ °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.7.5 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão do método

A curva de calibração foi estabelecida utilizando uma solução do branco e seis soluções padrão dentro do intervalo de 100,0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1 - 10,0 ng de Ni). Os parâmetros de mérito do método estão resumidos na Tabela 17. O LOD e o LOQ do método foram calculados para a massa máxima da amostra introduzida no forno de grafite, isto é, 0,200 mg.

Tabela 17. Parâmetros de mérito do método de determinação de Ni em subprodutos sólidos do xisto por HR-CS GF AAS.

Parâmetro	Ni / 341,477 nm (CP)
Regressão linear	$A_{int} = 0,0500m \text{ (ng)} + 0,0022$
Coeficiente de correlação / r	0,9982
Faixa linear / ng	0,16 - 10,0
LOD	46 pg / 0,23 mg kg ^{-1*}
LOQ	155 pg / 0,78 mg kg ^{-1*}
Massa característica / pg	80

*LOD e LOQ foram calculados considerando-se 0,200 mg de amostra.

Não foram encontrados estudos que reportem o uso da linha analítica do Ni utilizada neste trabalho. Portanto, não foi possível comparar os parâmetros de mérito obtidos com aqueles reportados na literatura. Contudo, o método alcança LOQ compatível com os valores estabelecidos pela legislação brasileira¹⁷: 175 e 70 mg kg⁻¹ de Ni em substratos para plantas e em condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos, respectivamente.

A exatidão do método foi avaliada através da análise dos CRMs SGR-1 (xisto), NIST 2704 (sedimento de rio) e SARM 20 (carvão). Os valores de concentração certificados e encontrados estão mostrados na Tabela 18, juntamente com os valores *t-Student* calculados. O teste *t-Student* foi aplicado e os valores de concentração obtidos foram estatisticamente concordantes com os valores certificados ($t_{calc} < t_{crit} = 2,8$) para um nível de 95 % de confiança.

Tabela 18. Avaliação da exatidão do método para a determinação de Ni em subprodutos sólidos do xisto por HR-CS GF AAS. (Média ± SD, n = 5).

CRM	Certificado / mg kg ⁻¹	Encontrado / mg kg ⁻¹	t _{cal}
SGR-1	29 ^a	30,4 ± 2,2	1,5
NIST 2704	44,1 ± 3,0	44,5 ± 3,3	0,3
SARM 20	25 ± 2	24,3 ± 1,9	0,9

^aValor informativo

Os valores de RSD inferiores a 7,8 %, obtidos com cinco réplicas de análises dos três CRMs, atestam a boa precisão do método

5.2.8 Determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto

5.2.8.1 Identificação de interferências espectrais e avaliação da possibilidade de determinação simultânea de Ni e Fe

Nas investigações iniciais das amostras de água de xisto, foi identificado um fundo estruturado causado por absorção de radiação por moléculas diatômicas, que se sobrepunham diretamente à linha analítica do Ni. O espectro de absorvância avaliado por comprimento de onda, obtido a partir da vaporização de 150 µL da amostra AX3, é mostrado na Figura 27a. A avaliação temporal deste espectro indicou a presença de duas diferentes moléculas, ou seja, ocorrem dois perfis de absorção distintos, em 0,3 s e 2 s da etapa de atomização (Figuras 27b e 27c, respectivamente), que no tempo total de atomização se sobrepõem. O tracejado vermelho mostra a linha de absorção atômica de Ni e as outras estruturas (picos) correspondem às transições eletrônicas, com contribuições rotacionais e vibracionais, das referidas moléculas. Como não foi possível separar o sinal analítico das interferências com alterações no programa de aquecimento e uso de modificadores químicos, foi necessária a identificação das moléculas, e posterior aplicação da LSBC.

Gomes-Nieto *et al.*¹¹² e Pozzati *et al.*¹¹³, na determinação de Ni e Fe para o mesmo intervalo espectral, relataram a ocorrência de interferência espectral devido à molécula diatômica de SiO. A confirmação da molécula de SiO, como uma das espécies moleculares interferentes neste estudo, foi feita através da comparação do espectro para a amostra AX3 em 2 s da etapa de atomização (Figura 27c) com o espectro de referência do SiO (Figura 27d), obtido a partir de 10 µL de uma solução de Si 1,0 g L⁻¹, em NaOH 2 % (m/m). Possivelmente, as estruturas finas rotacionais observadas no espectro são devidas à transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ (0→0), com contribuições rotacionais e vibracionais, que ocorrem na vizinhança de 234,43 nm¹⁰¹.

Quanto às estruturas finas observadas em 0,3 s da etapa de atomização, elas podem estar associadas às transições vibrônicas $X^1\Sigma^+ \rightarrow E^1\Sigma^+$ (0→3) da molécula de SiS, na vizinhança de 232,88 nm¹⁰¹. A comparação do espectro da amostra AX3 em 0,3 s da etapa de atomização (Figura 27b) com o espectro de referência da molécula de SiS (Figura 27e) confirmaram a sua

identidade. O espectro de referência da molécula de SiS foi obtido utilizando a combinação de 5 μL de uma solução de Si 1,0 g L^{-1} , em NaOH 2 % (m/m) + 10 μL de uma solução de S 1,0 g L^{-1} , preparada a partir da L-cisteína. Como discutido no item 5.2.5.1, a vaporização da molécula de SiS a partir da amostra AX3 também foi observada na determinação de Pb.

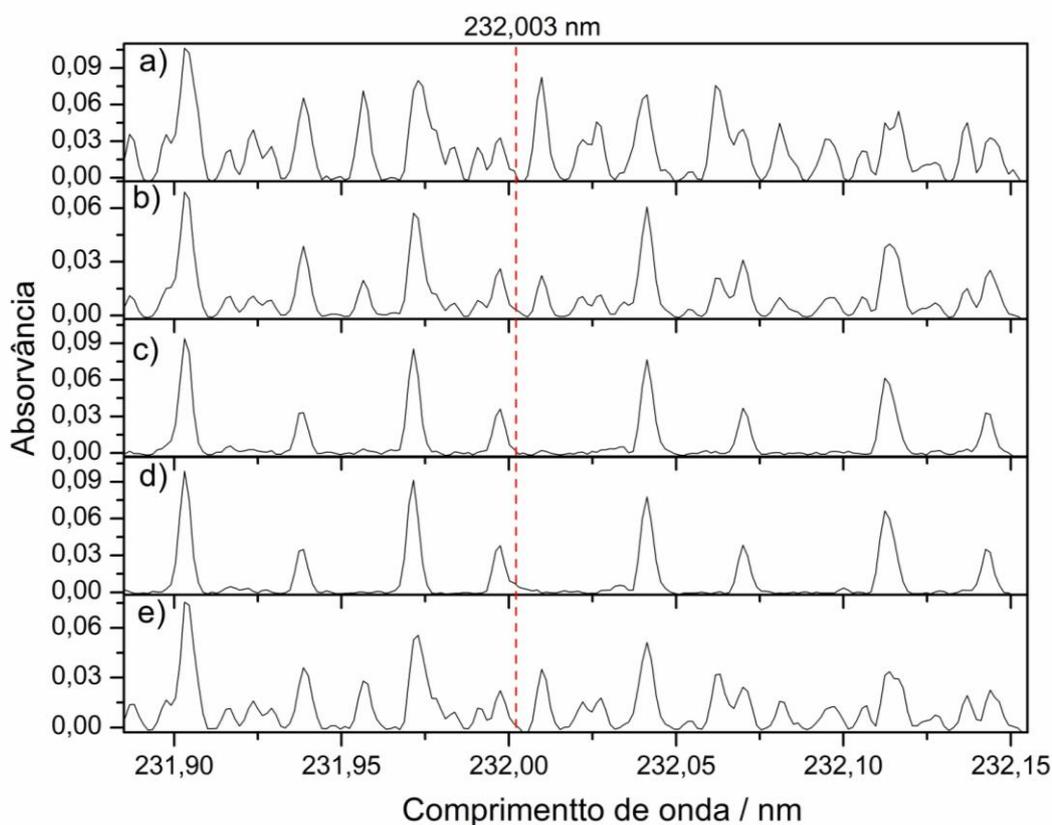


Figura 27. Espectros de absorvância avaliados por comprimento de onda na vizinhança da linha do Ni a 232,003 para: (a) 150 μL da amostra AX3 no tempo total de atomização (espectro médio), (b) 150 μL da amostra AX3 em 0,3 s da etapa de atomização, (c) 150 μL da amostra AX3 em 2 s da etapa de atomização, (d) espectro de referência da molécula de SiO e (e) espectro de referência da molécula de SiS. $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2500 \text{ }^\circ\text{C}$.

As três amostras investigadas exibiram diferentes efeitos das interferências de SiS e SiO: (i) a amostra AX1 não apresentou interferências espectrais; (ii) a amostra AX2 apresentou interferência de SiS, com contribuição de aproximadamente 9 % no valor de A_{int} do Ni; no entanto, a molécula de SiO não interferiu de forma significativa para o sinal analítico do

Ni; e (iii) a amostra AX3 apresentou interferências significativas das duas espécies moleculares.

No caso da amostra AX3, um fenômeno interessante foi constatado: com a injeção de 150 μL da amostra no forno de grafite (mesmo volume utilizado para as amostras AX1 e AX2), foi observada uma sobrecorreção do fundo, quando a LSBC foi aplicada. Este problema foi contornado quando um volume menor de amostra foi injetado no forno. Na Figura 28 são mostrados os espectros para 150 μL e 60 μL da amostra AX3 (espectros superiores e inferiores, respectivamente). Aplicando LSBC para 150 μL de amostra, não foi observada uma linha de base estável, e conseqüentemente, não foi possível obter um sinal analítico do Ni adequado. Já com a aplicação da LSBC, empregando 60 μL da amostra, foi obtido um sinal analítico livre de interferências.

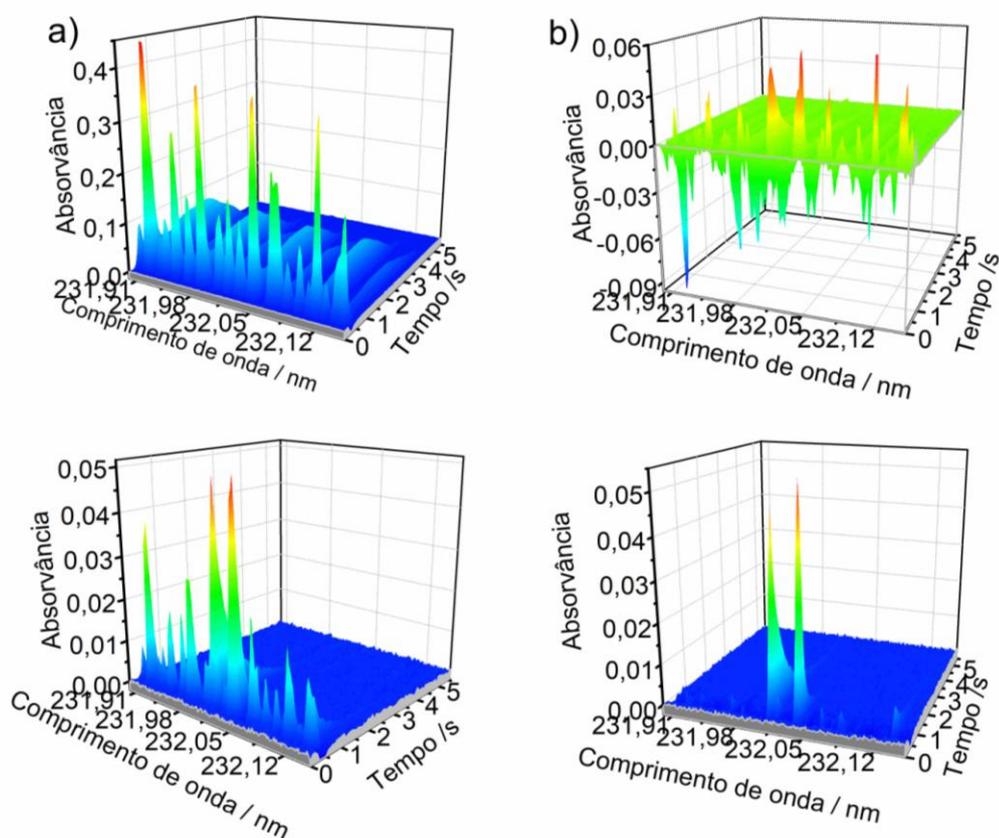


Figura 28. Espectros de absorvância resolvido no tempo para 150 μL da amostra AX3 (espectros superiores) e 60 μL da amostra AX3 (espectros inferiores) na vizinhança da linha do Ni a 232,003 nm: (a) sem LSBC, evidenciando o fundo estruturado e (b) com aplicação da LSBC.

A explicação mais provável para este fenômeno, é que a introdução de uma massa maior de amostra, contribui para um efeito de matriz mais acentuado, acarretando na ineficiência da correção do fundo estruturado. Concomitantes presentes na matriz da amostra podem afetar a cinética de formação das moléculas diatômicas, alterando o perfil de absorção do fundo¹¹⁴. A ocorrência de sobrecorreção de fundo estruturado foi relatado por Barros *et al*¹¹⁴, quando aplicaram a LSBC para corrigir interferências causadas pela molécula de SiO na determinação de Sb em cosméticos faciais por HR-CS GF AAS, empregando análise direta de amostras sólidas. Os autores avaliaram oito diferentes precursores do espectro de referência, com o objetivo de determinar a influência do efeito de matriz na estrutura do fundo e concluíram que a composição da matriz influencia no perfil de absorção da molécula de SiO.

Do mesmo modo que no método para determinação de Pb em água de xisto, apesar das moléculas de SiS e SiO terem influenciado de forma diferente o sinal analítico do Ni, a identificação destas espécies é importante porque para a aplicação do método desenvolvido, em outras amostras de água de xisto (além das três investigadas neste estudo), a ocorrência e a magnitude das interferências definirão a necessidade ou não da aplicação de LSBC.

A Figura 28 mostra, também, que após a correção das interferências causadas pelas moléculas de SiO e SiS, o sinal analítico do Fe na linha analítica a 232,036 nm (1,4% de sensibilidade relativa) foi identificado, juntamente com o sinal analítico do Ni em sua linha analítica principal (232,003 nm). Com isso, avaliou-se a possibilidade de desenvolver um método de determinação simultânea de Ni e Fe nas amostras de água de xisto.

A determinação simultânea de Ni e Fe por HR-CS AAS tem sido reportada por diferentes autores^{112,113,115} e na maioria destes trabalhos, o monitoramento simultâneo é possível, pois o Fe tem uma linha alternativa a 232,036 nm (1,1% de sensibilidade relativa) próxima à linha principal do Ni a 232,003 nm. Estas duas linhas estão separadas por 33 pm e encontram-se dentro do intervalo de comprimento de onda que alcança o detector. Além da proximidade das linhas analíticas, outro requisito necessário para determinar dois ou mais analitos simultaneamente por HR-CS AAS, é que a relação de

sensibilidade entre os elementos a serem determinados deve corresponder à razão de concentração dos analitos na amostra¹¹².

Messias *et al.*⁵¹ reportaram que a razão de concentração de Fe e Ni em amostras de água de xisto é aproximadamente duas ordens de magnitude. Esta razão corresponde aproximadamente à relação de sensibilidade das linhas analíticas de ambos os elementos.

Neste estudo, foi observado que a determinação simultânea era viável, pois os sinais transientes correspondentes às linhas analíticas do Ni e Fe, a 232,003 e 232,036 nm, respectivamente, foram identificados nos espectros para as amostras AX2 e AX3, após a aplicação da LSBC. Para a amostra AX1, os sinais analíticos foram observados sem o uso da referida correção. Por não exibir efeito das interferências de SiO e SiS, a amostra AX1 foi utilizada para as otimizações posteriores.

Como já mencionando anteriormente, a água de xisto é utilizada como matéria-prima na fabricação de fertilizantes para aplicação *via* foliar e o Fe é considerado um micronutriente, com teor mínimo regulamentado, neste tipo de fertilizante⁴¹, portanto é importante a sua determinação.

5.2.8.2 Investigação de modificadores químicos e otimização do programa de aquecimento do forno

Após estudos prévios com diferentes modificadores (Pd, Pd/Mg, Mg), o modificador químico $Mg(NO_3)_2$ foi empregado neste estudo e a massa do modificador foi otimizada usando 10 μ L de soluções de $Mg(NO_3)_2$ com diferentes concentrações, no intervalo de 0 - 15 μ g de Mg (0,025 – 0,15 %m/v). Como mostrado na Figura 29, para a amostra, o uso de 5 μ g de Mg resultou em um acréscimo de cerca de 10% nos valores de A_{int} para ambos analitos, quando comparado com os sinais analíticos sem o uso do modificador. O uso de massas superiores de Mg não influenciou na estabilidade térmica dos analitos, porém afetou a precisão das medidas, aumentando o desvio padrão entre as medidas. Para o padrão aquoso, nenhuma variação significativa foi observada entre as diferentes massas do modificador avaliada. Desta forma, a massa de 5 μ g de Mg foi empregada nos estudos posteriores.

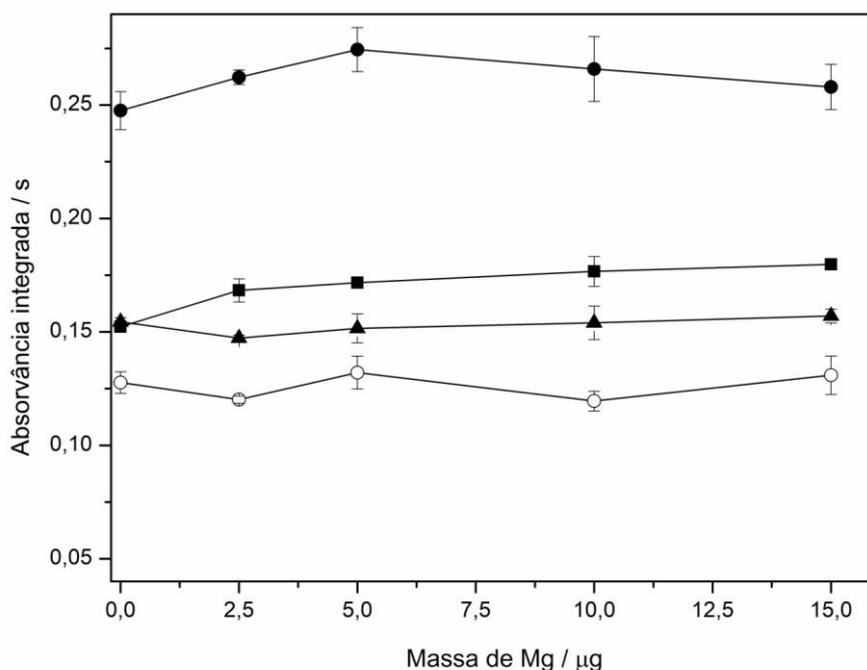


Figura 29. Influência da massa de Mg nos valores de A_{int} do: Ni para (▲) 0,35 ng de Ni em meio aquoso e (■) 150 uL da amostra AX1; do Fe para (○) 20 ng de Fe em meio aquoso e (●) 150 uL da amostra AX1. $T_{pir} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O programa de temperatura foi otimizado utilizando a amostra AX1 e uma solução padrão multielementar com 0,35 ng de Ni e 20 ng de Fe. A Figura 30 mostra as curvas de pirólise e de atomização para o Ni e Fe. Foram investigadas temperaturas de pirólise entre 600 e 1600 °C, e em temperaturas superiores a 900 °C, foi observada a perda da estabilidade térmica do Ni para a amostra. Para o padrão aquoso, a estabilidade térmica dos dois analitos é mantida até 1000 °C. Foi observado, também, que o tempo de aparecimento do sinal analítico do Fe é muito próximo de 0 s (pico cortado) em 900 °C, o que provocou a diminuição da precisão das medidas. Portanto, a temperatura de pirólise de 800 °C foi escolhida. Na otimização da temperatura de atomização, foi investigado o intervalo entre 1900 – 2600 °C. O mais alto valor de A_{int} do Fe ocorre em 2300 °C tanto para a amostra AX1 como para o padrão aquoso. No entanto, o sinal analítico do Ni nesta temperatura era assimétrico e com cauda. A temperatura de 2400 °C foi escolhida como uma temperatura de atomização de compromisso, pois a partir desta temperatura ocorre um decréscimo no

valor de A_{int} do Fe para o padrão aquoso. O programa de temperatura do forno está apresentado na Tabela 7 (item 4.1).

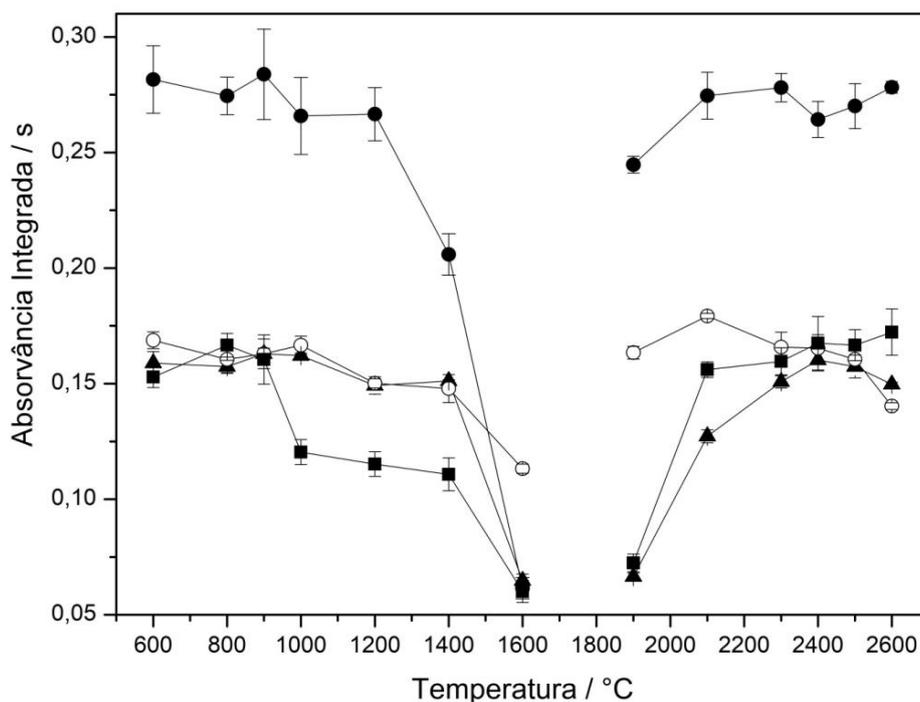


Figura 30. Curvas de pirólise e atomização para determinação simultânea de Ni: (▲) 0,35 ng de Ni em meio aquoso e (■) 150 uL da amostra AX1; e Fe: (○) 20 ng de Fe em meio aquoso e (●) 150 uL da amostra AX1. $T_{atom} = 2500\text{ °C}$ e $T_{pir} = 800\text{ °C}$, usando 5 μg de Mg como modificador químico.

5.2.8.3 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão do método

As curvas de calibração foram estabelecidas simultaneamente utilizando soluções padrão multielementares contendo 0,10 – 0,60 ng para Ni e 10 - 50 ng para Fe. Na Tabela 19 estão resumidos os parâmetros de mérito para o método. O LOD e o LOQ dos métodos foram calculados para a massa máxima da amostra introduzida no forno de grafite, isto é, 142 mg, o que corresponde a 150 μL de amostra.

Os parâmetros de mérito encontrados para Ni na linha analítica principal e para o Fe na linha analítica empregada neste estudo são similares àqueles relatados na literatura. Gomes-Nieto *et al.*¹¹² determinaram, simultaneamente, Ni e Fe em amostras de plantas e líquens e obtiveram LOQ igual a 83 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e

1,3 mg kg⁻¹, e massas características iguais a 16 pg e 0,18 ng para Ni e Fe, respectivamente (introduzindo 1 mg de amostra no forno). Pozzati *et al.*¹¹³ obtiveram LOQ e massa característica iguais a 0,06 µg g⁻¹ e 9,5 pg, e 6 µg g⁻¹ e 340 pg para Ni e Fe, respectivamente (para 0,4 mg de amostra introduzida no forno), na determinação de Ni e Fe em vegetais. Os LOQs e massas características obtidos por Soares *et al.*¹¹⁵, na determinação de Ni e Fe em flouropolímeros, foram 32 ng g⁻¹ e 7,7 pg, e 0,664 µg g⁻¹ e 370 pg para Ni e Fe, respectivamente (para 10 mg de amostra). Ressalta-se que as diferenças observadas entre as sensibilidades dos métodos reportados na literatura e este estudo, pode estar associadas ao fato dos referidos trabalhos terem empregados fornos para sólidos nas determinações, enquanto neste estudo empregou-se forno para líquidos.

Tabela 19. Parâmetros de mérito para o método de determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto por HR-CS GF AAS.

Parâmetros	Ni / λ = 232,003 nm (CP ± 1)	Fe / λ = 232,036 nm (CP ± 1)
Regressão linear	$A_{\text{int}} = 0,5443m(\text{ng}) + 0,0129$	$A_{\text{int}} = 0,0090m(\text{ng}) + 0,0029$
r	0,9945	0,9942
Faixa linear / ng	0,03 – 0,60	1,5 – 50
LOD	7,7 pg / 0,054 ^a µg kg ⁻¹ / 0,051 ^b µg L ⁻¹	440 pg / 3,1 ^a µg kg ⁻¹ / 2,9 ^b µg L ⁻¹
LOQ	26 pg / 0,18 µg kg ⁻¹ ^a / 0,17 µg L ⁻¹ ^b	1500 pg / 11 ^a µg kg ⁻¹ / 10 ^b µg L ⁻¹
m ₀ / pg	7,2	488

^aLOD e LOQ calculados para 142 mg de amostra; ^bLOD e LOQ calculados para 150 µL de amostra

A análise do CRM juntamente com testes de recuperação com a amostra AX1 foram realizados para avaliar a exatidão do método. Os valores encontrados no CRM foram 28,7 ± 1,4 (Ni) e 387,4 ± 39 (Fe) µg L⁻¹ enquanto que, os valores certificados são 30 ± 5 e 400 ± 40 µg L⁻¹ para Ni e Fe, respectivamente. Os resultados encontrados estão em concordância com os valores certificados, aplicando o teste *t-Student* para um nível de confiança de 95% ($t_{\text{cal}} = 2,0 < t_{\text{crit}} = 2,8$, para Ni e 0,66 para Fe). Para adequar o teor do analito presente no CRM à faixa de trabalho do método, foi necessária a sua diluição por um fator de 1:5 (v/v). Na determinação dos analitos no CRM também foi aplicada a LSBC para corrigir a interferência devido à molécula de SiS.

Quanto aos testes de recuperação, os resultados obtidos variaram entre 90 – 95 % e 104 – 107 % para Ni e Fe, respectivamente, conforme demonstrado na Tabela 20.

A precisão foi estabelecida através dos valores do desvio padrão de 5 medições dos CRMs, expressas pelos valores de RSD inferiores a 10 % para ambos analitos.

Tabela 20. Resultados encontrados para os testes de recuperação para Ni e Fe com a amostra AX1. (Média \pm SD , n = 5).

Amostra	Ni adicionado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Ni encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação / %
AX1	0	$1,9 \pm 0,1$	
AX1	1,0	$2,8 \pm 0,1$	90
AX1	2,0	$3,8 \pm 0,3$	95
	Fe adicionado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Fe encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação / %
AX1	0	403 ± 17	
AX1	100	510 ± 22	107
AX1	200	612 ± 28	104

5.2.9 Determinação de As em subprodutos sólidos do xisto

5.2.9.1 Escolha da linha analítica e estudo da massa de amostra

Em um estudo preliminar, dois comprimentos de onda foram monitorados: 193.696 nm (linha analítica principal) e 197,197 nm (50 % de sensibilidade relativa). Na linha analítica principal foi observada uma interferência espectral, possivelmente causada pelo espalhamento da radiação por partículas condensadas ou moléculas⁹⁷, conforme demonstrado nas Figuras 31a e 31b. Mesmo com o uso de modificadores químicos e mudanças nas temperaturas do programa de aquecimento, não foi possível eliminá-la ou separá-la do sinal analítico. O pico localizado no *pixel* 75 corresponde à linha analítica do Fe a 193,663 nm.

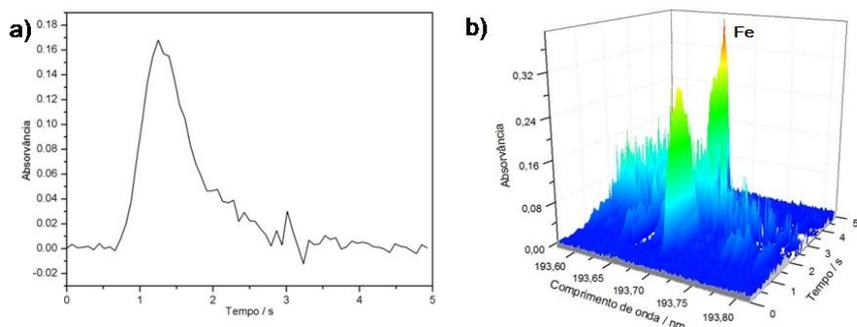


Figura 31. Sinais analíticos para a amostra FX (0,036 mg): (a) perfil analítico e (b) espectro de absorvância resolvido no tempo, na vizinhança da linha analítica do As a 193,696 nm. $T_{\text{pir}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando $10/6\text{ }\mu\text{g}$ de Pd/Mg como modificador químico.

A linha analítica em 197,197 nm não apresentou as interferências espectrais observadas na linha analítica principal. Portanto, este comprimento de onda foi escolhido para o desenvolvimento do método, com a avaliação do *pixel* central para a obtenção do valor do sinal analítico. Como mostram os espectros para a amostra FX na Figura 32, o uso do modificador químico Pd/Mg em solução garantiu a estabilidade térmica do analito e a obtenção do sinal analítico livre de interferências. Também foi identificado um pico no pixel 112 (197,209 nm), correspondente à linha analítica de um elemento não identificado, mas que não afetou o sinal de absorção do As.

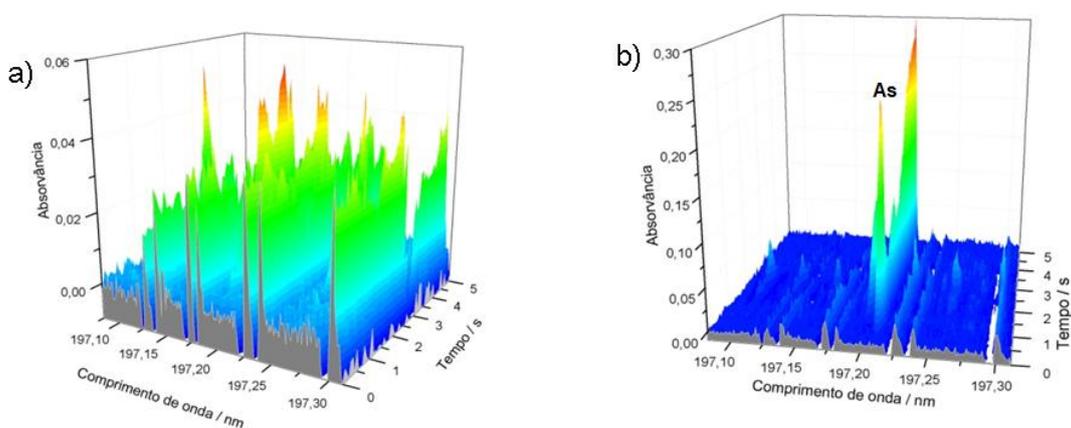


Figura 32. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a amostra FX na vizinhança da linha analítica do As a 197,197 nm: (a) sem modificador químico e (b) usando $10/6\text{ }\mu\text{g}$ de Mg/Pd em solução como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após a escolha da linha analítica, foi investigada a influência da massa da amostra introduzida no forno de grafite no sinal analítico do As. Como mostra a Figura 33, há uma boa correlação linear ($R=0,9837$) entre massa de amostra e A_{int} no intervalo entre 0,03 - 0,11 mg de amostra. Portanto, 0,11 mg de amostra foi a massa limite usada neste método. Para massas superiores, observou-se perda da linearidade entre massa de amostra e sinal analítico.

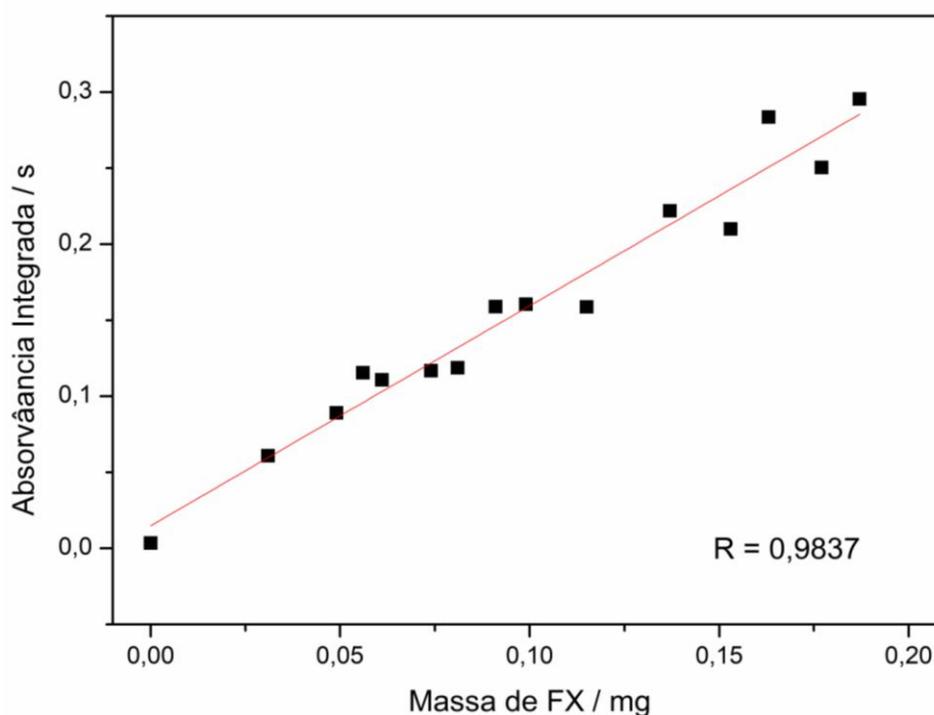


Figura 33. Influência da massa da amostra FX no valor de A_{int} do As. $T_{pir} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando $10/6\text{ }\mu\text{g}$ de Pd/Mg como modificador químico.

5.2.9.2 Investigação de modificadores químicos

O As é conhecido por ter baixa estabilidade térmica e, portanto, sua determinação por GF AAS, geralmente requer o uso de modificadores químicos (em solução, permanentes ou combinados)¹¹⁶⁻¹²¹. Baseado nos trabalhos de Schneider *et al.*¹¹⁶ e Pereira *et al.*¹²¹, este estudo investigou o efeito do Pd/Mg em solução e sua combinação com Ir e Ru, como modificadores permanentes, no sinal analítico do As. Uma solução padrão com 3,0 ng de As e a amostra FX

foram avaliadas usando 5/3 µg de Pd/Mg em solução e sua combinação com 400 µg de Ir ou Ru (em diferentes plataformas de grafite).

Na Figura 34, é possível observar que, para a solução padrão de As, os valores de A_{int} não alteraram significativamente quando foram utilizados Pd/Mg, Pd/Mg + Ir ou Pd/Mg + Ru. Por outro lado, para amostra FX, os valores de A_{int} aumentaram cerca de 20 %, comparando-os na presença de Pd/Mg àqueles com Pd/Mg + Ir e Pd/Mg + Ru. A literatura reporta que o Pd estabiliza muito bem o As, principalmente os compostos orgânicos enquanto que, modificadores permanentes previnem a penetração de compostos inorgânicos nos poros da plataforma¹²¹. Além disso, o Ru e Ir, que pertencem ao grupo da Pt, têm pontos de fusão altos e, podem formar compostos de intercalação com o grafite da plataforma, inibindo a formação de carbetos ou a interação entre carbono e As¹²².

Em face destes resultados, três fatores foram usados para escolher o modificador permanente mais eficiente: i) os maiores valores de A_{int} , ii) os menores valores de RSD e iii) o sinal analítico mais simétrico. Como ambos Pd/Mg + Ir e Pd/Mg + Ru, apresentaram valores de A_{int} e RSDs similares, a simetria do sinal analítico foi o fator decisivo para a escolha. A Figura 35 mostra que o sinal de As na presença de Pd/Mg + Ir é mais simétrico do que o obtido usando Pd/Mg + Ru. Portanto, Pd/Mg em solução combinado com 400 µg de Ir, como modificador permanente, foi escolhido para as demais investigações.

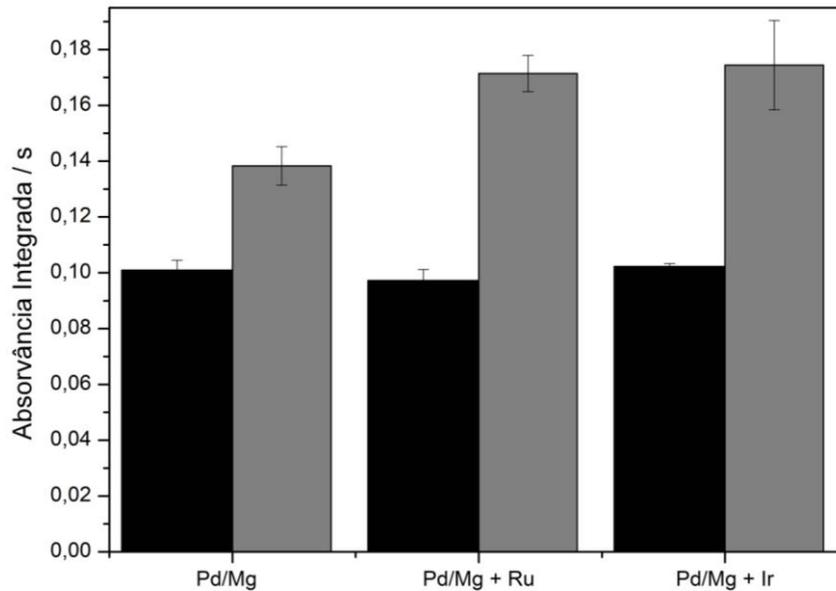


Figura 34. Valores de A_{int} para (■) 3,0 ng de As em meio aquoso e (■) amostra FX (valores de A_{int} normalizados para 0,10 mg de amostra), usando diferentes modificadores químicos: 5/3 μg Pd/Mg, 5/3 μg Pd/Mg + 400 μg Ru e 5/3 μg Pd/Mg + 400 μg Ir. $T_{pir} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

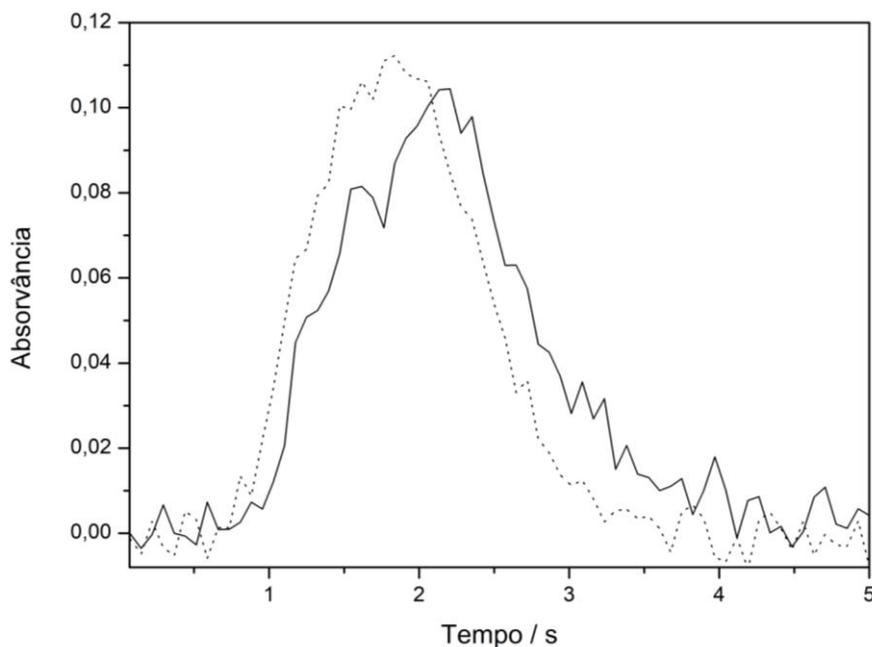


Figura 35. Sinais de absorvância resolvidos no tempo do As para a amostra FX utilizando 5/3 μg de Pd/Mg + 400 μg de Ru (linha sólida) e 5/3 μg de Pd/Mg + 400 μg de Ir (linha pontilhada) como modificadores químicos. $T_{pir} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para finalizar a investigação do efeito dos modificadores químicos no sinal analítico do As, a massa de Pd/Mg foi otimizada. A Figura 36 mostra a influência de diferentes massas de Pd e Mg (5 – 20 μg Pd e 3 – 12 μg Mg) nos valores de A_{int} do As para a amostra FX e para a solução padrão com 3,0 ng de As, usando a plataforma de grafite revestida com 400 μg Ir. Os valores de A_{int} aumentaram em 30 %, para a amostra FX, utilizando 5/3 μg Pd/Mg, em comparação com a amostra sem este modificador. Quando massas maiores que 5/3 μg de Pd/Mg foram empregadas observou-se a formação de um platô. Nenhuma variação significativa foi observada para a solução padrão de As, no intervalo de massa de Pd/Mg estudada. Levando em conta os maiores valores de A_{int} , os picos mais simétricos e os menores RSDs, a mistura de 5/3 μg Pd/Mg foi escolhida.

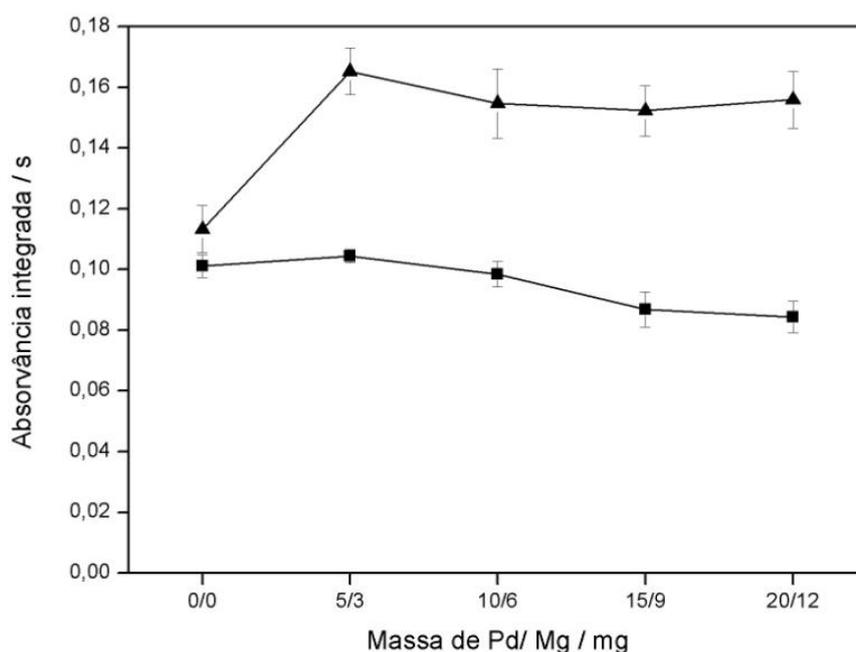


Figura 36. Influência da massa do modificador químico Pd/Mg no valor de A_{int} para: (■) 3,0 ng de As em meio aquoso e (▲) amostra FX (A_{int} normalizada para 0,10 mg de amostra). $T_{\text{pir}} = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{atom}} = 2500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e plataforma revestida com 400 μg Ir. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.9.3 Curvas de pirólise e atomização

Posteriormente à escolha do modificador químico, foram construídas curvas de pirólise e de atomização usando uma solução padrão com 3,0 ng de As e a amostra FX. Como mostra a Figura 37, o intervalo de temperatura de pirólise entre 500 – 1800 °C foi avaliado. Para a amostra FX, em temperaturas inferiores a 1000 °C foi observada a presença de interferência espectral devido à dispersão da radiação, indicando que a matriz não foi completamente eliminada. A partir de 1000 °C os valores de A_{int} foram estáveis até 1300 °C. Para a solução padrão, os valores de A_{int} permaneceram constantes até 1600 °C. Considerando que não foi observada interferência em temperaturas superiores a 1000 °C, para padrão e amostra, e para preservar a vida útil do forno e plataforma, 1100 °C foi escolhida como a temperatura de pirólise. A temperatura de atomização foi avaliada na faixa de 1800 – 2600 °C. Um aumento significativo no valor de A_{int} foi observado no intervalo de temperatura entre 2000 e 2200 °C para ambos, amostra e padrão. Para temperaturas entre 2300 e 2500 °C, um platô é observado para a amostra FX. No entanto, para a solução padrão, em temperaturas superiores a 2400 °C, uma diminuição de cerca de 10% no sinal analítico é observada. Assim, para obter os valores mais altos de A_{int} e os sinais analíticos mais simétricos, optou-se por utilizar a temperatura de atomização de 2400 °C. O programa de temperatura do forno para a determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS é mostrado na Tabela 8 (item 4.1).

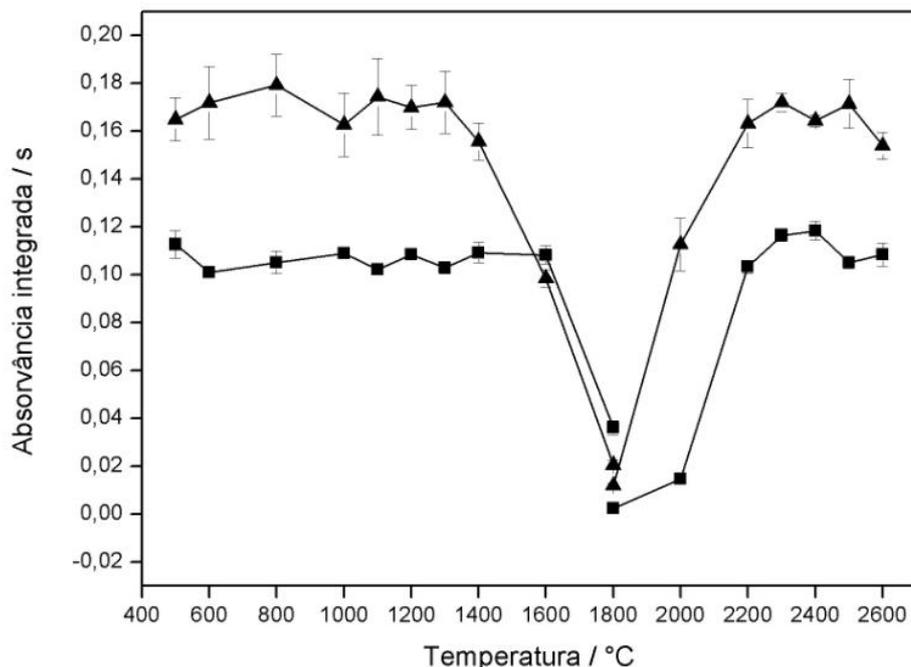


Figura 37. Curvas de pirólise e atomização para: (■) 3,0 ng de As em meio aquoso e (▲) amostra FX (A_{int} normalizada para 0,10 mg de amostra) usando 5/3 μg Pd/Mg + 400 μg Ir como modificadores químicos. $T_{pir} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

5.2.9.4 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão do método

Estabelecido o programa de aquecimento do forno de grafite, os parâmetros de mérito do método foram obtidos por meio da construção de uma curva de calibração usando uma solução em branco e sete soluções padrão na faixa de concentração de 50 - 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0,5 a 9,0 ng) de As. Os parâmetros estão mostrados na Tabela 21. O LOD e o LOQ do método foram calculados para a massa máxima da amostra introduzida no forno de grafite, isto é, 0,110 mg.

Tabela 21. Parâmetros de mérito do método para a determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS.

Parâmetro	As / 197,197 nm (CP)
Regressão linear	$A_{int} = 0,0336m \text{ (ng)} - 0,0038$
r	0,9976
Faixa linear / ng	0,6 – 9,0
LOD*	190 pg / 1,7 mg kg ⁻¹
LOQ*	640 pg / 5,8 mg kg ⁻¹
m ₀ / pg	116

*LOD e LOQ foram calculados considerando-se de 0,110 mg de amostra.

Os parâmetros de mérito obtidos não foram comparados com outros estudos, pois não há dados disponíveis na literatura para a linha analítica do As utilizada neste trabalho. Porém, o LOQ obtido para o método é inferior ao valor estabelecido pela legislação brasileira¹⁷, que estabelece um valor máximo de 20 mg kg⁻¹ para As em substratos para plantas, condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos.

A exatidão do método foi avaliada através dos CRMs: SGR-1 (xisto), MESS 2 (sedimento marinho e estuarino) e BCR 40 (carvão). Na Tabela 22 constam os valores de concentrações certificados e encontrados, e os valores *t-Student* calculados. Aplicando-se o teste *t-Student*, os valores de concentração obtidos foram estatisticamente concordantes com os valores certificados ($t_{calc} < t_{crit} = 2,8$) para um nível de 95% de confiança.

Tabela 22. Avaliação da exatidão do método de determinação de As em subprodutos industriais do xisto por HR-CS GF AAS. (Média ± SD, n = 5).

CRM	Certificado / µg g⁻¹	Encontrado / µg g⁻¹	T_{cal}
SGR-1	67 ± 5	64,8 ± 3,8	1,3
MESS 2	20,7 ± 0,8	20,6 ± 1,4	0,2
BCR 40	13,2 ± 1,1	12,5 ± 1,0	1,6

5.2.10 As em água de xisto

Na avaliação inicial das amostras de água de xisto constatou-se que o teor de As presente, era compatível com a faixa de trabalho do método para a determinação de As em subprodutos sólidos do xisto (discutido no item 5.2.9). Desta forma, a possibilidade de aplicar o referido método para a determinação direta de As em água de xisto foi avaliada. Para isso, a exatidão do método foi avaliada com um CRM de efluentes industriais (BCR 715). Os valores de concentração certificado e encontrado, foram $29 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $26,9 \pm 1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, portanto concordantes para um nível de confiança de 95 % ($t_{\text{calc}} = 2,7 < t_{\text{crit}} = 2,8$).

Adicionalmente, a exatidão do método, aplicado para a determinação de As em amostras de água de xisto, foi avaliada por meio de testes de recuperação para a amostra AX3. As recuperações para os dois níveis de concentração estudados variaram entre 94 e 104 %, conforme apresentado na Tabela 23.

Tabela 23. Resultados encontrados para os testes de recuperação para As em água de xisto. (Média \pm SD, n = 5).

Amostra	As adicionado / $\mu\text{g g}^{-1}$	As encontrado / $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação / %
AX3	0	$1,9 \pm 0,1$	
AX3	0,64	$2,5 \pm 0,2$	94
AX3	1,06	$3,0 \pm 0,1$	104

Na determinação de As em amostras de água de xisto, foi necessária a injeção de um volume bastante pequeno de amostra (2 μL) no forno, para adequar o teor do analito à faixa de trabalho do método. Portanto, para melhorar a precisão dos resultados, as determinações foram realizadas fazendo a pesagem da amostra dentro da plataforma de grafite. A precisão do método foi estabelecida por meio dos valores de RSD das análises de cinco réplicas dos CRMs, todos inferiores a 8,0 %.

5.2.11 Micro-homogeneidade das amostras de subprodutos sólidos do xisto

Para todos os métodos desenvolvidos neste trabalho, utilizou-se massas pequenas de amostras (aproximadamente 0,100 mg) para a quantificação do analito e com isso, fez-se necessário um estudo sobre a homogeneidade das amostras investigadas. Conforme procedimento descrito por Sonntag e Rossbach¹²³, a comparabilidade dos valores médios de concentração obtidos e a repetibilidade de cinco medições sucessivas foram avaliadas para investigar a homogeneidade das amostras investigadas em relação a todos os analitos quantificados. As repetibilidades de medições sucessivas dos elementos determinados, nos respectivos intervalos de massas otimizados para os três tipos de amostra (FX, XR e CX), são mostradas nas Figuras 38, 39 e 40 e demonstram valores de RSD menores que 10 %, o que é recomendado em análise direta de amostras sólidas.

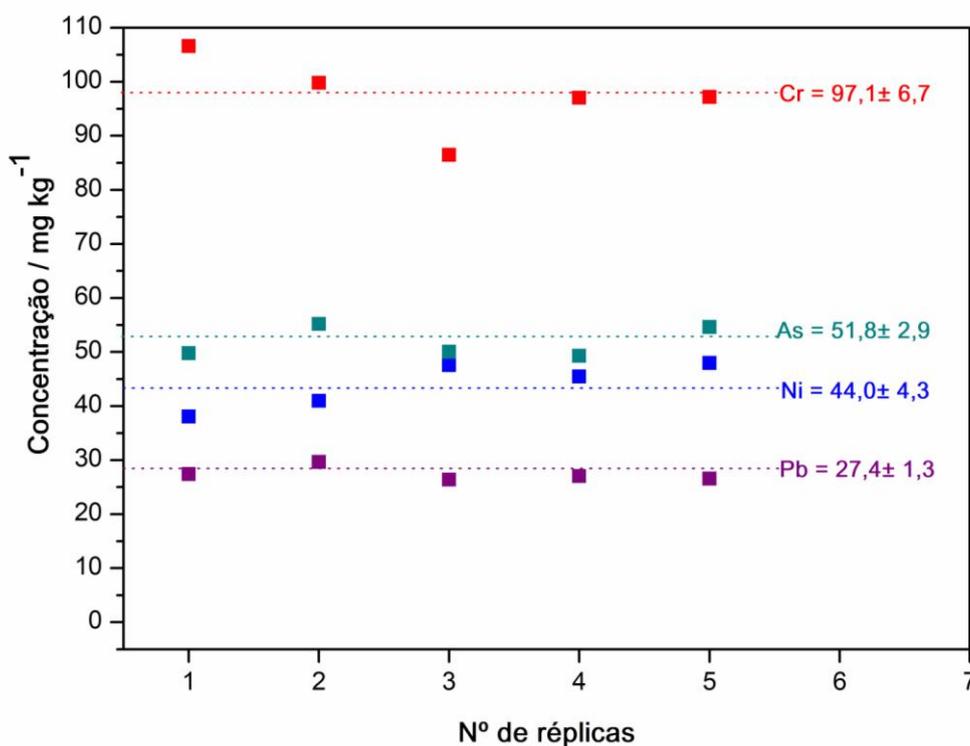


Figura 38. Repetibilidade de medições sucessivas para Cr, Pb, Ni e As (massa máxima de amostra: 0,12, 0,25, 0,20 e 0,11 mg, respectivamente) na amostra FX. Massa mínima de amostra: 0,03 mg.

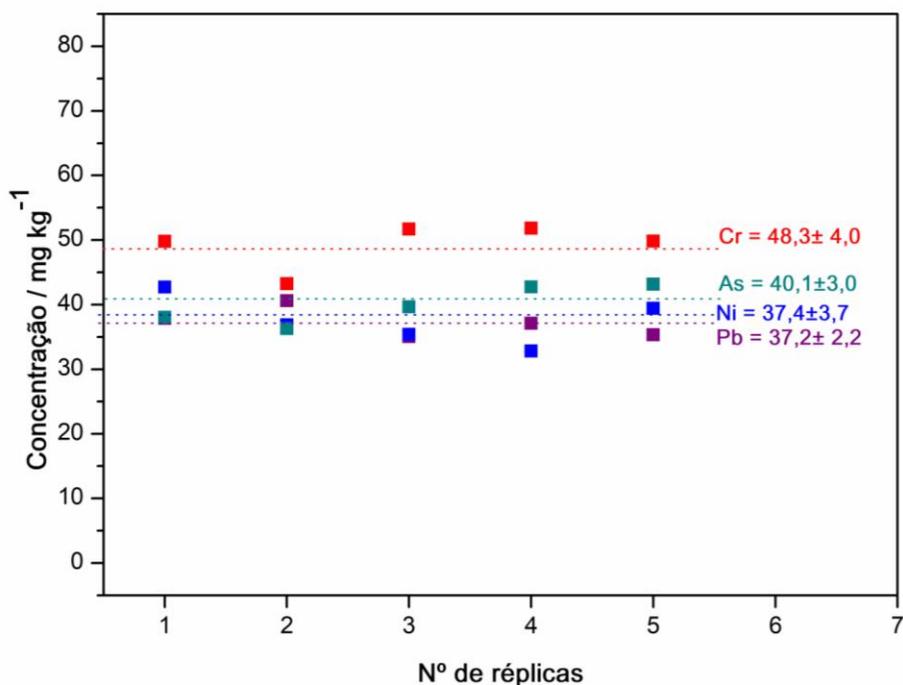


Figura 39. Repetibilidade de medições sucessivas para Cr, Pb, Ni e As (massa máxima de amostra: 0,12, 0,25, 0,20 e 0,11 mg, respectivamente) na amostra XR. Massa mínima de amostra: 0,03 mg.

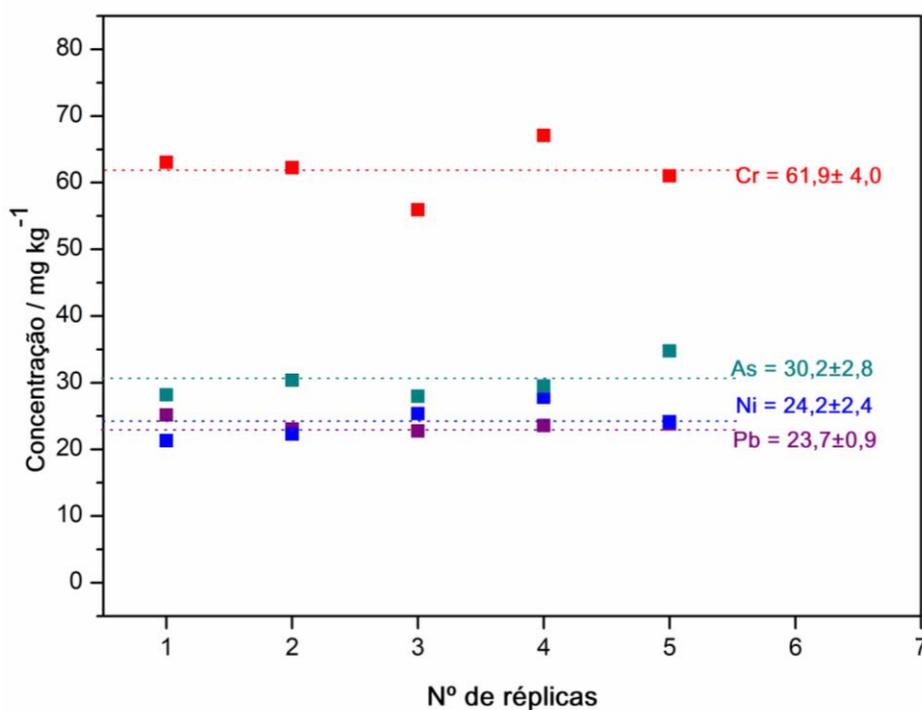


Figura 40. Repetibilidade de medições sucessivas para Cr, Pb, Ni e As (massa máxima de amostra: 0,12, 0,25, 0,20 e 0,11 mg, respectivamente) na amostra CX. Massa mínima de amostra: 0,03 mg.

Como já discutido anteriormente, a avaliação da homogeneidade de pequenas massas de amostra pode ser feita através do conceito de fator de homogeneidade (H_e). Os valores de H_e relativos à massa média de amostra utilizada (0,100 mg) para os elementos analisados foram calculados nas três amostras investigadas e estão mostrados na Tabela 24. Todos os analitos apresentaram $H_e < 10 \text{ mg}^{1/2}$, indicando boa homogeneidade das amostras investigadas.

Tabela 24. Fatores de homogeneidade, H_e , para Cr, Pb, Ni e As nas amostras de subprodutos sólidos do xisto brasileiro para $m = 0,10 \text{ mg}$.

Amostra	$H_e / \text{mg}^{1/2}$			
	Cr ^a	Pb ^a	Ni ^b	As ^a
FX	2,2	1,5	3,1	1,8
XR	2,6	1,9	3,2	2,4
CX	2,0	1,2	3,2	2,9

^aPartículas $\leq 200 \mu\text{m}$; ^bPartículas $\leq 45 \mu\text{m}$

5.2.12 Aplicação dos métodos propostos

A Tabela 25 apresenta os valores de concentração de Cr, Pb, Ni e As nos subprodutos sólidos do xisto brasileiro, obtidas empregando os métodos propostos neste estudo. Observa-se que, com exceção do As, os valores de concentração dos elementos avaliados estão abaixo do limite máximo estabelecido pela Instrução Normativa Nº 7, de 12 de abril de 2016 (MAPA)¹⁷ para substratos para plantas, condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos, ou seja, 500 mg kg^{-1} , 150 mg kg^{-1} , 70 mg kg^{-1} e 20 mg kg^{-1} para Cr, Pb, Ni e As, respectivamente.

Tabela 25. Concentração de Cr, Pb, Ni e As em subprodutos sólidos do xisto brasileiro, obtida por HR-CS GF AAS (Média \pm SD, $n = 5$).

Amostra	Concentração / mg kg^{-1}			
	Cr	Pb	Ni	As
FX	$97,1 \pm 6,5$	$27,4 \pm 1,3$	$44,0 \pm 4,3$	$51,8 \pm 2,9$
XR	$48,3 \pm 4,0$	$37,2 \pm 2,2$	$37,4 \pm 3,7$	$40,1 \pm 3,0$
CX	$61,9 \pm 4,0$	$23,7 \pm 0,9$	$22,8 \pm 1,1$	$30,2 \pm 2,8$

Não foi possível comparar os valores obtidos com outros estudos, pois este é o primeiro trabalho que quantifica estes elementos nos subprodutos sólidos do xisto brasileiro com potencial uso agrícola. Entretanto, dos Santos *et al.*⁵² avaliaram a liberação de elementos traço em solos de uma área experimental da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, no Rio Grande do Sul - Brasil, tratados com xisto retornado. Os autores reportaram conteúdo inferior ao encontrado neste estudo ($8 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$, $13 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $20 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cr, Pb e Ni, respectivamente) para o extrato aquoso de xisto retornado, obtido com base na norma EPA 3050B e quantificado por ICP OES.

A Tabela 26 compara os teores dos elementos encontrados nos subprodutos sólidos do xisto brasileiro com os valores encontrados em xisto de outros depósitos no mundo. Para o Pb e o As, os valores são superiores aos encontrados em amostras de xisto betuminoso dos outros depósitos.

Tabela 26. Comparação das concentrações (mg kg^{-1}) de Cr, Pb, Ni e As em subprodutos do xisto brasileiro e xisto de outros depósitos do mundo.

Analito	São Mateus do Sul - Brazil^a	Lokpanta – Nigéria⁴⁴	Huadian – China⁴³	Diversos depósitos – Israel⁴⁷
Cr	48,3 – 97,1	64,4 – 97,8	47,8	108 – 366
Pb	23,7 – 37,2	5,03 – 5,71	29,5	1 – 7
Ni	22,8 – 44,0	58,3 – 94,0	37,6	70 – 187
As	30,2 – 51,8	2,78 – 7,32	17,8	8 – 16

^aValores determinados neste estudo.

Quanto a aplicação dos métodos de determinação de Cr, Pb, Ni, Fe e As em água de xisto, a Tabela 27 apresenta as concentrações dos referidos analitos em três amostras de água de xisto. A quantidade de Pb nas amostras AX2 e AX3 estava abaixo do limite de quantificação do método. A concentração de todos os elementos é inferior aos limites máximos estabelecidos pela Instrução Normativa Nº 7, de 12 de abril de 2016 (MAPA)¹⁷ para contaminantes em substratos para plantas, condicionadores de solos e fertilizantes orgânicos¹⁷.

Tabela 27. Concentração de Cr, Pb, Ni, Fe e As em amostras de água de xisto, obtida por HR-CS GF AAS. (Média \pm SD, n = 5).

Amostra	Concentração / $\mu\text{g kg}^{-1}$				
	Cr	Pb	Ni	Fe	As
AX1	0,94 \pm 0,05	0,49 \pm 0,04	2,0 \pm 0,1	426 \pm 25	1681 \pm 44
AX2	0,64 \pm 0,04	<LOQ ^a	1,1 \pm 0,03	79 \pm 5	1609 \pm 39
AX3	0,50 \pm 0,02	<LOQ ^a	2,7 \pm 0,1	106 \pm 11	1863 \pm 124

^aLOQ = 0,39 $\mu\text{g kg}^{-1}$

A legislação brasileira não estabelece limites máximos para o Fe em insumos agrícolas, mas levando em consideração que este elemento é considerado como um micronutriente em fertilizantes minerais para aplicação *via* foliar, as amostras de água de xisto investigadas não apresentaram o teor mínimo de Fe, estabelecido pela Instrução Normativa Nº 39, de 08 de agosto de 2018 do MAPA, de 200 mg kg^{-1} (0,02 %) ⁴¹.

Com base na mesma legislação, o Ni também é considerado como micronutriente, e possui teor mínimo estipulado de 50 mg kg^{-1} (0,005 %) em fertilizantes para aplicação *via* foliar. Os teores de Ni encontrados nas amostras de água de xisto também são inferiores a este valor. Desta forma, as três amostras de água de xisto investigadas não fornecem quantidade suficiente de Ni e Fe para serem utilizadas diretamente como fertilizante *via* foliar.

A Tabela 28 compara as concentrações de Cr, Pb, Ni, Fe e As em água de xisto brasileiro, obtidas neste estudo, com os valores reportados por Messias *et al* ¹. Os autores utilizaram digestão assistida por micro-ondas e análise por ICP OES para avaliar 22 diferentes amostras de água de xisto, coletadas durante seis meses na Unidade de Industrialização do Xisto em São Mateus do Sul (PR).

Tabela 28. Comparação dos valores de concentração de Cr, Pb, Ni, Fe e As, em água de xisto, encontrados neste estudo (Média \pm SD, n = 5) com os valores reportados na literatura.

Analito	Neste estudo / $\mu\text{g L}^{-1}$	Messias <i>et al.</i> ⁵¹ / $\mu\text{g L}^{-1a}$
Pb	0,46 \pm 0,04	1,19 \pm 0,39
Cr	0,88 \pm 0,04 0,60 \pm 0,04 0,47 \pm 0,02	3,83 \pm 2,83
Ni	1,9 \pm 0,13 1,0 \pm 0,02 2,6 \pm 0,13	1,07 \pm 0,42
Fe	403 \pm 17 75 \pm 5 100 \pm 10	176 \pm 65,8
As	1592 \pm 42 1398 \pm 35 1764 \pm 117	1450 \pm 220

^aValores médios de concentração para 22 amostras.

A água de xisto é produzida no processo de resfriamento do reator de retortagem durante a industrialização do xisto, portanto, é possível que a quantidade de água utilizada seja variável e afete a concentração final dos elementos no resíduo. Este fato pode justificar as discrepâncias observadas entre os valores de concentração obtidos neste estudo e entre os valores obtidos por Messias *et al.*⁵¹.

5.3 Desenvolvimento do método para a determinação de S em óleos combustíveis industriais do xisto brasileiro

5.3.1 Escolha da molécula diatômica e da linha analítica

Para a determinação de S, a molécula de CS foi escolhida neste estudo, pois as amostras de óleos combustíveis de xisto são ricas em carbono¹²⁴, o que garante a formação da molécula, sem necessidade da adição de um reagente formador.

Devido ao alto teor de enxofre nas amostras, a linha analítica usualmente monitorada para a determinação de S *via* molécula de CS, a 258,056 nm, não

foi utilizada^{20,88,90}. Na Figura 41 é mostrado o espectro da molécula de CS, obtido após a vaporização da amostra OTE1, no qual se observa uma linha rotacional finamente estruturada em 258,288 nm. A intensidade de absorção desta linha mostrou-se adequada à quantidade de analito presente nas amostras. Portanto, ela foi escolhida para o desenvolvimento do método, com a avaliação de 3 *pixels* de detecção ($CP \pm 1$) para a obtenção do valor de A_{int} . Este comprimento de onda corresponde a aproximadamente 25 % de sensibilidade relativa à linha analítica em 258,056 nm.

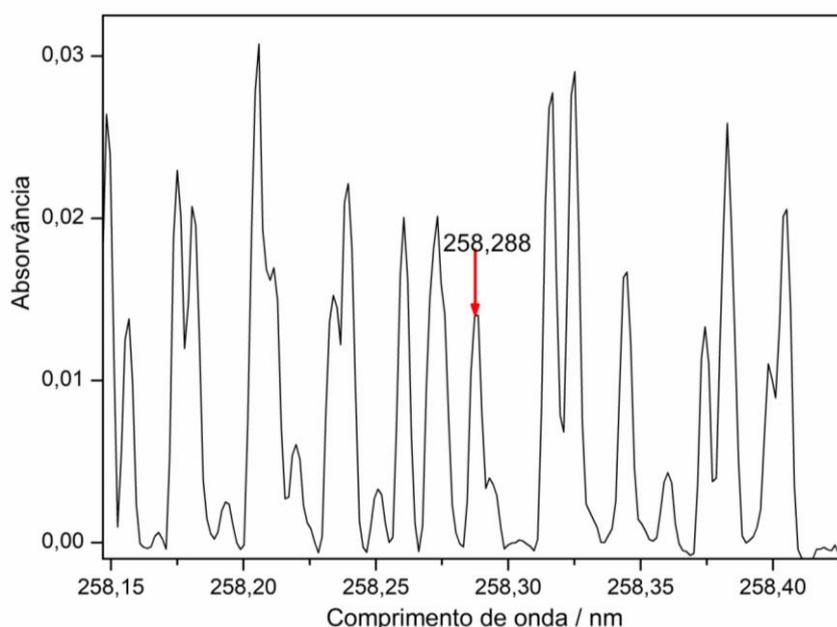


Figura 41. Espectro de absorvância avaliado por comprimento de onda para a molécula de CS, obtido após a vaporização da amostra OTE1 na vizinhança de 258,288 nm. $T_{pir} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{vap} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando 18/10 μg de Pd/Mg em propan-1-ol.

5.3.2 Investigação de modificadores químicos e massa de amostra

Neste estudo, três diferentes combinações de modificadores de Pd/Mg foram investigadas: (i) modificador convencional de Pd/Mg em meio aquoso (Pd/Mg_{aq}), (ii) Pd/Mg em propan-1-ol (Pd/Mg_{prop}) e (iii) Pd/Mg em propan-1-ol como modificador em solução combinado com o Ru como modificador permanente ($\text{Pd/Mg}_{prop} + \text{Ru}$). O Mg foi empregado em todos os modificadores, pois a molécula de CS não é formada quando apenas Pd é utilizado⁹⁰.

A amostra OTE1, sem nenhum tratamento prévio, foi utilizada nas otimizações do método. Na Figura 42 são apresentadas as curvas de pirólise para a amostra OTE1, nas quais é observado o efeito dos três modificadores na estabilidade térmica e sensibilidade da molécula de CS. Levando em consideração que a massa de amostra introduzida no forno foi de aproximadamente 1,0 mg, as temperaturas de pirólise inferiores à 500 °C não foram suficientes para remover a matriz, provocando uma dispersão de radiação pelas partículas vaporizadas da matriz remanescente (fumaça). Conseqüentemente, foram observados valores mais altos de A_{int} para temperaturas de pirólise entre 300 e 500 °C. A partir de 700 °C, os valores de A_{int} diminuíram, pois não foi mais observado o efeito de dispersão de radiação pela fumaça.

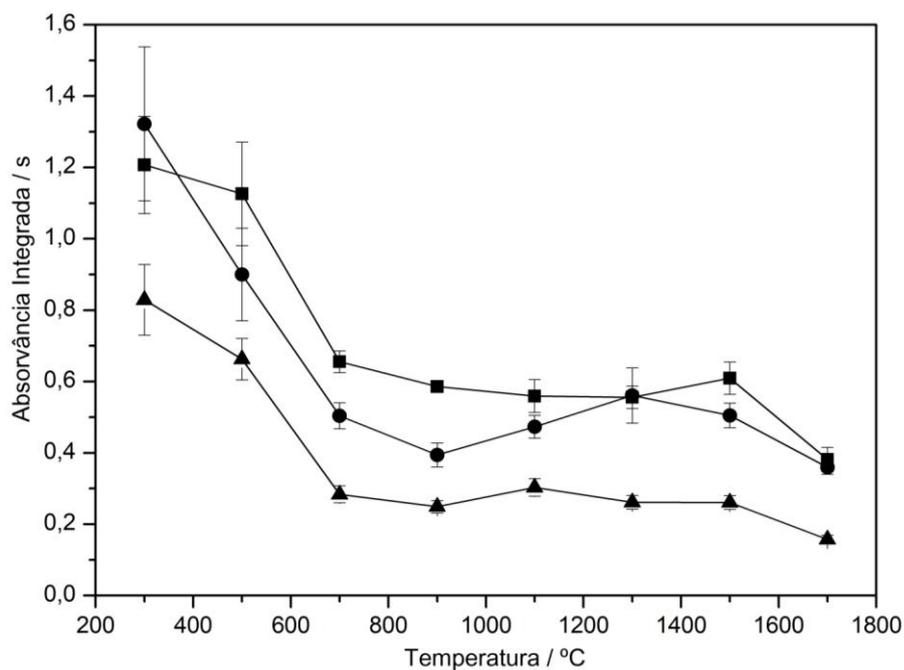


Figura 42. Curvas de pirólise para a molécula de CS a partir da amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 1,0 mg) usando diferentes modificadores: (▲) 18/10 µg de Pd/Mg_{aq}, (■) 18/10 µg de Pd/Mg_{prop} e (●) 400 µg de Ru + 18/10 µg de Pd/Mg_{prop}. $T_{vap} = 2400$ °C.

Maiores valores de A_{int} foram obtidos usando Pd/Mg_{prop} como modificador químico. O uso de Pd/Mg_{prop} provoca maior estabilização térmica da molécula de CS, possivelmente, devido à melhor solubilidade da amostra em propan-1-ol, o que promove uma interação mais eficiente entre o Pd e o S. Esperava-se

que o uso do Ru como modificador permanente em combinação com Pd/Mg_{prop}, provocasse uma estabilização adicional da molécula, pois evitaria a perda do S através da reação competitiva de formação de CS₂⁶⁶. No entanto, isso não foi observado. Um comportamento muito semelhante foi relatado por Mior *et al*⁶² para amostras de carvão.

Devido à elevada viscosidade, a quantidade de amostra introduzida no forno foi determinada através da massa pesada na plataforma, para evitar erros sistemáticos durante a pipetagem. Por isso, a influência da massa da amostra na linearidade da resposta analítica e nos potenciais erros de medidas foi investigada usando a amostra OTE1 e 18/10 µg de Pd/Mg_{prop} como modificador químico. A Figura 43 mostra que a relação entre massa e A_{int} é linear, coeficiente de correlação (R = 0,9842), para um intervalo de massa de amostra de 0,03 - 0,15 mg. Para massas maiores que 0,15 mg, foi observada uma diminuição da sensibilidade. A perda da sensibilidade atingiu 55 % para massas em torno de 1 mg. Isso indica que a proporção de modificador e massa de amostra não era adequada para garantir a estabilidade térmica de todas as espécies de enxofre presentes na amostra. Portanto, 0,15 mg foi o limite superior de massa da amostra introduzida no forno.

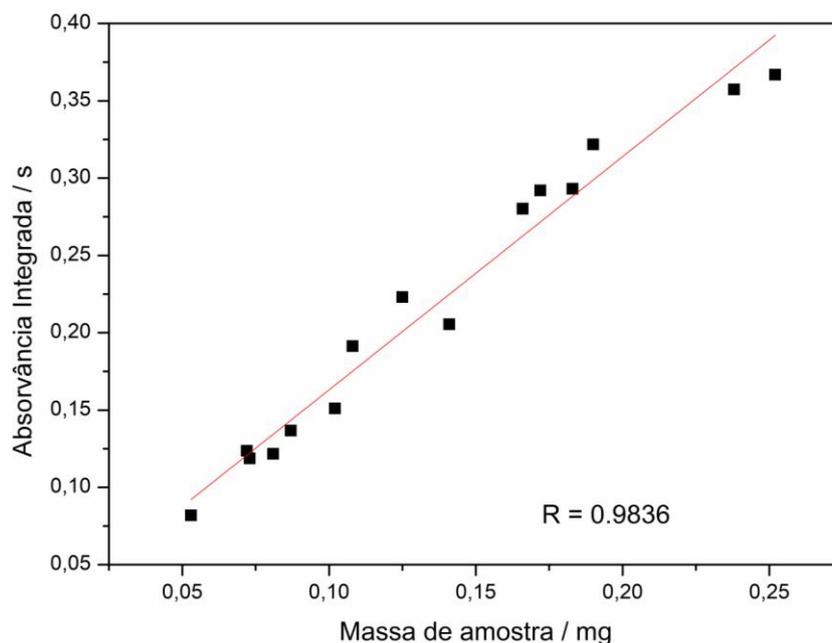


Figura 43. Influência da massa de amostra OTE no valor de A_{int} da molécula diatômica de CS. $T_{pir} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{vap} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando 18/10 μg de Pd/Mg em propan-1-ol como modificador químico.

As massas de amostras utilizadas na construção das curvas de pirólise (Figura 42) foram aproximadamente 1,0 mg portanto, foi necessário verificar se com o uso de massas de amostras menores que 0,15 mg, o comportamento dos modificadores, anteriormente visto, poderia ser afetado. Assim, novas medições foram realizadas com Pd/Mg_{aq} e Pd/Mg_{prop}, empregando massas de amostras menores que 0,15 mg. O valor médio da A_{int} ($n = 4$) obtido com Pd/Mg_{aq} foi aproximadamente 40 % menor do que com Pd/Mg_{prop}. Por esta razão, o Pd/Mg_{prop} foi escolhido como modificador químico para as investigações posteriores.

A influência da quantidade de modificador químico no sinal analítico foi avaliada para a amostra OTE1 e para 1,0 μg de S a partir de uma solução padrão aquosa de L-cisteína. Massas de 3 μg de Pd + 1,8 μg de Mg a 35 μg de Pd + 20 μg de Mg foram investigadas. A Figura 44 mostra que, para o padrão aquoso, o sinal analítico ficou estável com o uso de massas de Pd/Mg_{prop} superiores a 9/5 μg . No caso da amostra OTE1, foi observada a formação de dois platôs distintos, com um aumento de aproximadamente 35 % no sinal analítico, comparando 18/10 com 9/5 μg de Pd/Mg_{prop}.

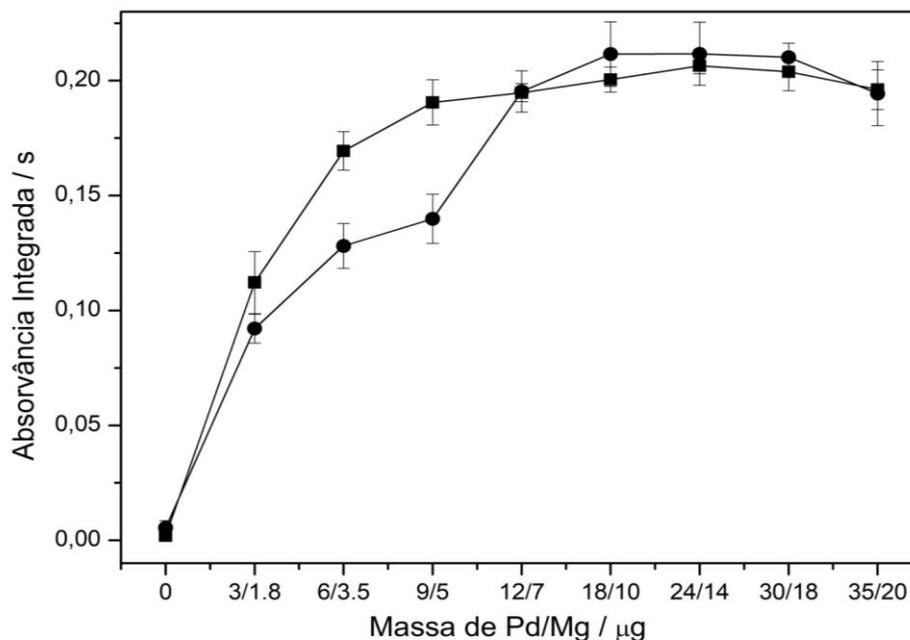


Figura 44. Influência da massa de Pd/Mg no valor do sinal analítico para a molécula de CS a partir: da amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 0,15 mg) (●) e de 1,0 μg de S como padrão aquoso de L-cisteína (■). $T_{\text{pir}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

É importante ressaltar que mesmo a estabilidade térmica do analito sendo alcançada com 18/10 μg de $\text{Pd/Mg}_{\text{prop}}$, houve ainda dois picos durante a vaporização. O mesmo comportamento também foi observado quando 24/14 μg $\text{Pd/Mg}_{\text{prop}}$ foi utilizado. A Figura 45 mostra os espectros resolvidos no tempo para a amostra OTE1 com 9/5 μg , 18/10 μg , 24/14 μg e 30/18 μg de $\text{Pd/Mg}_{\text{prop}}$, onde é possível observar um ombro no pico CS ou um segundo pico, menor, após o primeiro, que desaparece quando 30/18 μg de $\text{Pd/Mg}_{\text{prop}}$ é utilizado, mostrando a influência de uma maior massa de modificador na estabilização térmica do CS. Este fenômeno pode ser causado pela presença de pelo menos duas espécies diferentes de enxofre, que apresentam diferentes volatilidades, ou dois mecanismos distintos de vaporização. Portanto, a massa de 30/18 μg de $\text{Pd/Mg}_{\text{prop}}$ foi usada nas otimizações subsequentes. É evidente que esse fenômeno não apareceu nas soluções padrão, pois continham apenas um único composto de enxofre. Um estudo detalhado da natureza dessas espécies não foi realizado neste trabalho.

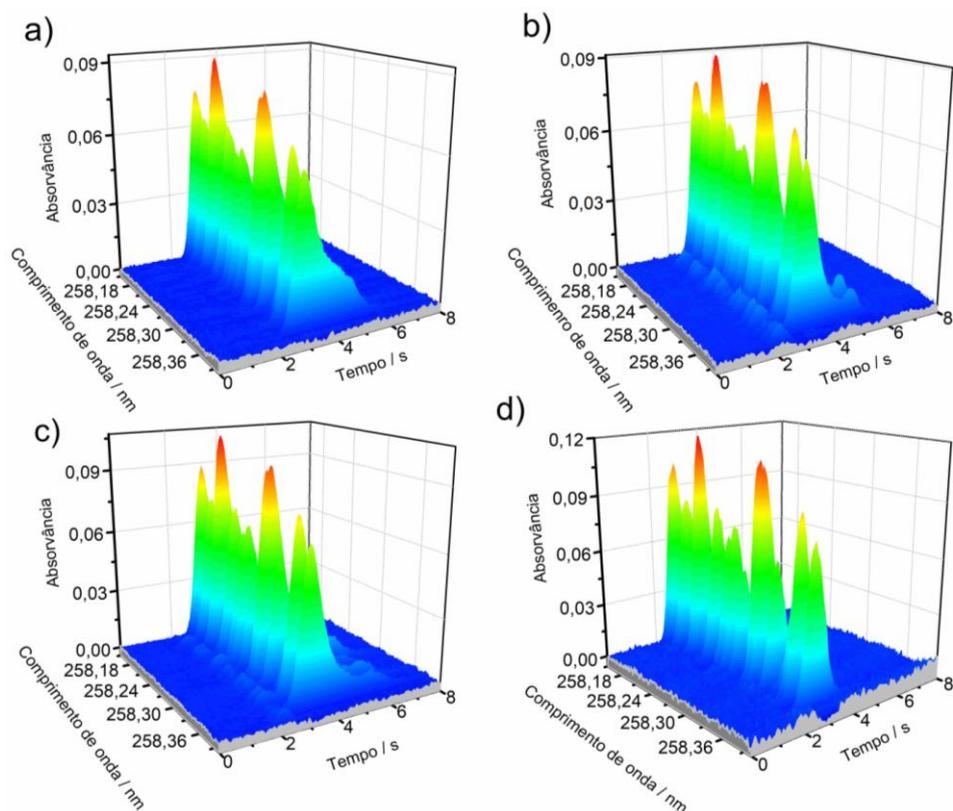


Figura 45. Espectros de absorvância resolvido no tempo para a molécula de CS na vizinhança de 258,288 nm, obtidos após a vaporização da amostra de OTE1 usando: (a) 9/5, (b) 18/10, (c) 24/14 e (d) 30/18 μg de Pd/Mg_{prop} como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Esta quantidade de modificador tem uma relação molar de aproximadamente 8:1 Pd:S, o que está de acordo com o reportado por Resano e Florez⁸⁸. A razão Pd:Mg utilizada neste trabalho é três vezes menor que a utilizada por Huber *et al*⁸³. e 1,5 vezes menor do que a utilizada por Kowalewska⁹⁰, em ambos os casos para a determinação de enxofre em derivados de petróleo (matriz semelhante ao óleo de xisto). Deve-se ressaltar que as amostras dos dois últimos estudos apresentaram teor de enxofre similar ou menor do que o encontrado neste trabalho, constatando que o paládio preparado em propan-1-ol garante a estabilização da molécula de CS usando menores quantidades do modificador químico.

5.3.3 Soluções padrão aquosas de enxofre e otimização das temperaturas de pirólise e vaporização

A absorção molecular da molécula de CS depende das espécies químicas do S e da composição das soluções padrão⁶⁶. Existem vários estudos na literatura^{84,87,88,90} sobre a investigação da sensibilidade para diferentes compostos de enxofre. Neste estudo, um volume de 10 μL de soluções de padrões aquosos de L-cisteína, ácido sulfâmico e tioureia, contendo 100 mg L^{-1} de S, foram avaliadas para a construção da curva de calibração. As curvas de pirólise são mostradas na Figura 46.

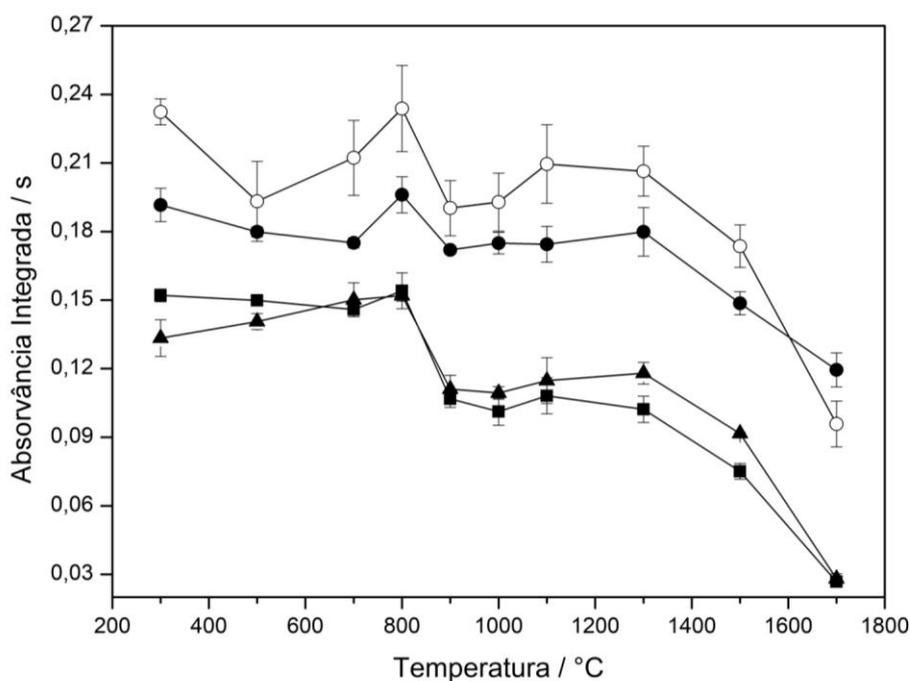


Figura 46. Curvas de pirólise para a molécula de CS: (O) amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 0,15 mg) e 1,0 μg de S como soluções padrão aquosas de (●) L - cisteína, (▲) ácido sulfâmico e (■) tiouréia usando 30/18 $\mu\text{g Pd/Mg}_{\text{prop}}$ como modificador químico. $T_{\text{vap}} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n = 3$).

O ácido sulfâmico assim como a tiouréia, apresentaram a mesma sensibilidade e um comportamento térmico similar, ou seja, estabilização do sinal analítico até 800 $^\circ\text{C}$, com uma diminuição de cerca de 30 % a 900 $^\circ\text{C}$, seguido de uma estabilização adicional até 1300 $^\circ\text{C}$. Por outro lado, o

comportamento térmico da L-cisteína foi distinto dos outros padrões, mas foi semelhante à amostra OTE1, ambos têm valor de A_{int} estável até 1300 °C, com uma sensibilidade irregular maior a 800 °C. Além disso, os sinais de absorvância resolvidos no tempo, apresentados na Figura 47, mostram que o enxofre vaporiza como molécula de CS em tempo semelhante para a amostra de L-cisteína e OTE1, embora o perfil de sinal transiente do analito, devido ao efeito de matriz, seja mais amplo para amostra OTE1. Entretanto, essa diferença na cinética de vaporização do analito não tem influência nas medidas, pois a vaporização isotérmica e a A_{int} foram usadas para avaliação⁹⁷. Portanto, a L-cisteína foi usada para preparar padrões de enxofre para calibração e a temperatura de pirólise de 800 °C foi escolhida.

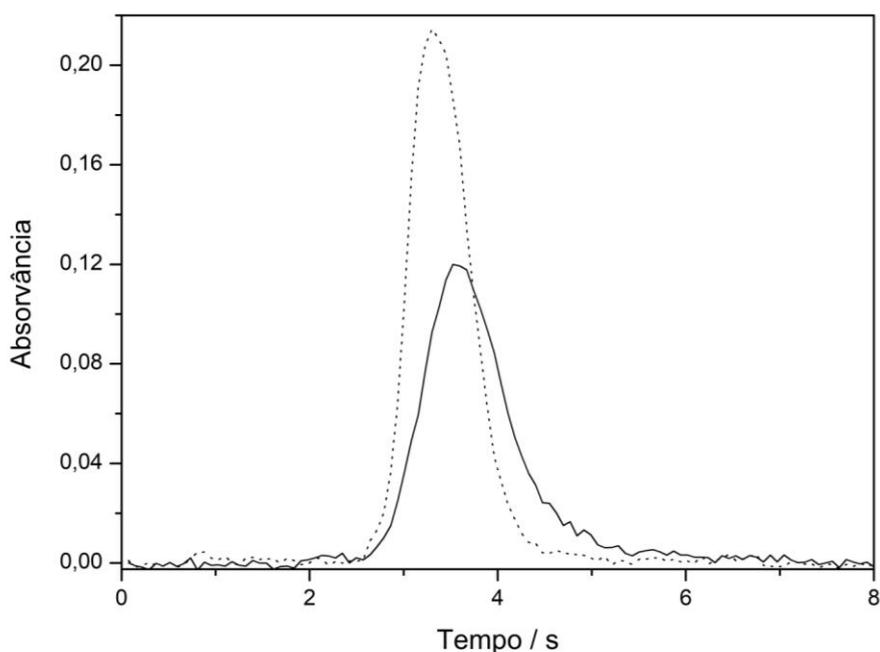


Figura 47. Sinais de absorvância em função do tempo para a molécula de CS a partir de: amostra OTE1 (linha contínua) e 1,0 µg de S como padrão aquoso de L-cisteína (linha pontilhada), usando 30/18 µg Pd/Mg_{prop} como modificador químico. $T_{pir} = 800$ °C e $T_{vap} = 2400$ °C. Avaliação do pixel central e seus dois pixels adjacentes.

A Figura 48 mostra as curvas de vaporização para a amostra e 1,0 µg de S como padrão aquoso de L-cisteína. O valor de A_{int} estabilizou a partir de 2100 °C. No entanto, o perfil de pico analítico não foi simétrico a esta temperatura. Temperaturas superiores a 2300 °C diminuíram o sinal analítico de CS para o

padrão. Assim considerando a simetria do perfil de pico, a temperatura de vaporização de 2200 °C foi escolhida. O programa de temperatura do forno encontra-se na Tabela VIII (item 4.1).

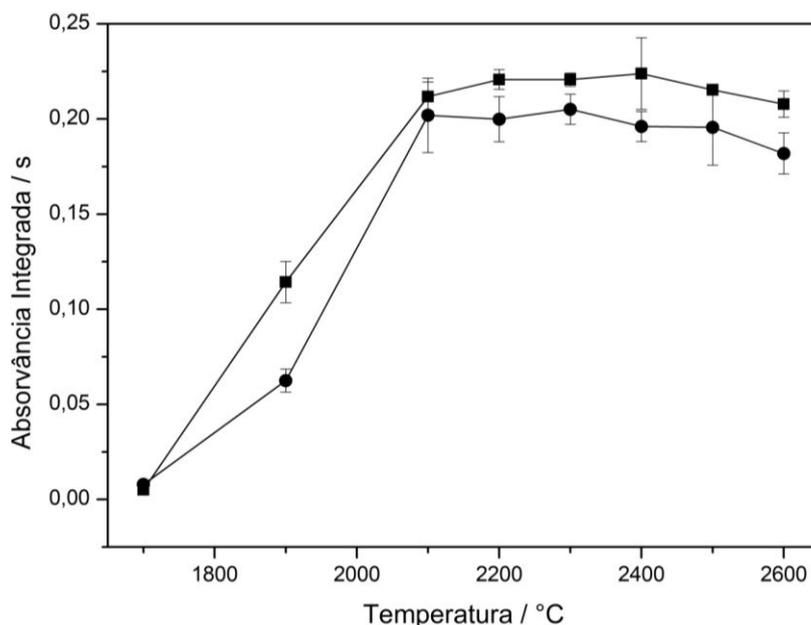


Figura 48. Curvas de vaporização para a molécula de CS: (■) para a amostra OTE1 (massa de amostra normalizada para 0,15 mg) e (●) para 1,0 µg S como padrão aquoso de L-cisteína, utilizando como modificador químico 30/18 µg de Pd/Mg_{prop.} T_{pir} = 800 °C. Barras de erro correspondem ao desvio padrão (n =3)

5.3.4 Parâmetros de mérito e avaliação de exatidão

Após a otimização do programa de aquecimento, a curva de calibração foi estabelecida usando soluções padrão aquosas de L-cisteína. Um branco e sete soluções de calibração foram utilizados na faixa de 25,0 e 250 mg L⁻¹ de S (0,25 - 2,5 µg). Os parâmetros de mérito do método estão resumidos na Tabela 29. A massa máxima de amostra (0,15 mg) introduzida no forno, foi considerada para calcular o LOD e LOQ em % (m/m). O LOD e o LOQ do métodos foram calculados para a massa máxima da amostra introduzida no forno de grafite, isto é, 0,150 mg (subprodutos sólidos).

Tabela 29. Parâmetros de mérito para o método de determinação de S via CS em óleos de xisto por HR-CS GF MAS.

Parâmetros	S via CS ($\lambda = 258,288 \text{ nm}$)
Regressão linear	$A_{\text{int}} = 0,1747m(\mu\text{g}) - 0,0030$
r	0,9988
Faixa linear / μg	0,06 – 2,5
LOD	17 ng / 0,012 ^a % m/m
LOQ	58 ng / 0,039 ^a % m/m
m_0 / ng	27

^a LOD e LOQ calculados para massa de amostra: 0,150 mg.

Outros estudos na literatura que utilizaram a mesma técnica foram mais sensíveis devido ao uso de linhas analíticas de maior intensidade de absorção, o que dificulta a comparação com o método atual. Entretanto, o LOD e o LOQ obtidos são inferiores aos limites máximos estabelecidos pela Portaria Nº 3, de 27 de janeiro de 2016 (ANP)¹⁰.

A exatidão do método proposto foi avaliada usando o óleo lubrificante CRM NIST 1084a, com um valor informativo de enxofre de 0,170 % (m/m), e também a amostra OTE2, com teor de enxofre de $1,02 \pm 0,04$ % (m/m), determinado pelo método padrão ASTM D4294:2012. A Tabela XXVIII apresenta o teor de enxofre na amostra de CRM e OTE2 não diluído (sem tratamento prévio) e os resultados obtidos foram de aproximadamente 80 % dos valores de referência, com o RSD em torno de 17 %. Vale ressaltar que foi observado que o sinal analítico variou de acordo com a posição em que a amostra foi colocada na superfície da plataforma, durante o procedimento de pesagem. Como uma quantidade muito pequena de amostra foi colocada no fundo da plataforma, possivelmente, ela não interagiu com todo o modificador.

Diante desta constatação, avaliou-se o efeito da diluição das amostras com propan-1-ol, visando a formação de um filme fino (de amostra) sobre toda a superfície da plataforma, aumentando a interação entre Pd e S, conseqüentemente, melhorando a estabilidade térmica do analito e a precisão das medições. O teor de enxofre obtido para amostras de OTE2 diluídas por um fator de 1:10, 1:20 e 1:50 (m/m), e para o CRM NIST 1084a diluídas por um fator de 1:10 (m/m), também são mostrados na Tabela 30. Como a concentração de S no CRM NIST 1084a é muito baixa, diluições de 1:20 e 1:50

(m/m) não foram realizadas. O propan-1-ol foi escolhido como solvente pois o modificador químico é preparado nele e as amostras investigadas são miscíveis neste solvente.

Tabela 30. Avaliação do efeito de diluição das amostras OTE2 e NIST 1084a na determinação de S por HR-CS GF MAS. (Média \pm SD, n = 5).

Amostras	Valor informativo/ % m/m	Fator de diluição	Encontrado/ % m/m	t_{calc}
NIST 1084a	0,170	Sem diluição	0,14 \pm 0,01	9,0
		1:10	0,18 \pm 0,01	1,7
OTE2	1,02 \pm 0,04 ^a	Sem diluição	0,81 \pm 0,14	7,7
		1:10	1,0 \pm 0,1	0,9
		1:20	1,1 \pm 0,1	1,5
		1:50	1,0 \pm 0,1	1,0

$t_{\text{crit}} = 2,8$; ^aMétodo padrão (ASTM D4294) (Média \pm SD, n = 3)

O teste *t-Student* foi utilizado para comparar o teor de enxofre obtido pelo método desenvolvido com o valor de referência (CRM NIST 1084a) e o obtido pelo método padrão (ASTM D4294). Os valores obtidos para as amostras diluídas estão de acordo com os valores informativos para um nível de confiança de 95 % ($t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$). Além disso, a precisão das medições melhorou, quando as amostras foram diluídas, com RSD diminuindo para 10 %. O fator de diluição de 1:10 (m/m) foi adequado para todas as amostras analisadas e foi aplicado como um pré-tratamento de amostra, antes da determinação de S neste trabalho. Vale ressaltar que, se as amostras tivessem maior teor de S, fatores de diluição de 1:20 e 1:50, ambos m/m, poderiam ser usados. Fator de diluição mais elevado já foi empregado por outros autores^{90,93}.

5.3.5. Aplicação do método

O método proposto foi aplicado à análise de três amostras de óleo de xisto (Tabela 31). O teor de S encontrado variou de 1,0 a 1,3% (m/m). Conforme o regulamento da ANP¹⁰, as amostras de óleo de xisto investigadas podem ser uma alternativa para os óleos combustíveis do tipo A do petróleo, uma vez que o teor de enxofre é inferior a 2% (m/m). Os teores de S encontrados neste estudo são inferiores aos valores relatados na literatura para os óleos de xisto bruto obtidos por pirólise de xisto betuminoso de outros depósitos em todo o mundo. Dos quais podemos citar: óleos obtidos do Depósito de Kotsebinskoe (Rússia); Depósito de *Green River* (EUA) e Depósito de El-Lajjun (Jordânia), com concentrações de enxofre entre 2 - 6% (m/m)¹²⁵, 2,25 - 2,8% (m/m)¹²⁶ e 2,4 - 3,1% (m/m)¹²⁷, respectivamente.

Tabela 31. Teor de S encontrado nas amostras de óleos de xisto brasileiro, usando HR-CS GF MAS. (Média ± SD, n = 5).

Amostras	Teores de S / % m/m
OTE1	1,3 ± 0,1
OTE2	1,0 ± 0,1
OTL	1,2 ± 0,1

6. Considerações Finais

Os métodos apresentados neste trabalho para a determinação de metais e metalóides em subprodutos do xisto são muito atraentes como alternativa aos métodos recomendados pelo MAPA, uma vez que resultados precisos, exatos e rápidos podem ser obtidos com massas pequenas de amostra, analisadas com mínima preparação, e fazendo uso de calibração com soluções padrão aquosas. Algumas peculiaridades devem ser destacadas: na determinação do Ni nos subprodutos sólidos do xisto, foi necessário reduzir o tamanho das partículas de amostras até 45 μm para garantir sua micro-homogeneidade; na determinação simultânea de Ni e Fe em água de xisto, foi necessário usar uma massa menor da amostra AX3 para evitar efeitos de matriz, que afetaram a correção eficaz de fundos estruturados atribuídos às moléculas de SiS e SiO.

Considerando o caráter ambiental deste trabalho, ressalta-se que apesar da quantidade de Pb, Cr e Ni encontradas nas amostras analisadas estarem em conformidade com a legislação brasileira, a aplicação destes resíduos na agricultura deve ser acompanhada de um monitoramento adequado, pois estes elementos são potencialmente tóxicos e podem acumular-se nos solos e nas plantas. Ressalta-se, que a quantidade de As encontrada nas amostras investigadas estava acima do valor permitido para insumos agrícolas. No entanto, para o uso seguro dos subprodutos do xisto betuminoso, como matéria-prima na produção de fertilizantes, uma avaliação também deve ser feita com os insumos agrícolas finais, bem como um estudo da disponibilidade dos elementos para o solo.

O método desenvolvido para a determinação de S em óleos combustíveis industriais do xisto garante resultados precisos e exatos e pode ser uma alternativa viável aos métodos recomendados pela ANP, com a vantagem da possibilidade do uso de calibração com soluções padrão aquosas. O uso do modificador Mg/Pd preparado em propan-1-ol mostrou-se mais eficiente do que o comumente utilizado, preparado em meio aquoso, pois o solvente propano-1-ol favoreceu a interação do modificador com a amostra, garantindo que o paládio interagisse mais efetivamente com o enxofre.

7. Referências Bibliográficas

1. Hongjun, W.; Feng, M.A.; Xiaoguang, T.; Zuodong, L.; Xinshun, Z.; Zhenzhen, W.; Denghua, L.; Bo, W.; Yinfu, X.; Liuyan, Y. Assessment of global unconventional oil and gas resources. *Petrol. Explor. Develop.*, **2016**, 43, 925.
2. IEA – International Energy Agency. World Energy Outlook. IEA: France, **2018**, 690 p.
3. WEC - World Energy Council. World Energy Resources. WEC: London, **2016**, 1028 p.
4. Ribas, L.; Neto, J.M.R.; França, A.B.; Porto Alegre, H.K. The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process. *J. Pet. Sci. Eng.* **2017**, 152, 156.
5. Caineng, Z.; Guosheng, Z.; Zhi, Y.; Shizhen, T.; Lianhua, H.; Rukai, Z.; Xuanjun, Y.; Qiquan, R.; Denghua, L.; Zhiping, W. Concepts, characteristics, potential and technology of unconventional hydrocarbons: On unconventional petroleum geology. *Petrol. Explor. Develop.*, **2013**, 40, 413.
6. Nicolini J.; Pereira, B.F.; Pillon, C.N.; Machado, V.G.; Lopes, W.A.; de Andrade, J.B.; Mangrich, A.S. Characterization of Brazilian oil shale by products planned for use as soil conditioners for food and agro-energy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, 90, 112.
7. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. ANP: Rio de Janeiro, **2018**, 265p.
8. Almeida, H. Combustíveis: Cresce o consumo de óleo de xisto no Brasil. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/combustiveis-cresce-o-consumo-oleo-de-xisto-brasil/>. Acesso em 05.02.19.
9. Boniek, D.; Figueiredo, D.; dos Santos, A.F.B.; Stoianoff, M.A.R. Bidesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology. *Clean. Technol. Envir.*, **2015**, 17, 29.
10. Portaria Nº 3, de 27 de janeiro de 2016. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=315822>, 2016. Acesso em 08.01.2019.

11. Directive (EU) 2016/802 of the European Parliament and of the Council of 11 May 2016 relating to a reduction in the sulphur content of certain liquid fuels (codification) <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016L0802&rid=5>, 2016. Acesso em 20.03.19.
12. Vasconcelos, A.C.F.; Chaves, L.H.G. In Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil; Stachiw, R. (Ed.); CRV: Curitiba, **2014**, p. 121.
13. Chaves, L.H.G.; Vasconcelos, A.C.F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, **2006**, 10, 84.
14. Li, N.; Kang, Y.; Pan, W.; Zeng, L.; Zhang, Q.; Luo, J.; Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Sci. Total Environ.* **2015**, 521–522, 144.
15. Adamson, J.; Irha, N.; Adamson, K.; Steinnes, E.; Kirso, U. Effect of oil shale ash application on leaching behavior of arable soils: An experimental study. *Oil Shale*, **2010**, 27, 250.
16. Irha, N.; Reinik, J.; Steinnes, E.; Urb, G.; Kirso, U.; Jefimova, J. Leachability of trace elements from the aged and fresh spent shale deposit – a field study. *Oil Shale*, **2013**, 30, 456.
17. Instrução Normativa nº 7, de 12 de abril de 2016, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: https://www.lex.com.br/legis_27129277_INSTRUCAO_NORMATIVA_N_7_DE_12_DE_ABRIL_DE_2016.aspx. Acesso em 14.02.2019.
18. Resano M.; Aramendía M.; Belarra M.A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29, 2229.
19. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Aramendia, M.; Belarra, M.A.. Quo Vadis high-resolution continuum source atomic/molecular absorption spectrometry? *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 59.
20. Welz, B.; Lepri, F.G.; Araujo, R. G.O.; Ferreira, S.L.C.; Huang, M.D.; Okrus, M.; Becker-Ross, H. Determination of phosphorus, sulfur and the

halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - A review. *Anal. Chim. Acta.*, **2009**, 647, 137.

21. Chen, Y.; Zhu, Z.; Zhang, L. Control actions of sedimentary environments and sedimentation rates on lacustrine oil shale distribution, an example of the oil shale in the Upper Triassic Yanchang Formation, south eastern Ordos Basin (NW China). *Mar. Pet. Geol.*, **2019**, 102, 508.

22. Dyni J.R. Geology and resources of some world oil-shale deposits. *Oil Shale*, **2003**, 20, 193.

23. Pan, Z.; Feng, H.Y.; Smith, J.M. Rates of pyrolysis of Colorado Oil shale. *AIChE J.*, **1985**, 31, 721.

24. Külaots, I.; Goldfarb, J.L.; Suuberg, E.M. Characterization of Chinese, American and Estonian oil shale semi cokes and their sorptive potential. *Fuel*, **2010**, 89, 3300.

25. Banchmann, D.L.; In *Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*; Stachiw, R. (Edt.); CRV: Curitiba, **2014**, p 14.

26. Milani, E.J., França, A.B., Medeiros, R.A. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa de afloramentos, estado do Paraná. *Bol. Geociênc. Petrobras*, **2007**, 15, 135.

27. Jialin, Q.; Jianqiu, W. World oil shale retorting technologies. In International Conference on Oil Shale: Recent trends in oil shale. Amã, Jordânia: Nov, 7 - 9, **2006**.

28. Mangrich, A.S.; Nicolini, J.; Nicolini, K.P.; In *Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*; Stachiw, R. (Edt.); CRV: Curitiba, **2014**, p 31.

29. http://www.anp.gov.br/images/Consultas_publicas/Concluidas/2017/n_16/Petrobras%20-Xisto_Audiencia_ANP.pdf Acesso em 19.10.2019.

30. Fonseca, M.V.A. In *Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*; Stachiw, R. (Edt.); CRV: Curitiba, **2014**, p 135.

31. Stachiw, R.; Júnior, F.N. In *Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*; Stachiw, R. (Edt.); CRV: Curitiba, **2014**, p 162.

32. Pimentel, P.M. In *Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*; Stachiw, R. (Edt.); CRV: Curitiba, **2014**, p 177.

33. Neto, C.C. In *Xisto Pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*; Stachiw, R. (Edt.); CRV: Curitiba, **2014**, p 97.

34. Unidade de Industrialização do Xisto (SIX). Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/unidade-de-industrializacao-do-xisto-six.htm>. Acesso em 09.03.2019.
35. Projeto Xisto Agrícola completa 10 anos. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2320581/projeto-xisto-agricola-completa-dez-anos>. Acesso em 20.02.2019
36. Oliveira, H.R.; Mesko, M.F.; Vale, M.G.R.; Silveira, C.A.P.; Picoloto, R.C.; Becker, E.M. Development of methods for the determination of cadmium and thallium in oil shale by-products with graphite furnace atomic absorption spectrometry using direct analysis. *Microchem.J.* **2014**, 116, 55.
37. Li, N.; Kang, Y.; Pan, W.; Zeng, L.; Zhang, Q.; Luo, J.; Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Sci. Total Environ.* **2015**, 521–522, 144.
38. Agriculture Nutrient Management and Fertilizer, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Disponível em: <https://www.epa.gov/agriculture/agriculture-nutrient-management-and-fertilizer>. Acesso em 05.11.2018.
39. The "Heavy Metal Rule", Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO), Disponível em: <http://www.aapfco.org/rules.html>. Acesso em 05.11.2018
40. Regulation (EC) N° 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32003R2003>. Acesso em 02.11.18.
41. Instrução Normativa N° 39, de 08 de agosto de 2018, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-39-2018-fert-minerais-versao-publicada-dou-10-8-18.pdf>. Acesso em 14.02.2019.
42. Dale, L.S.; Fardy, J.J.. Trace Element Partitioning during the Retorting of Some Australian Oil Shales. *Environ.Sci. Technol.* **1984**, 18, 887.

43. Jingru B.; Qing W.; Shuyuan L.; Chunyu L.; Xiaohui G. Research on release of trace elements at Retorting of Huadian Oil Shale. *Oil Shale*, **2008**, 25, 17.
44. Sonibare O.O.; Jacob D.E.; Ward C.R.; Foley S.F. Mineral and trace element composition of the Lokpanta oil shales in the Lower Benue Trough, Nigeria. *Fuel*, **2011**, 90, 2843.
45. Blinova, I.; Bityukova, L.; Kasemets, K.; Ivask, A.; Käkinen, A.; Kurvet, I.; Bondarenko, O.; Kanarbik, L.; Sihtmäe, M.; Aruoja, V.; Schvede, H.; Kahru, A. Environmental hazard of oil shale combustion fly ash. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 229– 230, 192.
46. Reinik, J.; Irha, N.; Steinnes, E.; Urb, G.; Jefimova, J.; Piirisalu, E. Release of 22 elements from bottom and fly ash samples of oil shale fueled PF and CFB boilers by a two-cycle standard leaching test. *Fuel Process. Technol.* **2014**, 124, 147.
47. Goren O. Distribution and mineralogical residence of trace elements in the Israeli carbonate oil shales. *Fuel*. **2015**, 143, 118.
48. Ots, K.; Tilka M.; Agurajjuja, K.. The effect of oil shale ash and mixtures of wood ash and oil shale ash on the above- and belowground biomass formation of Silver birch and Scots pine seedlings on a cutaway peatland. *Ecol. Eng.*, **2017**, 108, 296.
49. Szymańska, M. M.; Rusek, P.; Borowik, K.; Rolewicz, M.; Bogusz, P. Gluzińska, J. Characterization of drilling waste from shale gas exploration in Central and Eastern Poland. *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2018**, 25, 35990.
50. Li, M.; Chen, J.; Wang, T.; Zhong, N.; Shi, S. Nitrogen isotope and trace element composition characteristics of the Lower Cambrian Niutitang Formation shale in the upper -middle Yangtze region, South China. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **2018**, 501, 1.
51. Messias, R.S.; Silveira, C.A.P.; Galli, V.; Pillon, C.N.; Rombaldib, C.V. Multimineral and Organic Composition of a Liquid By-Product from the Pyrobituminous Shale Pyrolysis Process and its Potential Use in Agriculture. *J. Plant Nutri.* **2015**, 38, 959.

52. dos Santos, J.V.; De Presbiteris, R.J.B.; dos Santos, V.C.G.; Grassi, M.T.; Messerschmidt, I.; Pereira, B.F.; Martinazzo, R.; Abate, G. Avaliação da liberação de elementos traço em solos tratados com xisto retornado. *Quim. Nova*, **2017**, 40, 496.
53. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils. 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>. Acesso em 28.10.2018.
54. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/201512/documents/3051a.pdf>. Acesso em 28.10.2018.
55. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 7000 A: Atomic Absorption Methods. 1992. Disponível em: <http://ctntes.arpa.piemonte.it/Raccolta%20Metodi%202003/pdf/Metodi%20EPA/7000a.pdf>. Acesso em 30.05.2019.
56. Instrução Normativa N° 24, de 20 de junho de 2007. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Métodos reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-24-de-20-06-2007-metodos-met-pesados-em-fert-corret-cond-solo-e-substratos.pdf>. Acesso em 20.02.2018.
57. Krug, F.J.; Rocha, F.R.P. Métodos de preparo de Amostras para análise elementar. EditSBQ: São Paulo, 2016.
58. Oliveira, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 174.
59. Vale M.G.R.; Oleszczuk, N.; dos Santos W.N.L; Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry — a critical review of the development between 1995 and 2005. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, 41, 377.

60. Akash, B.A. Jaber, J.O. Characterization of Shale Oil as Compared to Crude Oil and Some Refined Petroleum Products. *Energ Source*. **2003**, 25, 1171.
61. Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D 4294*, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy, **2016**.
62. Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D 2622*, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, **2016**.
63. ABNT, *NBR 15546*, Determinação de enxofre pelo método de alta temperatura com detecção por infravermelho, **2007**.
64. Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D-1552* Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by High Temperature Combustion and Infrared (IR) Detection or Thermal Conductivity Detection (TCD), **2017**.
65. Annual Book of ASTM Standards, *ASTM D 5453*, Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence, **2016**.
66. Ozbek, N.; Baysal, A. Determination of sulfur by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry: Review of studies over the last 10 years. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2017**, 88, 62.
67. C. Ranzan, L. Ranzan, L.F. Trierweiler, J.O. Trierweiler, Sulfur determination in diesel using 2D Fluorescence Spectroscopy and linear models, *IFAC-PapersOnLine*, **2015**, 48, 415.
68. Murillo, M.; Carrion, N.; Chirinos, J. Determination of sulfur in crude oils and related materials with a Parr bomb digestion method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, 8, 493.
69. Nunes, T. S.; Muller, C.C.; Balestrin, P.; Muller, A.L.H.; Mesko, M. F.; Mello, P. A.; Muller E. I. Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation. *Anal. Methods*, **2015**, 7, 2129.
70. Hua,R.; Li, Y.; Liu, W.; Zheng, J.; Wei, H.; Wang, J.; Lu, X.; Kong, H.; Xu, G.. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by

comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1019,101.

71. Amais, R.S.; Long, S. E.; Nóbrega, J.A.; Christopher, S. J. Determination of trace sulfur in biodiesel and diesel standard reference materials by isotope dilution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, **2014**, 806, 91.

72. de Andrade, R.M.; de Gois, J.S.; Toaldo, I.M.; Batista, D.B.; Luna, A.S.; Borges, D.L.G. Determination of Trace Elements in Meat Samples via High-Resolution Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Food Anal. Methods*, **2017**, 10, 1209.

73. Kurfürst, U. Potential relevance of imprecise data from solid sample analysis with graphite furnace AAS. *Fresenius' J. Anal.Chem.*, **1993**, 346, 556.

74. Kurfürst, U. Solid sample analysis: direct and slurry sampling using GFAAS and ETV-ICP. Ed Springer: Berlin, **1998**.

75. International Organization for Standardization. ISO 11095:1996. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/1060.html>. Acesso em 21.03.18.

76. Belarra, M.A.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2002**, 21, 828.

77. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry. 1st ed. Wiley – VCH: Weinheim, 2005.

78. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M.G.R. High resolution continuum-source atomic absorption spectrometry — what can we expect? *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 220.

79. Resano, M.; Rello, L.; Flórez, M.; Belarra, M.A. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2011**, 66, 321.

80. Borges, D.L.G.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica*, **2005**,18, 58.

81. Castilho, I.N.B; Pereira, E.R.; Welz, B.; Shaltout, A.A.; Carasek, E.; Martens, I.B.G. Determination of selenium in soil samples using high-resolution

continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Anal. Methods*, 6, **2014**, 2870.

82. Souza, S.O.; François, L.L.; Borges, A.R.; Vale, M.G.R.; Araujo, R.G.O.. Determination of copper and mercury in phosphate fertilizers employing direct solid sampling analysis and high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2015**, 114, 58.

83. Boschetti, W.;L.M.G.; Dullius, M.; Zmozinski, A. V.; Becker, E. M.; Vale, M. G.; de Andrade, J. B. Determination of silicon in plant materials using direct solid sample analysis with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, **2016**,124, 380.

84. Fick, S.S.; Nakadi, F.V.; Fujiwara, F.; Smichowski, P.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; de Andrade, J.B.; Investigation of spectral interference in the determination of Pb in road dust using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, 33, 593.

85. Butcher, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 804, 1.

86. Heitmann, U.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Huang, M. D.; Okruss, M. Determination of non-metals via molecular absorption using high resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 1314.

87. Vieira, A. A.; Pereira, E. R.; Carasek, E.; Welz, B. The use of Ca + Pd + Zr as modifiers in the determination of sulfur by HR-CS GF MAS with solid sampling, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 498.

88. Resano, M.;Flórez, M.R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27, 401.

89. Huang, M.D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Abad, C.; Okrus, M. Investigation of high-resolution absorption spectra of diatomic sulfides of group 14 elements in graphite furnace and the comparison of their performance for sulfur determination. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2017**, 135, 15.

90. Kowalewska, Z. Feasibility of high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame and furnace for sulphur determination in petroleum products. *Spectrochim. Acta, Part B*. **2011**, 66, 546.
91. Camera, A.S.; Arcênio, P.P.; Filho, W.O.P.; Maranhão, T.A.; de Oliveira, F.J.S.; Frescura, V.L.A. Method development and validation for sulfur determination via CS molecule in petroleum green coke by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Microchem. J.*, **2017**, 134, 301.
92. Mior, R.; Morés, S. Welz, B.; Carasek, E.; de Andrade, J.B. Determination of sulfur in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the CS molecule in a graphite furnace, *Talanta*, **2013**, 106, 368.
93. Huber, C.S.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; de Andrade, J.B.; Dessuy, M.B. Investigation of chemical modifiers for sulfur determination in diesel fuel samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using direct analysis. *Spectrochim. Acta Part B*, **2015**, 108, 68.
94. Nakadi, F.V.; Soares, A.L.C.; Veiga, M.A.M.S. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier. *J. Anal. At.Spectrom.*, **2014**, 29, 1871.
95. Vale, M.G.R.; Silva, M.M.; Welz, B.; Lima, E.C. Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2001**, 56: 1859.
96. Valdivia, A.C.; Alonso, A.V.; Guerrero, M.M.L.; Rodriguez, J.G.; Pavón, J.M.C.; de Torres, A. G. Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2018**, 179, 1.
97. Welz, B.; Sperling, M.; Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed. Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
98. Zmozinski, A.V.; Pretto, T.; Borges, A.R.; Duarte, A.T.; Vale, M.G.R. Determination of Pb and Cr in sunscreen samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct analysis. *Microchem. J.* **2016**, 128, 89.

99. Barrera, E.G.; Bazanella, D.; Castro, P.W.; Boschetti, W.; Vale, M.G.R.; Dessuy, M.B. Alternative method for chromium determination in pharmaceutical drugs by HR-CS GF AAS and direct analysis of solid samples. *Microchem. J* **2017**, *132*, 365.
100. Schneider, M.; Pereira, E.R.; de Quadros, D.P.C.; Welz, B.; Carasek, E.; de Andrade, J.B.; Menoyo, J.C.M.; Feldmann, J.. Investigation of chemical modifiers for the determination of cadmium and chromium in fish oil and lipid matrices using HR-CS GF AAS and a simple 'dilute-and-shoot' approach. *Microchem. J.*, **2017**, *133*, 175.
101. Pearse, R.W.B.; Gaydon, A.G. The identification of molecular spectra. 4th ed. Chapman and Hall: London, **1976**.
102. Borges, A.R.; Becker, E.M.; Dessuy, M.B.; Vale, M.G.R.; Ferreira, S.L.C.; Welz, B. Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizer and limestone using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry sampling. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2013**, *92*, 1.
103. Duarte, A. T.; Borges, A. R.; Zmozinski, A. V.; Dessuy, M. B.; Welz, B.; de Andrade, J. B.; Vale, M.G.R. Determination of lead in biomass and products of the pyrolysis process by direct solid or liquid sample analysis using HR-CS GF AAS. *Talanta*, **2016**, *146*, 166.
104. Paixão, L. B.; Brandão, G.C.; Araujo, R.G.O.; Korn, M.G.A. Assessment of cadmium and lead in commercial coconut water and industrialized coconut milk employing HR-CS GF AAS. *Food Chem.*, **2019**, *30*, 259.
105. Brandão, G.P.; de Campos, R. C.; de Castro, E. V. R.; de Jesus, H. C. Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 2249.
106. Kowalewska, Z. Direct determination of nickel in xylene solutions of raw material for catalytic cracking with application of graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods*, **2013**, *5*, 192.
107. Boschetti, W.; Borges, A. R.; Duarte, A.T.; Dessuy, M. B.; Vale, M.G.R.; de Andrade, J.B.; Welz, B. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. *Anal. Methods*, **2014**, *6*, 4247
108. Soares, B.M.; Santos, R. F.; Bolzan, R. C.; Muller, E. I.; Primel, E. G.; Duarte, F. A. Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by

solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2016**, 160, 454.

109. Cod, M.K.; Stanis, E. Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for simultaneous determination of indium and nickel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments. *Anal. Methods*, **2018**, 10, 2681.

110. Kaiser, M.L.; Koirtjohann, S.R.; Hinderberger, E.J.; Taylor, H.E. Reduction of matrix interferences in furnace atomic absorption with the L'vov Platform. *Spectrochim. Acta, Part B*, **1981**, 368, 773.

111. Mierzwa, J.; Sun, Y. C.; Yang, M.H.. Determination of Co and Ni in soils and river sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 355, 277.

112. Nieto, B.G.; Gismera, M.J.; Sevilla, M.T.; Jesús, Procopio, R. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2013**, 116, 860.

113. Pozzatti, M.; Nakadi, F.V.; Vale, M.G.R.; Welz, B.. Simultaneous determination of nickel and iron in vegetables of *Solanaceae* family using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Microchem. J.*, **2017**, 133, 162.

114. Barros, A.I.; de Babos, D.V.; Ferreira, E. C.; Neto, J. A.G.. Effect of different precursors on generation of reference spectra for structural molecular background correction by solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Determination of antimony in cosmetics. *Talanta*, **2016**, 161, 547.

115. Soares, B.M.; Santos, R.F.; Bolzan, R.C.; Muller, E.I.; Primel, E.G.; Duarte, F.D.. Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2016**, 160, 454.

116. Schneider, M.; Cadorim, H.R.; Welz, B.; Carasek, E.; Feldmann, J. Determination of arsenic in agricultural soil samples using High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Talanta*, **2018**, 188, 722.

117. Brandão, G. P.; de Campos, R.C.; Luna, A.S.; de Castro, V.R.E.; de Jesus, H. C. Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. *Anal.Bioanal. Chem.*, **2006**, 385, 1562.
118. de Jesus, A.; Zmozinski, A.V.; Damin, I.C.F.; Silva M.M.; Vale, M.G.R. Determination of arsenic and cadmium in crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim.Acta, Part B*, **2012**, 71-72, 86.
119. Zmozinski, A.V.; Llorente-Mirandes, T., Damin, I.C.F.; López-Sánchez, J.F., Vale, M.G.R.; Welz, B.; Silva, M.M. 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*, **2015**, 134, 224.
120. Sardans, J.; Montes, F.; Peñuelas, J. Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry to Determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in Soils and Sediments: A Review and Perspectives. *Soil Sediment Contam.*, **2011**, 20,447.
121. Pereira, E.R.; de Almeida, T.S.; Borges, D.L.G.; Carasek, E.; Welz, B.; Feldmann, J.; Menoyo, J.C. Investigation of chemical modifiers for the direct determination of arsenic in fish oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2016**, 150, 142.
122. Volynsky, A.B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim.Acta, Part B*, **2004**, 59, 1799.
123. Sonntag, T. M.; Rossbach, M. Micro-homogeneity of candidate reference materials characterized by particle size and homogeneity factor determination. *Analyst*, **1997**, 122, 27.
124. Tian, Y.; Li, M.; Lai, D.; Chen, Z.; Gao, S.; Xu, G. Characteristics of oil shale pyrolysis in a two stage fluidized bed. *Chin. J. Chem. Eng.* **2017**, 26, 407.
125. Romadenkina, S.B.; Sverchkova, A.A.; Zemlyakova, A.Y.; Lobankova, E.V. Catalytic Refinement of Crude Shale Oil from the Oil Shale of the Kotsebinskoe Deposit. *Solid Fuel Chem+*. **2018**, 52, 252.
126. Mittal, S.; Garga, M.; Sande, P.C. Characterization and comparison of shale oil and crude oil, Conference Paper. In.: 6th World Petro Coal Congress-2016. 15 April to 30 April, **2016**.

127. Al-Harashseh, A.; Al-Otoom, A.Y.; Shawabkeh, R.A. Sulfur distribution in the oil fractions obtained by thermal cracking of Jordanian El-Lajjun oil Shale, *Energy*, **2005**, 30, 2784.