Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Thaiane Nolasco da Silva

Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos-traço em tintas anti-incrustantes por ICP OES e LA-ICP-MS

Rio de Janeiro

2020

Thaiane Nolasco da Silva

Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos-traço em tintas anti-incrustantes por ICP OES e LA-ICP-MS

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Bioprocessos e Tecnologia ambiental.

Orientadores: Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois
Prof. Dr. Aderval Severino Luna
Prof. Dr. Marcos Antônio dos Santos Fernandez

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S586 Silva, Thaiane Nolasco da
Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos-traço em tintas anti-incrustantes por ICP OES e LA-ICP-MS. – 2020.
107 f.

Orientador: Jefferson Santos de Gois
Aderval Severino Luna
Marcos Antônio dos Santos Fernandez
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Tinta anti-incrustante – Teses. 2. Toxicologia ambiental. – Teses. 3. Espectometria – Teses. 4. Transporte marítimo. – Teses. I. Gois, Jefferson Santos de. II. Luna, Aderval Severino. III. Fernandez, Marcos Antônio dos Santos. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 667.6::656.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Thaiane Nolasco da Silva
Assinatura

03/08/2021
Data

Thaiane Nolasco da Silva

Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos-traço em tintas anti-incrustantes por ICP OES e LA-ICP-MS

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Bioprocessos e Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 22 de julho de 2020.

Banca Examinadora:

PRESIDENTE DA BANCA: (incluir arquivos das assinaturas digitais de todos os membros da banca e salvar o arquivo em pdf, encaminhando por email à Coordenação do Programa)

Dr. Jefferson Santos de Gois - PPGEQ/UERJ

MEMBROS DA BANCA:

Dr. Aderval Severino Luna - PPGEQ/UERJ

Dr. Marcos A. dos Santos Fernandez - PPGMA/UERJ

Dr. Ricardo Ertha Santelli - PPGQu/UFRJ

Dr. Vinicius Layter Xavier - IME/UERJ

Dr. Antônio Carlos Augusto da Costa- PPGEQ/UERJ

Rio de Janeiro
2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por nunca soltar a minha mão e me guiar em todos os momentos.

Aos meus pais Waldemar e Vera Lucia e minha irmã Juliana Louise, que sempre me apoiaram e respeitaram minhas escolhas e nunca mediram esforços para me ensinar o caminho do bem. Sem vocês, eu não chegaria até aqui. Muito obrigada por tudo! É um privilégio poder contar com vocês em todos os momentos.

Ao meu amor, Wallace Betencurte, por ter sempre acreditado em mim.

Ao meu grande amigo da vida inteira, Evaldo Junior, por sempre ser meu conselheiro e estar sempre à disposição.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Jefferson S. De Gois, Professor Dr. Aderval S. Luna e Professor Dr. Marcos A. Fernandez agradeço a oportunidade de realizar esse trabalho e à confiança e paciência, além de toda ajuda durante a realização desta pesquisa.

Aos amigos e profissionais do Laboratório LEAMS por sempre me ensinarem e ajudarem quando precisei.

Agradeço também ao Professor Dr. Ricardo E. Santelli e ao Bernardo F. Braz do Departamento de Química Analítica da UFRJ, pela paciência e disponibilidade.

Obrigada a todos!

“...Se você quiser alguém em quem confiar
Confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança…”

Renato Russo

RESUMO

Silva, T. N. *Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos-traço em tintas anti-incrustantes por ICP OES e LA-ICP-MS.* 2020. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

As tintas anti-incrustantes à base de Cu, Pb e Sn são utilizadas nos cascos das embarcações para evitar a incrustação de organismos marinhos. Dessa forma, por esse tipo de tinta ser prejudicial ao meio ambiente, é de extrema importância a determinação desses metais a nível traço, com o uso de técnicas suficientemente sensíveis, como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a ablação a laser acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), com submissão das amostras a um tratamento adequado para posterior análise. Portanto, neste trabalho, foram desenvolvidos métodos para determinação de elementos-traço em tintas anti-incrustantes, utilizando-se das técnicas de LA-ICP-MS e ICP OES. Os níveis dos fatores: massa de amostra e soluções de HNO_3, HF e HCl foram otimizados utilizando o planejamento composto central (CCD) de 2 e 3 variáveis. Como comparativo, foi utilizado o método de digestão ácida com auxílio de uma mufla e posterior dissolução em chapa de aquecimento, utilizando soluções de HF e HNO_3. No método de LA-ICP-MS, primeiramente, foi pintada uma placa com a tinta enriquecida com as soluções padrão de Cu, Pb e Sn. Essa placa foi utilizada para a otimização dos níveis dos fatores: potencial de radiofrequência (W), vazão de gás carreador, He (mL min^{-1}), e a distância entre a tocha e o cone de amostragem (mm), usando o CCD. Para a avaliação dessas concentrações entre os métodos foi realizada a análise não-paramétrica de dados longitudinais (pacote "nparLD"), através da estimativa do efeito relativo de tratamento (RTE), dos testes WTS (Wald Test Statistics), Hotelling T^2 e análise da variância (ANOVA). Para o estudo do RTE, não apresentaram um efeito com significância estatística (RTE < 0,5) ao ser comparado ao método que utiliza a mufla, o método de LA-ICP-MS, para o Sn, e o método da digestão assistida por micro-ondas usando HNO_3 + HF, para o Cu. Entretanto, para o Pb, nenhum dos métodos apresentou efeito com significância estatística, exceto o LA-ICP-MS. De modo geral, os métodos possuem uma diferença estatística significante (p-valor < 0,05) usando os testes WTS e Hotelling T^2 assim como para ANOVA. No entanto, mesmo com todas as misturas de ácidos possibilitando eficiente extração dos analitos, foi obtido destaque para HF + HNO_3, principalmente por garantir a dissolução da sílica presente em amostras de tintas.

Palavras-chave: Tinta anti-incrustante. ICP OES. LA -ICP-MS.

ABSTRACT

Silva, T. N. *Development of analytical methods for the determination of trace elements in antifouling paints by ICP OES and LA-ICP-MS*. 2020. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

The antifouling paints containing Cu, Pb, and Sn are used on the watercraft hulls to avoid the marine organisms fouling. Thus, because this type of paint is harmful to the environment, it is extremely important the determination of the metals at trace level with the use of sufficiently sensitive techniques, such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), with the submission of samples to appropriate treatment for further analysis. Therefore, in this work, methods were developed to determine trace elements in antifouling paints by LA-ICP-MS and ICP OES. The factors: sample mass and solutions of HNO_3, HF, and HCl were optimized using the central composite design (CCD) of two and three factors. As a comparison, was used a dry method with the support of the muffle and subsequent dissolution in a heating plate, using solutions of HF and HNO_3. In the method optimization by LA-ICP-MS, firstly, plate was painted with enriched paint with the standard solutions of Cu, Pb, and Sn. This plate was used for the optimization of the factors by CCD with three factors, such as radiofrequency power (W), carrier gas flow He (mL min^{-1}), and sampling depth (mm). For the evaluation of the concentrations between the methods, non-parametric analysis of longitudinal data was performed, with the aid of the "nparLD" package, through the estimate of the relative treatment effect (RTE), as well as the WTS (Wald Test Statistics) and Hotelling T^2 tests, and analysis of variance (ANOVA). Relative of the study of RTE, the determination of Sn, did not show an effect with statistical significance (RTE < 0,5) between LA-ICP-MS and dry method. For the determination of Cu, the method microwave-assisted digestion using the acid mixture of HNO_3+ HF has no significant effect compared to that of the dry method. On the other hand, for the determination of Pb, none of the methods showed an effect with statistical significance, except LA-ICP-MS. In general, the methods had a statistically significant difference (p-value < 0.05) using WTS and Hotelling T^2 tests as well as ANOVA. However, even with all the mixtures of acids allowing efficient extraction of the analytes, the one that stood out was that used HF + HNO_3, mainly for ensure the dissolution of Silica present in paints.

Keywords: Antifouling Paints. ICP OES. LA-ICP-MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema ilustrativo da ablação de um material pelo feixe de laser. 23
Figura 2 - Gráficos de contorno do preparo de amostras de tintas anti-incrustantes através da digestão assistida por micro-ondas com solução de HNO_3 para Cu, Sn e Pb. 43
Figura 3 - Aspecto dos digeridos obtidos através da digestão assistida por micro-ondas de tintas anti-incrustantes com solução de HNO_3. 44
Figura 4 - Gráficos de contorno do preparo de amostras de tintas anti-incrustantes através da digestão assistida por micro-ondas com soluções de HCl e HNO_3 para cada analito. 53
Figura 5 - Aspecto dos digeridos obtidos através da digestão assistida por micro-ondas de tintas anti-incrustantes com soluções de HCl e HNO_3. 54
Figura 6 - Gráficos de contorno do preparo de amostras de tintas anti-incrustantes através da digestão assistida por micro-ondas com HF e HNO_3 para cada analito. 63
Figura 7 - Aspecto dos digeridos obtidos através da digestão assistida por micro-ondas de tintas anti-incrustantes com HF e HNO_3. 64
Figura 8 - Gráficos de contorno referentes ao comportamento dos parâmetros instrumentais otimizados referente ao método de LA-ICP-MS para Cu. 73
Figura 9- Gráficos de contorno referentes ao comportamento dos parâmetros instrumentais otimizados referente ao método de LA-ICP-MS para Sn. 73
Figura 10- Gráficos de contorno referentes ao comportamento dos parâmetros instrumentais otimizados referente ao método de LA-ICP-MS para Pb. 74

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu. 39
Gráfico 2 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn. 40
Gráfico 3 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb. 41
Gráfico 4 -Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu. 49
Gráfico 5 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn. 50
Gráfico 6 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb. 51
Gráfico 7 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu. 59
Gráfico 8 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn. 60
Gráfico 9 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb. 61
Gráfico 10 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu. 69
Gráfico 11 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn. 70
Gráfico 12 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb. 71
Gráfico 13 - Gráfico de caixa para a comparação entre a digestão ácida que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-IC-PMS na determinação de Cu. 77
Gráfico 14 - Gráfico de caixa para a comparação entre a digestão ácida que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS na a

determinação de Sn. 78
Gráfico 15 - Gráfico de caixa para a comparação entre a digestão ácida que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS na a determinação de Pb. 78
Gráfico 16 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1. 82
Gráfico 17 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1. 83
Gráfico 18 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1. 83
Gráfico 19 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1. 87
Gráfico 20 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1. 87
Gráfico 21 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1. 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP OES. 30
Tabela 2 - Parâmetros instrumentais usados nas determinações por LA-ICP-MS 31
Tabela 3 - Etapas do programa do forno de micro-ondas para os métodos de preparo de amostra. 33
Tabela 4– Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 2 fatores para o preparo de amostra com solução de HNO_3. 36
Tabela 5- Sumário do modelo completo para cada analito submetido ao preparo de amostra com solução de HNO3. Usando-se a codificação A≡ HNO_3 (mL) ; B ≡ Massa de amostra (g). 37
Tabela 6– Equação do modelo ajustado para cada analito submetido ao preparo de amostra com solução de HNO3. Usando-se a codificação x_1 ≡ HNO_3 (mL) ; x_2 ≡ Massa de amostra (g). 38
Tabela 7- Respostas do teste Shapiro-Wilk para cada analito referente ao preparo de amostra com solução de HNO_3, onde w indica o valor obtido para a estatística. 42
Tabela 8- Valores das condições ótimas do preparo de amostra com solução de HNO_3. 44
Tabela 9- Critérios de classificação para desejabildiade (di). 45
Tabela 10- Respostas da função de desejabildiade para cada analito referente à otimização do método de preparo de amostra com solução de HNO_3. 45
Tabela 11-Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3. 46
Tabela 12– Sumário do modelo completo para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HCl e HNO3. Usando-se a codificação A ≡ HNO_3 (mL); B ≡ HCl (mL); C ≡ Massa de amostra(g). 47
Tabela 13– Equação do modelo ajustado para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HCl e HNO3. Usando-se a codificação x_1 ≡ HNO_3 (mL); x_2 ≡ HCl (mL); x_3 ≡ Massa de amostra (g). 48
Tabela 14- Respostas do teste Shapiro-Wilk para cada analito referente ao preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3, onde w indica o valor obtido para a estatística. 52
Tabela 15- Valores das condições ótimas do preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3. 54
Tabela 16- Respostas da função de desejabildiade para cada analito referente à otimização do método de preparo de amostra com HCl e HNO_3. 55

Tabela 17– Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HNO_3 e HF. 56
Tabela 18– Sumário do modelo completo para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HF e HNO3. Usando-se a codificação A ≡ HNO_3 (mL); B ≡ HF (mL); C ≡ Massa de amostra (g). 57
Tabela 19- Equação do modelo ajustado para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HF e HNO3. Usando-se a codificação x_1 ≡ HNO_3 (mL); x_2 ≡ HF (mL); x_3 ≡ Massa de amostra (g). 58
Tabela 20- Respostas do teste Shapiro-Wilk para cada analito referente ao preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3, onde w indica o valor obtido para a estatística..... 62
Tabela 21- Valores das condições ótimas do preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3. 64
Tabela 22- Respostas da função de desejabildiade, para cada analito, referente à otimização do método de preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3. 65
Tabela 23– Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 variáveis para o método de LA-ICP-MS. 66
Tabela 24– Sumário do modelo completo para cada analito referente à otimização do método de LA-ICP-MS. Usando-se a codificação A ≡ Distância da tocha(mm); B ≡ Potencial de Radiofrequência (W); C ≡ Vazão do gás carreador, He (mL min^{-1}). 67
Tabela 25 - Equação do modelo ajustado para cada analito referente à otimização do método de LA-ICP-MS. Usando-se a codificação x_1≡ Distância da tocha; x_2≡ Potencial de Radiofrequência (W); x_3≡ Vazão do gás carreador, He (mL min^{-1})..... 68
Tabela 26 - Resultados do teste Shapiro Wilk para cada analito referente à otimização do método de LA-ICP-MS, onde w indica o valor obtido para a estatística. 72
Tabela 27- Resultados das condições ótimas referente ao método de LA-ICP-MS. Onde Tocha ≡ Distância entre a tocha e o cone de amostragem (mm); RF ≡ Potencial de Radiofrequência(W) e Vazão ≡ Vazão do gás carreador, He (mL min^{-1}). 74
Tabela 28- Resultados da função de desejabilidade para cada analito na otimização do método de LA-ICP-MS. 75
Tabela 29 – Resultados das médias e intervalos de confiança das digestões assistidas por micro-ondas, digestão ácida com auxílio da mufla e LA-ICP-MS 76
Tabela 30 – Estudo estatístico comparativo para a determinação de Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções

ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1. 79
Tabela 31- Estudo estatístico comparativo para a determinação de Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1. 80
Tabela 32– Estudo estatístico comparativo para a determinação de Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1. 81
Tabela 33 -Estudo estatístico comparativo para a determinação Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1. 85
Tabela 34 -Estudo estatístico comparativo para a determinação Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções empregando o modelo LD F1. 85
Tabela 35 -Estudo estatístico comparativo para a determinação Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções empregando o modelo LD F1. 86
Tabela 36 -Resultados dos limites de detecção e quantificação, expressos em mg g^{-1}, da digestão assistida por micro-ondas e da digestão ácida com auxílio da mufla a 600 ºC para Pb e Sn e 900 ºC para Cu por ICP OES e LA-ICP-MS, respectivamente. 90
Tabela 37-Representação das concentrações dos respectivos valores reais do planejamento CCD de 2 fatores para o preparo de amostra com solução de HNO_3. 102
Tabela 38 -Representação das concentrações dos respectivos valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3. 103
Tabela 39 -Representação das concentrações dos respectivos valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HNO_3 e HF. 104
Tabela 40 -Representação da área sob a curva dos respectivos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 variáveis para o método de LA-ICP-MS. 105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Cálculo estatístico de análise de variância
CCD	Planejamento Composto Central
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*)
LA	Ablação a laser
LA-ICP-MS	Ablação a laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry*)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
R^2	Coeficiente de determinação
R^2 ajustado	Coeficiente de determinação ajustado
RF	Radiofrequência
RTE	Efeito relativo de tratamento
TBT	Tributilestanho
WTS	Cálculo estatístico do Tipo-Wald

SUMÁRIO

1 **REVISÃO DA LITERATURA** 17

1.1 **Tintas anti-incrustantes** 17

1.2 **Impacto ambiental das tintas anti-incrustantes** 19

1.3 **Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado** 21

1.4 **Ablação a laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado** 22

1.5 **Métodos de preparo de amostra para determinação de elementos-traço/ metais em tintas** 24

2 **OBJETIVO** 29

2.1 **Objetivos específicos** 29

3 **MATERIAIS E MÉTODOS** 30

3.1 **Instrumentação** 30

3.2 **Reagentes e soluções** 31

3.3 **Amostras** 32

3.4 **Preparo de amostras** 32

3.4.1 Digestão assistida por micro-ondas 32

3.4.2. Digestão ácida com o auxílio do forno mufla 33

3.4.3 Preparo das amostras para LA-ICP-MS 34

3.5 **Tratamento estatístico** 34

4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 35

4.1 **Otimização dos métodos de preparo de amostras** 35

4.1.2 Digestão assistida por micro-ondas utilizando solução de HNO_3 35

4.1.3 Digestão assistida por micro-ondas utilizando soluções de HCl e HNO_3 45

4.1.4 Digestão assistida por micro-ondas utilizando soluções de HF e HNO_3 55

4.2 **Otimização dos parâmetros operacionais para determinação de Cu, Pb e Sn**

por LA-ICP- MS.....65
4.3 **Comparação dos resultados analíticos**.....75
4.3.1 Análise não-paramétrica de dados longitudinais.....79
4.3.2 Análise não-paramétrica de dados longitudinais retirando o método de LA-ICP-MS.....84
4.4 **Parâmetros de mérito**.....88
4.5 **Aplicação na comparação de tintas**.....90
CONCLUSÕES.....92
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....94
REFERÊNCIAS.....95
APÊNDICE A - Tabelas correspondentes às concentrações dos analitos referente à cada ensaio para cada planejamento CCD.....102

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Tintas anti-incrustantes

Os organismos incrustantes surgem através do processo de colonização nos cascos das embarcações submersas em ambiente aquático, com sua progressão decorrente da ação dos parâmetros bióticos e abióticos do meio, fenômeno denominado sucessão, termo utilizado no estudo da evolução ecológica, iniciando-se através de um biofilme de bactérias e posterior assentamento de algas e animais marinhos (KEOUGH; DOWNES, 1982).

A incrustação provoca o aumento da rugosidade dos cascos das embarcações, acarretando em maior fricção com a água durante o deslocamento, provocando uma redução da velocidade de navegação e ocasionando no aumento do consumo de combustível, o que pode levar a um considerável prejuízo, tendo em vista que o combustível da embarcação representa metade dos custos do transporte marítimo (CHAMP; LOWENSTEIN, 1987; GAMA; PEREIRA, 1995).

Em 462 a.C. foram iniciados os combates à incrustação de organismos marinhos em cascos de embarcações, declarando-se o uso de uma mistura à base de arsênio e enxofre, que era incorporada às tintas utilizadas na pintura de tais embarcações. Com o passar dos anos, foi realizada a proteção dos cascos por meio de misturas de tintas contendo sebo, breu ou enxofre, como também, através de placas de Cu pregadas abaixo da linha d'água. No entanto, depois de um tempo mergulhadas em água, essas técnicas se mostraram ineficazes (GAMA; PEREIRA, 1995; SCOTT, S., 1987).

Assim sendo, as tintas anti-incrustantes à base de substâncias orgânicas de Sn, como TBT (tributilestanho) e TPT (trifenilestanho), começaram a ser bastante utilizadas para este fim, a partir da década de 60, principalmente por serem as mais eficientes até então testadas nesse processo. Entretanto, devido ao seu potencial risco à vida marinha, essas tintas, a partir da década de 80 passaram a ser controladas por órgãos fiscalizadores do meio ambiente. (FELIZZOLA, 2005; MARTINS; VARGAS, 2013).

Como padrão, as tintas anti-incrustantes apresentam pigmentos relativamente solúveis, porém, sua solubilidade varia de acordo com as condições ambientais como pH, temperatura, conteúdo salino e quantidade de oxigênio. Esses fatores também são influenciadores na fixação e desenvolvimento dos organismos de espécies marinhas e fluviais (CAPRARI, 2009).

Referente à composição das tintas anti-incrustantes, são reconhecidas três gerações, as

tintas da 1ª geração, que foram utilizadas do século XX até 1970, faziam parte de sua composição os óxidos metálicos, como o Cu e Zn; a partir de 1960 as tintas da 2ª geração começaram a ser empregadas com a incorporação de derivados orgânicos de estanho, como o tributilestanho, mais conhecido como TBT que apesar da alta eficiência, apresenta efeitos ecotoxicológicos relacionados ao seu uso. Por fim, em 1987, devido aos problemas ambientais aquáticos, associados ao TBT, uma 3ª geração de tintas anti-incrustantes começou a ser utilizada, as quais contemplavam diferentes biocidas homologados pela Organização Marítima Internacional (IMO) (CASTRO, I.B.; WESTPHAL; FILLMANN, 2011; FERNANDEZ; PINHEIRO, 2007).

Os biocidas agregados aos anti-incrustantes de terceira geração são substâncias orgânicas não metálicas, como o Clorotalonil, Diclofluanida, Diuron, Irgarol 1051, Sea-Nine, Busan (TCMTB), Tiram, TCMS Piridina e Trifenilbornano Piridina, porém, frequentemente também são utilizadas substâncias contendo espécies orgânicas e inorgânicas que são: Zinco Piritiona, Cobre Piritiona, Ziram, Maneb, Óxido Cuproso, Tiocianato de Cobre, Naftenato de Cobre, Sulfocianureto Cuproso, Resinato de Cobre (reação entre o carbonato de cobre e a resina colofônia), Sulfureto de cobre, pó de Bronze, Óxido de Zinco, e Isotiazolonas (4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-1) que em baixas quantidades são empregadas às pinturas de Óxido Cuproso para expandir sua bioatividade (CAPRARI, 2009; CASTRO, I.B.; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

O óxido cuproso é a substância mais utilizada na pintura de embarcações. Esse biocida de cor avermelhada possui baixa solubilidade em água doce, se comparado à água do mar. No entanto, para água doce, como o seu emprego foi associado ao novo problema econômico ambiental devido à invasão de bivalves (do inglês *macrofouling)*, na América do Sul, não há referência para estudos de solubilidade, porém, a eficácia desse biocida é comprovada na água do mar em organismos incrustantes, obtendo-se valores de solubilidade nesse meio, variando de 0,15 mg L^{-1} a 25 mg L^{-1} (CAPRARI, 2009).

O Sulfocianureto Cuproso, por sua vez, é muito utilizado para obtenção de película de cor clara, e possui propriedades iguais aos do Óxido Cuproso, mas com elevado custo (CAPRARI, 2009).

Os pigmentos metálicos mais utilizados são a base de Zn e Cu. A formulação desses biocidas tem surpreendente comportamento em águas doces, e, ao se adicionar baixas quantidades de óxido de zinco, ou de um biocida orgânico de grande interação sinérgica, há como consequência o aumento da vida útil dos cascos das embarcações. É necessária sua aplicação sobre um fundo compatível, senão haverá a possibilidade de ocorrer a corrosão

acelerada do aço ao entrar em contato direto com o substrato (CAPRARI, 2009).

Os novos produtos disponíveis no mercado mundial utilizam o Cu associado aos biocidas mencionados anteriormente, porém devido ao relativamente baixo nível de toxicidade do Cu aos organismos aquáticos, a adição dessas substâncias atua como intensificadores do efeito biocida (BROOKS; WALDOCK, 2009; MARINHA DO BRASIL, 2007).

A indústria naval, atualmente, tem se preocupado em balancear a eficiência das novas tintas com níveis de toxicidade toleráveis, devido às normas da Autoridade Marítima, a NORMAM-23, que tem como objetivo controlar o uso dessas tintas anti-incrustantes prejudiciais ao ambiente marinho e à saúde humana, obrigatoriamente para embarcações brasileiras que tem a necessidade de pintura com essas tintas e para as embarcações estrangeiras que permanecerem no Brasil (CASTRO, I.B.; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

As concentrações limites dessas substâncias em ambientes aquáticos é regulada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução n° 357/2005, determinando para o TBT, 0,010 µg L^{-1}(águas salobras de Classe I), 0,37 µg L^{-1}(águas Salinas e Salobras de Classe II), 0,063 µg L^{-1} e 2,0 µg L^{-1} (águas doces de Classe II e III, respectivamente), como também para Pb com limites de 10,00 µg L^{-1}(águas Salinas e Salobras de Classe I), 210 µg L^{-1} (águas Salinas e Salobras de Classe II), 10,00 µg L^{-1}e 33 µg L^{-1}(águas doces de Classe I e III, respectivamente) e para Cu, 5,00 µg L^{-1}(águas Salinas e Salobras de Classe I), 7,80 µg L^{-1} (águas Salinas e Salobras de Classe II), 9,00 µg L^{-1}(águas doces de Classe I) e 13,00 µg L^{-1}(águas doces de Classe III) (CONAMA, 2005).

1.2 Impacto ambiental das tintas anti-incrustantes

O efeito negativo das tintas anti-incrustantes, em áreas onde são desenvolvidas atividades náuticas, é evidenciado através da comprovação de concentrações de valores significativos de resíduos de biocidas que ocasionam efeitos tóxicos em várias espécies do ambiente marinho (FERNANDEZ-ALBA *et al*., 2002; GATIDOU; THOMAIDIS, 2007; OKAMURA *et al*., 2000).

O uso desses biocidas provoca elevada toxicidade ao ambiente marinho, mesmo em baixas concentrações, com a comunidade científica mostrando uma grande preocupação para o uso da substância TBT, pois ela se concentra por meio de diferentes níveis tróficos, além de poder ser identificada em constituintes da dieta humana (CAO *et al*., 2009; GALLOWAY,

2006; PERINA, 2009; SEKIZAWA; SUTER; BIRNBAUM, 2003).

Os peixes e mamíferos marinhos acumulam consideráveis concentrações de TBT no organismo, consequentemente, as aves que ingerem esses peixes contaminados acabam também acumulando em seus tecidos e órgãos quantidades significativas dessas substâncias. Em virtude desses animais serem consumidos na dieta humana, há perigo de contaminação aos humanos, devido à bioacumulação da cadeia trófica. Sendo assim, foi adotado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) um valor de Ingestão Diária Tolerável (TDI) para TBT de 0,25µg por kg de massa corporal (ANTIZAR-LADISLAU, 2008; KANNAN; FALANDYSZ, 1997; MARTINS; VARGAS, 2013).

Após o banimento das substâncias à base de Sn, e mesmo com a nova geração de tintas, ainda há toxicidade para o ambiente aquático, que causa a mortalidade de organismos. Pelo fato de nem todas as tintas anti-incrustantes possuírem em seus rótulos a composição química utilizada, não há como avaliar de imediato o problema e combater esse impacto causado ao meio ambiente, já que os rótulos dos produtos carecem de informações acerca da presença de substâncias prejudiciais ao ecossistema marinho.

A fim de minimizar esse problema causado pelo TBT, pode-se lançar mão de outras substâncias, como os biocidas orgânicos para complementar a eficiência do Cu, sendo os mais estudados o Diuron e Irgarol 1051, pois são os mais encontrados em ambientes marinhos. Esses biocidas costumam apresentar elevada persistência no meio ambiente, levando até um ano para serem degradados, além de apresentarem efeitos tóxicos principalmente em organismos fitoplanctônicos, que são constituintes essenciais para a manutenção da vida aquática, como também são os principais indicadores de contaminação por pesticidas e metais (BUMA *et al*, 2009; OKAMURA *et al*., 2003; PINHO, 2012; VIANA, 2017).

O Irgarol 1051, no Brasil, em áreas portuárias, apresenta concentrações entre 0,01 e 4,8 µg L^{-1} (DINIZ *et al.*, 2014) e o Diuron, em análises de água da bacia hidrográfica do Rio Japaratuba, em Sergipe, foram encontradas concentrações entre 75-1900 ng L^{-1} (LIMA *et al.*, 2017).

Acerca dos biocidas inorgânicos, à base de Cu, sabe-se que eles afetam a formação de invertebrados marinhos, apresentando redução de comunidades que são importantes para o ecossistema, assim como provocam mudanças na reprodução dos organismos marinhos (HALL; SCOTT, M.C.; KILLEN, 1998; SCHWAN, 2013). Ou seja, ainda em baixas concentrações, o uso desses biocidas por prolongado período pode provocar danos irreversíveis (HUOVINEN *et al*., 2015).

O nível de toxicidade do Cu para organismos aquáticos está associada às propriedades

físico-químicas do meio, como pH, salinidade, teor de carbono orgânico dissolvido e concentração do metal, por razão desse elemento ter tendência em se apresentar de diversas formas químicas (de acordo com as condições ambientais) que apresentam diferença em biodisponibilidade e consequentemente, toxicidades (BROOKS; WALDOCK, 2009; CASTRO, I.B.; WESTHPAL; FILLMANN, 2011).

Há uma grande dificuldade em se avaliar a contribuição das elevadas concentrações do Cu nas zonas com intensa atividade naval. No entanto, foram observadas diferenças de grande relevância no Reino Unido, entre áreas navegadas e não navegadas para concentrações de Cu em sedimentos. Nessa pesquisa, as concentrações em áreas menos impactadas (não navegáveis) estavam entre 1 e 10 $\mu g\ g^{-1}$, enquanto em áreas navegáveis foi encontrado um valor máximo de 3000 $\mu g\ g^{-1}$ (JONES; BOLAM, 2007).

Em trabalhos recentes foi relatado o uso excessivo de Cu, Sn e Pb nas tintas anti-incrustantes, a partir de uma pesquisa realizada para análises de sedimentos em águas de zonas portuárias, como a Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, constatando-se uma concentração inaceitável desses metais, colocando a vida de organismos aquáticos em risco, como também a saúde pública, mostrando que a concentração do Pb é de 74,4 $\mu g\ g^{-1}$, sendo 3,6 vezes maior que o aceitável (CAMPOS *et. al*., 2019; OUCHANA, 2019).

1.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP OES é muito utilizada para determinar espécies inorgânicas em uma grande extensão de amostras, após o preparo de amostras adequado. Essa técnica apresenta alta sensibilidade, ampla faixa linear, baixos limites de detecção (ordem de ppb), e detecção multielementar (HILL, 2007; LAJUNEN; PERÄMÄKI , 2004), no entanto, o ICP é sensível a inserção de solventes orgânicos e sais em elevadas concentrações, que podem ser fontes de interferências (EBDON. *et al*., 1998).

O Plasma é produzido através da descarga de uma bobina de Tesla no fluxo de Argônio (de aproximadamente 15 L min^{-1}) que é energizado por uma bobina de radiofrequência. Ao ser combinada com espectrômetros de resolução adequada, resulta em eficiente técnica analítica multielementar, além de proporcionar um ambiente químico menos reativo comparada à chama em espectrometria de absorção atômica com chama (MONTASER, 1998; SKOOG *et al.*, 2006).

O ICP opera através do acoplamento da energia de um gerador de radiofreqüência,

geralmente fornecido a uma frequência de 27,12 MHz, com potência direta de 1000 a 2000 W, em um gás apropriado por meio de um campo magnético, o qual é induzido através de uma bobina de Cu resfriada com água ou argônio. Utilizando-se dois fluxos de gás (principal e auxiliar), normalmente o argônio, que fluem tangencialmente através dos tubos externos de uma tocha de quartzo concêntrica de três tubos que é colocada axialmente na bobina de Cu. O gás interno pode ser introduzido no centro da base do plasma, contendo o aerossol da amostra líquida (EBDON. *et al.*, 1998).

A amostra é introduzida no ICP OES através da formação de aerossol gás/líquido em um nebulizador acoplado à câmara de nebulização, sendo carreado para o plasma somente as gotículas de menores tamanhos (diâmetro ≤ 10 μm) (BOSS; FREDEEN, 2004; SKOOG *et al.*, 2006).

Possui duas configurações de observação, axial e radial. Sendo que na axial, possui um caminho óptico amplo, logo, resulta em aumento da sensibilidade em função da elevada intensidade de sinal que alcança o transdutor, normalmente fornecendo limites de detecção menores que na configuração radial, mas há uma desvantagem relacionado ao aumento de ruído, aumento na incidência de interferências e diminuição da faixa linear de calibração. Já na radial, as emissões ocorrem somente no raio da tocha, com uma altura definida (BOSS; FREDEEN, 2004; PETRY, 2005; SKOOG *et al.*, 2006).

1.4 Ablação a laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

O instrumento ICP MS, em sua tradicional configuração, utiliza-se de um nebulizador e de uma câmera de nebulização para formação de aerossol a partir da solução introduzida. No entanto, ocorre substituição desse sistema, caso o laser seja acoplado, sendo a amostra sólida vaporizada na câmara de ablação, introduzida no plasma com o auxílio de um gás inerte (Ar ou He). A ablação ocorre por meio de um feixe de laser de alta potência incidido sobre a superfície da amostra, com duração na ordem de nanosegundos (VOSS, 2016).

Durante essa interação, verifica-se processos como degradação, erosão térmica, formação de vapor, e formação de partículas e aglomerados, através do aquecimento, evaporação e ionização do material analisado, formando-se um aerossol seco que é carreado através do fluxo do gás inerte para o ICP MS, onde as espécies são ionizadas, transportadas

como íons e analisadas com base na relação massa/carga durante o intervalo de tempo (VOSS, 2016).

Na figura 1 é apresentado o esquema de ablação a laser com seus respectivos possíveis fenômenos dependentes da energia do feixe do laser incidente e das propriedades da amostra.

Figura 1- Esquema ilustrativo da ablação de um material pelo feixe de laser.

Fonte: Adaptado de LÁZARO, p.15, 2017.

O LA-ICP-MS é caracterizado pela habilidade em analisar amostras sólidas, sem a necessidade de um método prévio de preparo de amostra (SULCEK; POVONDRA,1989). Comparada às outras técnicas, a análise direta de sólidos possui vantagens como menor quantidade de amostra requerida, alta frequência analítica por não necessitar do pré-tratamento, mínimo risco de contaminação, mínima perda de analito, reduz a geração de resíduos e maior poder de detecção pelo fato das amostras não serem diluídas (KURFÜRST, 1998; SHIBUYA, 1999). No entanto, possui desvantagens que interferem na exatidão analítica, principalmente devido à homogeneidade das amostras e estratégia de calibração e aos padrões utilizados (MAGALDI, 2017).

Existem seis estratégias de calibração para análise de LA-ICP-MS, tais quais são: i) usando um padrão sólido de calibração certificado; ii) usando um padrão sólido de calibração certificado em conjunto com a padronização interna; iii) mediante a aspiração de soluções em conjunto com a padronização interna; iv) usando um padrão líquido de referência em conjunto com a padronização interna; v) usando a normalização das concentrações totais medidas; vi) utilizando a diluição isotópica (JACKSON, 2008).

Contudo, as estratégias comumente aplicadas são as que utilizam o padrão sólido de calibração certificado em conjunto ou não com a padronização interna, com esta última podendo também ser realizada independentemente.

Os padrões de calibração são definidos como um material homogêneo e com propriedades bem definidas que possuem certificação através de procedimentos estabelecidos, os quais são representados por valores associados à uma incerteza para um específico nível de confiança. Costumam ser utilizados para suprir as variações na absorção da luz do laser por diferentes matrizes, juntamente com flutuações na saída do laser, além de outras variáveis analíticas. Alguns dos padrões mais utilizados para calibração externa não ajustada à matriz são as amostras sintéticas produzidas pela *National Institute of Standards and Technology (NIST)* da série SRM 610 – 617 (CITAC, 2002; JOCHUM *et al.* 2011).

O método de Padronização interna, o qual foi utilizado no presente trabalho, utiliza o Padrão Interno para a correção de interferências não-espectrais, que consiste na adição de um ou mais elementos com propriedades similares as dos analitos, nas soluções padrão, nas amostras, inclusive nos brancos, em concentrações próximas aos dos elementos determinados. Sendo assim, em análise direta de sólidos, o carbono é um dos elementos mais utilizados como padrão interno, principalmente em análises de amostras de origem biológica, botânica, e polimérica, pelo fato de ser um dos constituintes predominantes nas respectivas matrizes. No entanto, o uso dele possui restrição, por razão de poder ser transportado na forma vaporizada ou de partículas ultrafinas, sendo capaz de até modificar sua ionização no plasma (SHIBUYA, 1999; VOSS, 2016).

1.5 Métodos de preparo de amostra para determinação de elementos-traço/ metais em tintas

A submissão da amostra a um tratamento apropriado é uma das primeiras etapas da análise química, que pode envolver a solubilização da amostra, degradação total ou parcial da matriz, transformação da espécie química para uma forma adequada para análise, etapas de pré-concentração e/ou separação. O método de preparo de amostras deve exibir simplicidade, rapidez, utilizar menor volume de reagentes, abranger vasto número de amostras com resultados precisos e exatos (ARRUDA; SANTELLI, 1997; KRUG, 2006).

Para a determinação de elementos-traço é comum o emprego de energia de micro-ondas concomitante com a mistura de reagentes a fim de promover a “digestão” de amostras. Através da radiação eletromagnética não ionizante ocorre aquecimento por meio da interação entre a radiação micro-ondas e as espécies químicas presentes na amostra e reagentes, promovendo o

aumento da energia cinética molecular, ocasionando expansão de calor e polarização ao ponto de romper as camadas superficiais do material, liberando a superfície para interagir com o reagente selecionado (ARRUDA; SANTELLI, 1997; KINGSTON; JASSIE, 1986).

A digestão assistida por micro-ondas é realizada em sistemas fechados, geralmente em frascos de Teflon (PTFE), proporcionando bons resultados para a digestão de amostras complexas, devido ao fato da redução de perdas de analito e menor tempo comparado aos métodos convencionais de aquecimento (ARRUDA; SANTELLI, 1997; KINGSTON; JASSIE, 1986).

No entanto, há a possibilidade de ser aplicada a decomposição em sistemas abertos, a qual utiliza-se de banhos termostatizados, além de chapas de aquecimento e blocos digestores. Necessitando-se de grandes volumes de reagentes, maior tempo de digestão e contribuindo para perda de analitos voláteis. Essa digestão pode ser aplicada em todos os tipos de amostra, menos para as que contêm substâncias refratárias (resistentes ao calor e ao desgaste) (SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015).

Para dissolução completa de uma amostra, os componentes insolúveis contidos na amostra são solubilizados, utilizando-se de diversos métodos químicos. A princípio, pode-se aplicar tratamentos com ácidos (MARLAP, 2004).

A maioria dos métodos de digestão de amostras, tanto de origem biológica quanto polimérica, costumam utilizar os reagentes HNO_3, H_2SO_4, HCl, $HClO_4$ e HF. Esses ácidos concentrados podem ser utilizados individualmente ou misturados. Costuma-se utilizar como um complemento de elevado caráter oxidante, o H_2O_2, potencializando a digestão da amostra ao ser aplicado junto com outros ácidos (ARRUDA; SANTELLI, 1997; KINGSTON; JASSIE, 1986).

Dessa forma, as amostras silicatadas que possuem metais em suas estruturas cristalinas, necessitam que sejam digeridas com HNO_3 (elevado poder oxidante) acompanhado de HF, com este último sendo muito utilizado em amostras que contêm silicatos, sendo o F^- um ânion de grande poder complexante (WINEFORDNER, 2003).

O uso da água régia, que é uma mistura 3:1 de HCl e HNO_3 concentrados, utiliza o HCl para melhorar a eficiência da digestão, principalmente se a amostra for constituída de substâncias inorgânicas. Nessa mistura, o HNO_3 oxida o HCl dando origem a produtos como o Cl_2 e o NOCl, os quais são de elevado poder oxidante além de serem bastante reativos. A água régia facilita a dissolução de metais nobres devido à presença do Cl^- (agente complexante) (KRUG, 2006; WINEFORDNER, 2003).

Como a digestão com H_2SO_4 geralmente é lenta, é necessário adicionar outros ácidos

para a otimização do processo de digestão. Outra mistura bastante empregada é do HNO_3 com H_2O_2, geralmente em amostras orgânicas, com o H_2O_2 liberando O_2 e H_2O para reagirem com NO_2 formado durante a oxidação de HNO_3, retornando para fase aquosa como HNO_3, ocorrendo assim a regeneração desse ácido, aumentando a eficiência da digestão. Porém, ocorre precipitação de alguns íons metálicos (Sn, W e Sb) pelo fato do NO_3^- não ser um eficiente agente complexante (KRUG, 2006; SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015; WINEFORDNER, 2003).

Já o $HClO_4$ é normalmente aplicado de 60 a 72 % m/m. Ao ser aquecido proporciona a dissolução de ligas metálicas e de todos os metais (com exceção dos metais nobres), com os íons alcançando seus mais elevados estados de oxidação, exceto Pb e Mn, os quais são oxidados a Pb^{2+} e Mn^{2+}. No entanto, ao utilizá-lo há o perigo de explosão, devido ao seu elevado poder oxidante, principalmente quando aplicado em elevadas concentrações e temperaturas, ao ser submetido à amostra de origem orgânica ou inorgânica com facilidade de oxidação (KRUG, 2006).

Em 1995 foram realizados métodos de preparo de amostras para tintas utilizadas em embarcações, por Sadiq, Zaidi e Sheikheidin, com o propósito de determinar os analitos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn por ICP OES, sendo o Pb e Cu de maior relevância nesse tipo de tinta. Para a decomposição por via seca, do inglês *"dry ashing"*, utilizando soluções de HCl e HNO_3 na proporção 3:1 (conhecida como água régia) para a solubilização das cinzas, foram obtidas menores concentrações de Pb. Nos demais métodos, os quais utilizaram soluções de HNO_3 com $HClO_4$ e HNO_3 com H_2SO_4, os resultados para o Cu foram maiores para a mistura de soluções de HNO_3 com $HClO_4$, e no caso do Pb alcançaram maiores concentrações para o preparo de amostras com soluções de HNO_3 e H_2SO_4.

Relacionado à outras técnicas, como a análise direta em sólidos (LA-ICP-MS), foram analisadas superfícies pintadas para o estudo de química forense, por Hobbs e Almirall em 2003, que ao determinarem Pb, obtiveram resultados abaixo do limite de detecção.

Em 2007, Bentlin, submeteu amostras de vários tipos de tintas à digestão ácida para posterior análise em ICP OES, em três métodos de preparo de amostra. O primeiro método assistido por micro-ondas, adicionando-se solução de HNO_3 concentrado em pequena quantidade de amostra, com a mistura sendo posteriormente aquecida em chapa de aquecimento. O segundo método foi realizado a mesma mistura, porém, submetida à aquecimento em uma chapa aquecida, levando à secura, sem ferver, seguido de tratamento no forno mufla a 500 °C por 2 h. As cinzas foram solubilizadas com solução de HNO_3 sob temperatura branda em chapa de aquecimento.

Por fim, no terceiro método, a amostra foi tratada em cadinho de Pt com adição de solução de HNO_3 concentrado com a mistura submetida à secura em chapa de aquecimento, seguido da queima em forno mufla a 600 °C por 2 h. Sendo a etapa final, a solubilização das cinzas, com soluções de HF e HNO_3 concentrados, sob temperatura branda em chapa de aquecimento (BENTLIN, 2007).

Nos resultados obtidos por Bentlin foi observado diferenças de respostas entre os elementos-traço Mn, Pb e Ni, sem a detecção de As nas amostras digeridas em sistema aberto. Além de não ter concordância entre as respostas dos três métodos para o Sb e Sn (BENTLIN, 2007).

Jessop e Turner (2011), estudaram a lixiviação de Cu e Zn em descartes de tintas anti-incrustantes. Foi utilizada a digestão com soluções de HCl e HNO_3 na proporção 3:1, para determinação dos analitos por ICP OES. Em um béquer foi adicionado 0,1 g da amostra de tinta juntamente com 10 mL da solução de água régia, posteriormente o béquer foi coberto e colocado em placa de aquecimento a 75 ° C por 2 h. Foram obtidas concentrações elevadas de Cu (38,5 a 176 mg g^{-1}), como também de Zn (8,3 a 61,1 mg g^{-1}), mostrando que esses analitos são importantes contaminantes no escoamento de superfícies e do solo, principalmente em lugares que ficam instaladas as oficinas de reparo das embarcações.

Em 2016, Silva *et al*., desenvolveram métodos de digestão em diferentes tipos de tintas, baseando-se no segundo método de Bentlin (2007), para determinação de Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti e Zn por ICP OES. O primeiro método foi realizado ao adicionar no cadinho de porcelana a tinta juntamente com solução de HNO_3 50% (v/v). O cadinho foi levado à chapa de aquecimento até a secura, seguido da introdução no forno mufla por 2h a 500°C, com a etapa final, a adicão de solução de HNO_3 50% (v/v), solubilizando as cinzas. Enquanto que para o outro método, a amostra de tinta foi adicionada à solução de HNO_3 65% (m/m) em vasos de Teflon para a pré-digestão por blocos digestores (semelhante à placa aquecedora, porém possui encaixes para colocação dos frascos de Teflon) operando por 20 min a 40° C, seguida da adição de soluções de HCl 37% (m/m) e HF 38% (m/m) dando continuidade ao processo de digestão por 3h a 120°C. Concluindo-se que a concentração do Pb nessas tintas está abaixo da concentração permitida pela legislação (0,06% m/m).

Em 2017, Lagerstrom *et al.*, analisaram raspas de cascos pintados com tintas anti-incrustantes para determinação de Sn por ICP MS utilizando quatro processos de digestão diferentes, a saber: (i) Assistida por micro-ondas com soluções de HNO_3 e H_2O_2; (ii) Assistida por micro-ondas com soluções de HNO_3, HF e H_2O_2; (iii) Em placa de aquecimento com soluções de HNO_3 e HCl e (iv) Em placa de aquecimento com soluções de HCl, HNO_3 e HF.

As concentrações das amostras raspadas tiveram variação de 0,064 a 1,53 mg g^{-1} para o método i; de 0,1 a 4,67 mg g^{-1} para o método ii; de 0,11 a 5,34 mg g^{-1} para o método iii; e de 0,10 a 4,84 mg g^{-1} para o método iv.

Entretanto, nenhum dos trabalhos supracitados avaliam as condições ótimas para o preparo de amostras, principalmente no enfoque de tintas anti-incrustantes, para a determinação de substâncias inorgânicas. Assim sendo, por se tratar de uma amostra de matriz complexa, devido à mistura de biocidas, muitas vezes de composição desconhecida, há a necessidade de otimização e comparação dos métodos de preparo de amostras a fim de promover protocolos de análise que poderão ser utilizados para o controle ambiental de tais tintas.

2 OBJETIVO

Desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para determinação de Cu, Sn e Pb, em tintas anti-incrustantes por ICP OES e LA-ICP-MS.

2.1 Objetivos específicos

- Desenvolver e otimizar métodos de preparo de amostras utilizando ácidos inorgânicos para digestão assistida por micro-ondas e digestão ácida com auxílio do forno mufla, em tintas anti-incrustantes para determinação de Cu, Sn e Pb;
- Aplicar e otimizar os parâmetros instrumentais da técnica de LA-ICP-MS;
- Aplicar a técnica de LA-ICP-MS em placas pintadas com tintas anti-incrustantes para determinação de Cu, Sn e Pb;
- Avaliar os métodos analíticos propostos para a determinação de Cu, Sn e Pb nas tintas anti-incrustantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

A determinação de Cu, Pb e Sn a nível traço foi realizada com auxílio do ICP OES, modelo iCAP 6300 (Thermo Scientific, EUA) e argônio, com pureza mínima de 99,99% (Air Liquide, Brasil), como gás principal, auxiliar e nebulizador. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP OES.

Parâmetros	
Potencial de Radiofrequência	1300 W
Vazão do gás principal	12,00 L min^{-1}
Vazão do gás auxiliar	1,00 L min^{-1}
Vazão do gás de nebulização	0,39 L min^{-1}
Câmera de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Babington V-Groove, (Scpscience, Canadá)
Vista de observação	Axial
Comprimento de onda, nm	Cu(324,75), Pb(216,90), Sn(189,98) e Sc(361,38)

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

O preparo das amostras por digestão assistida por micro-ondas foi realizado utilizando um digestor assistido por micro-ondas modelo DGT100 Plus (Provecto Analítica, Brasil), com frascos de Teflon® (volume interno de 80,0 mL). Para o outro método de digestão ácida foi utilizada a mufla modelo F3000 (EDG equipamentos, Brasil).

As massas das amostras foram medidas com o auxílio da balança analítica com precisão de 0,0001 g, modelo M214A (Bel Engineering, Itália).

Para as medidas utilizando LA-ICP-MS foi empregado um sistema de LA modelo ESI NWR-213 (Elemental Scientific, EUA), e hélio como gás carreador com pureza mínima de 99,95% (White Martins, Brasil), acoplado a um ICP-MS, modelo iCAP Q (Thermo Scientific, EUA), com o argônio, pureza mínima de 99,99% (White Martins, Brasil), como gás principal, auxiliar e carreador.

Foram utilizados uma célula de colisão pressurizada com gás hélio para redução de interferências de íons poliatômicos, tais quais $^{192}Pt^{16}O^{+}$ para o $^{208}Pb^{+}$; $^{31}P^{16}O_2^{+}$, $^{40}Ar^{23}Na^{+}$,

$^{47}Ti^{16}O^+$, $^{23}Na^{40}Ca^+$, $^{46}Ca^{16}O^1H^+$, $^{36}Ar^{12}C^{14}N^1H^+$, $^{14}N^{12}C^{37}Cl^+$, $^{16}O^{12}C^{35}Cl^+$, para o $^{63}Cu^+$ e $^{102}Ru^{16}O^+$, $^{102}Pd^{16}O^+$, para $^{118}Sn^+$ (MAY; WIEDMEYER, 1998) e após a cela de ablação, um misturador de gases para o argônio e hélio, utilizado para aprimorar a homogeneização dos gases envolvidos no transporte, adequando-se às condições do plasma (TAKENAKA, 2014). Os parâmetros instrumentais utilizados para o LA-ICP-MS estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais usados nas determinações por LA-ICP-MS

Parâmetros	
Potencial de Radiofrequência	1500 W
Distância entre a tocha e o cone de amostragem	3,90 mm
Vazão do gás auxiliar	1,00 L min^{-1}
Vazão do gás principal	15,00 L min^{-1}
Vazão do gás carreador	1,50 L min-1
Vazão do He	567,00 mL min^{-1}
Frequência	5 Hz
Energia	80%
Modo de ablação	Contínuo
Fluência	40,70 J cm^{-2}
Velocidade de varredura	70 µm s^{-1}
Profundidade de varredura	5 µm
Tempo de varredura (para cada replicata)	20 s
Diâmetro (spot size)	60 µm
Tamanho da linha	750 µm
Laser	ND:YAG 213 nm
Isótopos	^{63}Cu, ^{208}Pb, ^{118}Sn e ^{12}C

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

3.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções e diluições foram preparadas utilizando água ultrapura obtida de um sistema ultra purificador (Gehaka, Brasil) com resistividade ≥ 18 MΩ cm.

Os reagentes utilizados foram H_2O_2 ≈10 mol L^{-1} (Proquimios, Brasil), HF ≈ 28 mol L^{-1} (Vetec, Brasil) , HNO_3≈ 14 mol L^{-1} (Qhemis, Brasil) com purificação obtida por destilação abaixo do seu ponto de ebulição em um sistema de Teflon® modelo BSB-939-IR (Berghof, Alemanha), e HCl ≈ 12 mol L^{-1} (Qhemis, Brasil).

Para a construção da curva analítica para o método de ICP OES foram utilizadas soluções padrão de concentração 1000 mg L^{-1} dos analitos Cu, Sn, Pb e Sc (Specsol, Brasil).

A curva analítica do método de LA-ICP-MS foi preparada utilizando os seguintes reagentes: Cloreto Estanhoso Dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$) (Fmaia, Brasil), Cloreto de Cobre II Dihidratado P.A. ($CuCl_2.2H_2O$) (Vetec, Brasil) e Cloreto de Chumbo II puríssimo ($PbCl_2$) (Vetec, Brasil).

3.3 Amostras

Cinco amostras de tintas anti-incrustantes foram adquiridas em lojas especializadas em pintura naval, no Rio de Janeiro, sendo designadas por FB, MV, MP, CP e CV, diferindo-se entre si em marcas e cores. As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente (25 °C), em seus frascos originais, até o procedimento analítico.

3.4 Preparo de amostras

Os métodos de preparo de amostras para as análises utilizando ICP OES foram efetuados através da digestão assistida por micro-ondas e a digestão ácida com o auxílio do forno mufla, enquanto para as análises utilizando o LA-ICP-MS foram pintadas placas metálicas e deixadas para secar à temperatura ambiente.

3.4.1 Digestão assistida por micro-ondas

A primeira etapa para o preparo de amostras por digestão assistida por micro-ondas consistiu na homogeneização das tintas, secagem à temperatura ambiente por 72h e raspagem da tinta.

Após a otimização das condições operacionais para a digestão (abordada em resultados e discussão), diferentes combinações de reagentes foram aplicadas para a digestão assistida por micro-ondas, sendo eles baseados no(a): 1) Uso de HNO_3, 2) Uso de HNO_3 + HCl e 3) Uso de HNO_3 + HF, com posterior remoção do HF utilizando H_3BO_3.

1) Digestão assistida por micro-ondas utilizando HNO_3: Uma massa de 0,2000 g

foi medida diretamente em frascos de teflon com o auxílio de uma balança analítica. Posteriormente, foram adicionados 3,80 mL de HNO_3 concentrado (14 mol L^{-1}) e 1,00 mL de H_2O_2 (10 mol L^{-1}).

2) Digestão assistida por micro-ondas utilizando HNO_3 + HCl: Uma massa de 0,1200 g foi medida diretamente em frascos de teflon com o auxílio de uma balança analítica. Em seguida, foram adicionados 3,10 mL de HNO_3 concentrado (14 mol L^{-1}), 2,00 mL de HCl (12 mol L^{-1}) e 0,50 mL de H_2O_2 (10 mol L^{-1}).
3) Digestão assistida por micro-ondas utilizando HNO_3 + HF: Uma massa de 0,1200 g foi medida diretamente em frascos de teflon com o auxílio de uma balança analítica. Logo após, foram adicionados 2,00 mL de HNO_3 concentrado (14 mol L^{-1}), 1,30 mL de HF (28 mol L^{-1}) e 0,50 mL de H_2O_2 (10 mol L^{-1}).

Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de temperatura indicado na Tabela 3, em seguida as soluções foram transferidas para tubos de polipropileno, avolumadas para 50,00 mL com água ultrapura, e diluídas, quando necessário, para a determinação de Cu por ICP OES.

Tabela 3 - Etapas do programa do forno de micro-ondas para os métodos de preparo de amostra.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)
1	2	320
2	1	0
3	5	400
4	5	700
5	2	0

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Às soluções preparadas com HF foi acrescentado 0,6000 g de H_3BO_3, 99,5% (Vetec, Brasil), equivalentes a 1,30 mL de HF utilizados na digestão, para auxiliar na dissolução dos fluoretos.

3.4.2 Digestão ácida com o auxílio do forno mufla

A digestão ácida utilizando-se o forno tipo mufla foi realizada de acordo com um dos

métodos propostos por Bentlin (2007). Uma massa de 0,2000 g foi medida em cadinhos de porcelana. Foi adicionado 3,00 mL de HNO_3 concentrado (14 mol L^{-1}), em seguida, os cadinhos foram levados à chapa de aquecimento, em temperatura branda, até a secura. Após secos, foram levados à mufla por 2 h a 600°C para os analitos Sn e Pb e 900°C para o Cu, pelo fato do Cu a 600°C não obter eficiente extração. Ao serem retirados da mufla foram adicionados 4,00 mL de HNO_3 concentrado (14 mol L^{-1}) e 2,00 mL de HF (28 mol L^{-1}), com os cadinhos seguindo novamente para a chapa de aquecimento, em temperatura branda, até atingir o volume final de 3,00 mL.

As soluções foram transferidas para tubos de polipropileno e avolumadas para 50,00 mL com água ultrapura. Finalmente, foi adicionado 0,8600 g de H_3BO_3, equivalente a 2,00 mL de HF para facilitar a dissolução dos fluoretos.

3.4.3 Preparo das amostras para LA-ICP-MS

Para o preparo da curva analítica foram pintadas 8 placas metálicas, com dimensões de 2x2 cm com a tinta MV, enriquecida com os sais $SnCl_2.2H_2O$, utilizando-se concentrações entre 0,10 e 6,00 mg g^{-1} de Sn, $CuCl_2.2H_2O$, utilizando-se concentrações entre 50 e 450 mg g^{-1} de Cu e $PbCl_2$, utilizando-se concentrações entre 0,50 e 7,50 mg g^{-1} de Pb, e mais 5 placas somente com a tinta de cada marca como amostras a serem analisadas.

3.5 **Tratamento estatístico**

Para o planejamento experimental e tratamento de dados foi utilizado o *software* R e a interface gráfica RStudio (RStudio Team, 2019), através dos pacotes “qualityTools” (ROTH, 2016) para o planejamento experimental, “lattice” (SARKAR, 2008) para as superfícies de resposta da desejabilidade, e “nparLD” (NOGUCHI *et al.*, 2012) para comparação das médias entre os métodos de análise propostos.

Foram empregadas as funções “optimum” para as condições ótimas, “desires” para a desejabilidade global e individual e teste Shapiro-Wilk para avaliar a normalidade da distribuição de dados usando o *software* R. Foi utilizado o *software Origin* 8 para o cálculo da área sob a curva.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 **Otimização dos métodos de preparo de amostras**

A otimização dos parâmetros operacionais da digestão assistida por micro-ondas foi realizada a fim de otimizar a massa de amostra e os volumes dos reagentes utilizados (HF, HNO_3 e HCl).

A resposta analítica foi obtida a partir da intensidade do sinal do ICP OES dos analitos Pb, Cu e Sn. Os sinais dos analitos foram divididos pelo sinal do Sc (padrão interno) para posteriormente serem utilizados na criação dos modelos.

Foram realizados três planejamentos fatoriais, no qual os fatores para cada planejamento foram listados a seguir: 1) massa de amostra e volume de solução de HNO_3; 2) massa de amostra e volume de soluções de HNO_3 e HCl; 3) massa de amostra e volume de soluções de HNO_3 e HF.

Estão apresentadas no Apêndice A, para cada planejamento, as Tabelas 37, 38 e 39 referentes às concentrações obtidas para cada ensaio.

4.1.2 Digestão assistida por micro-ondas utilizando solução de HNO_3

O HNO_3, com ponto de ebulição próximo de 122°C, é um ácido forte e também é o agente oxidante mais utilizado na digestão de amostras orgânicas, normalmente presentes como soluções concentradas de 65 a 69% m/m, liberando os elementos na forma de nitratos solúveis. Esse ácido não oxida metais nobres (metais que possuem resistência a corrosão e oxidação), por tornarem-se passivos em sua presença (KRUG, 2006; KRUG *et al.*, 2001).

Em relação ao planejamento de experimentos, optou-se pela utilização do planejamento CCD, onde o número de ensaios é fornecido pela expressão: $2^k + 2 * k + no$, com k correspondendo o número de fatores e *no*, o número de replicatas no ponto central, o qual foi mantido igual a 4. Os pontos centrais são usados para estimar o erro puro, através do teste de falta de ajuste. Quando se usa um número pequeno de replicatas no ponto central, estas inflacionam o erro na região de interesse, assim quanto maior o número de replicatas no ponto central, será mais satisfatório o ajuste da superfície de resposta (PERÁZIO, 2010).

O planejamento composto central para a digestão com solução de HNO_3, com dois fatores, totalizado em 12 experimentos, é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 2 fatores para o preparo de amostra com solução de HNO_3.

Ensaios	Valores codificados		Valores reais	
	HNO_3	Massa de amostra	HNO_3 (mL)	Massa de amostra (g)
1	-1	-1	2,00	0,15
2	1	-1	3,50	0,15
3	-1	1	2,00	0,25
4	1	1	3,50	0,25
5	-1,414	0	1,69	0,20
6	1,414	0	3,81	0,20
7	0	-1,414	2,75	0,13
8	0	1,414	2,75	0,27
9	0	0	2,75	0,20
10	0	0	2,75	0,20
11	0	0	2,75	0,20
12	0	0	2,75	0,20

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

A Tabela 5, obtida através da função “summary()” do pacote “qualityTools” (ROTH, 2016), refere-se ao sumário do modelo completo (com todos os termos da equação). Observa-se que alguns termos do analito Pb não possuem significância estatística, p-valor > 0,05, os quais são representados com um asterisco (*).

A análise do p-valor é para a determinação do nível de significância do parâmetro do modelo, usando-se a hipótese nula, a qual indica que há ou não significância da associação do parâmetro com a resposta. Adotando-se um nível de significância de 0,05; se p-valor < 0,05 há significância estatística do parâmetro do modelo, logo, rejeita-se a hipótese nula.

A partir da remoção desses termos não significativos, cria-se um modelo ajustado, Tabela 6, com coeficientes de determinação (R^2) entre 0,87 e 0,99; assim, como também coeficientes de determinação ajustado (R^2 ajustado), entre 0,84 e 0,99. Logicamente, os valores estimados dos regressores sofrem pequenas alterações. Isto pode ser observado quando se comparam os valores obtidos no modelo completo com aqueles obtidos no modelo ajustado ou refinado.

Tabela 5- Sumário do modelo completo para cada analito submetido ao preparo de amostra com solução de HNO_3. Usando-se a codificação A≡ HNO_3 (mL) ; B ≡ Massa de amostra (g).

Regressores	Valor estimado	Desvio Padrão	$t_{calculado}$	p-valor (>|T|)
		Cu		
Intercepto	93,379	1,081	86,350	0,0000
A	1,757	0,578	3,040	0,0060
B	-3,559	0,578	-6,158	0,0000
I(A^2)	-5,444	0,723	-7,533	0,0000
I(B^2)	-4,726	0,723	-6,539	0,0000
A:B	3,684	0,867	4,249	0,0003
R^2= 0,87		R^2 ajustado = 0,84		
		Pb		
Intercepto	3,034	0,014	212,491	0,0000
A	0,035	0,008	4,285	0,0004
B	-0,038	0,011	-3,414	0,0028
I(A^2)*	-0,007	0,010	-0,654	0,5208
I(B^2)	-0,110	0,012	-8,941	0,0000
A:B*	0,001	0,012	0,092	0,9279
R^2= 0,89		R^2 ajustado = 0,86		
		Sn		
Intercepto	0,117	0,0009	136,740	0,0000
A	0,008	0,0010	8,021	0,0000
B	-0,028	0,0005	-51,584	0,0000
I(A^2)	0,038	0,0009	41,405	0,0000
I(B^2)	0,015	0,0006	27,032	0,0000
A:B	0,014	0,0010	13,845	0,0000
R^2= 0,99		R^2 ajustado = 0,99		

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

*termos sem significância estatística

Tabela 6– Equação do modelo ajustado para cada analito submetido ao preparo de amostra com solução de HNO_3. Usando-se a codificação $x_1 \equiv HNO_3$ (mL) ; $x_2 \equiv$ Massa de amostra (g).

Analitos	Equação	R^2	R^2 ajustado
Cu	$93,379+1,757\ x_1 -3,559\ x2 -5,444\ x^2_1 - 4,726x^2_2 +3,684x_1x_2$	0,87	0,84
Pb	$3,028 +0,035\ x_1 -0,037\ x_2 - 0,108x^2_2$	0,89	0,87
Sn	$0,117 +0,008\ x_1 -0,028\ x_2+0,038\ x^2_1+ 0,015\ x^2_2 + 0,014x_1x_2$	0,99	0,99

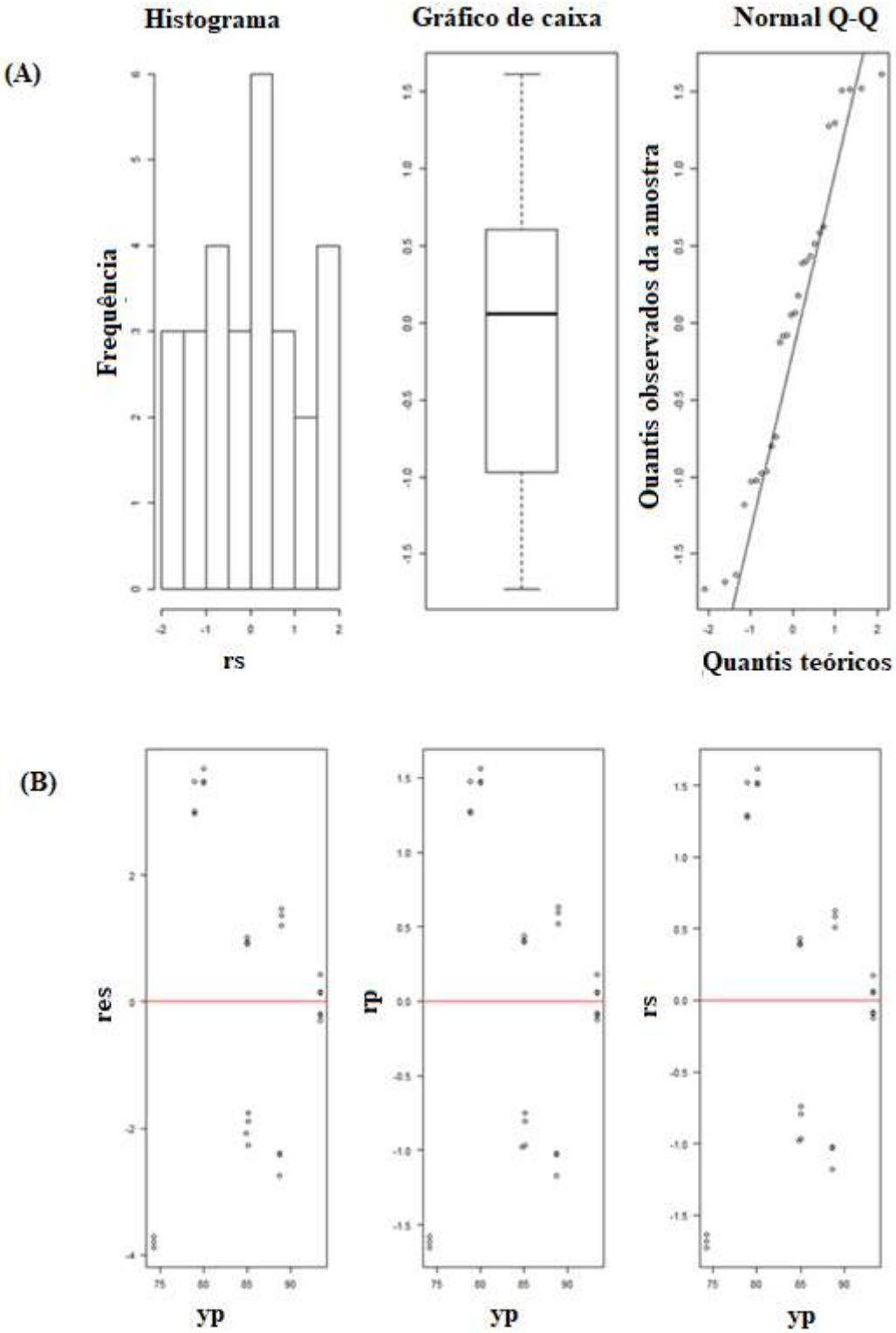
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Para verificação da homocedasticidade e normalidade dos resíduos do modelo foram estimados os resíduos: ordinário (res), padronizado internamente (rp) e padronizado externamente (rs), para cada analito. Foram construídos os gráficos de dispersão dos resíduos *vs* os valores preditos (yp), o histograma, o gráfico de caixa e o gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos.

O histograma apresenta distribuição aproximadamente normal, devido sua característica principal ser o formato de sino, o qual tende a ser simétrico. No gráfico de caixa, observa-se uma distribuição simétrica, para Cu e Pb, pelo fato da mediana estar no centro da caixa. Para o gráfico de distribuição normal Q-Q, os dados seguem uma tendência linear, indicando uma distribuição normal para todos os analitos modelados (Gráficos 1A, 2A e 3A).

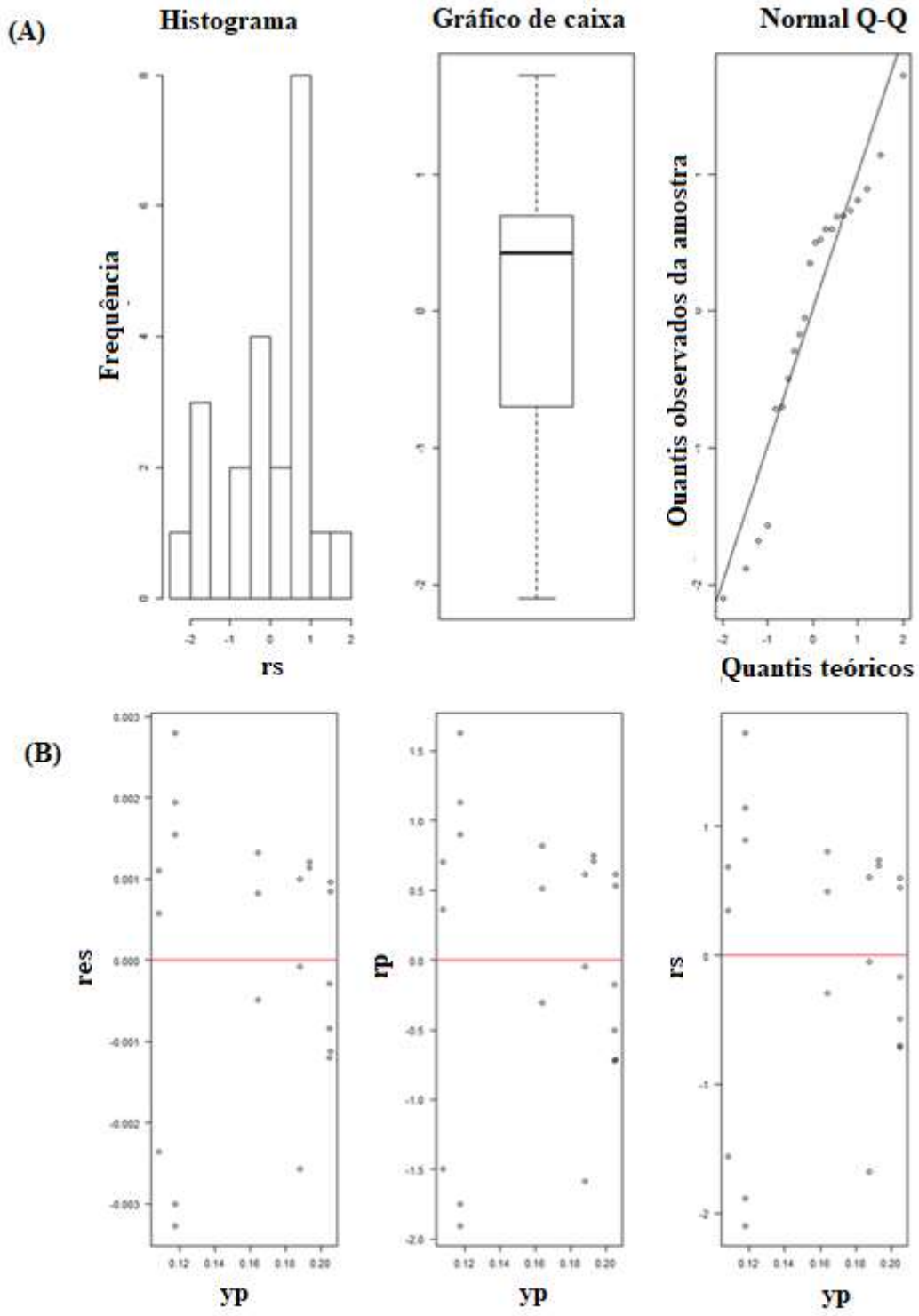
Para nenhum dos analitos, os diagramas de dispersão dos resíduos indicam que os dados dos resíduos são homocedásticos, não apresentando variância constante (Gráficos 1B,2B e 3B).

Gráfico 1- Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu.



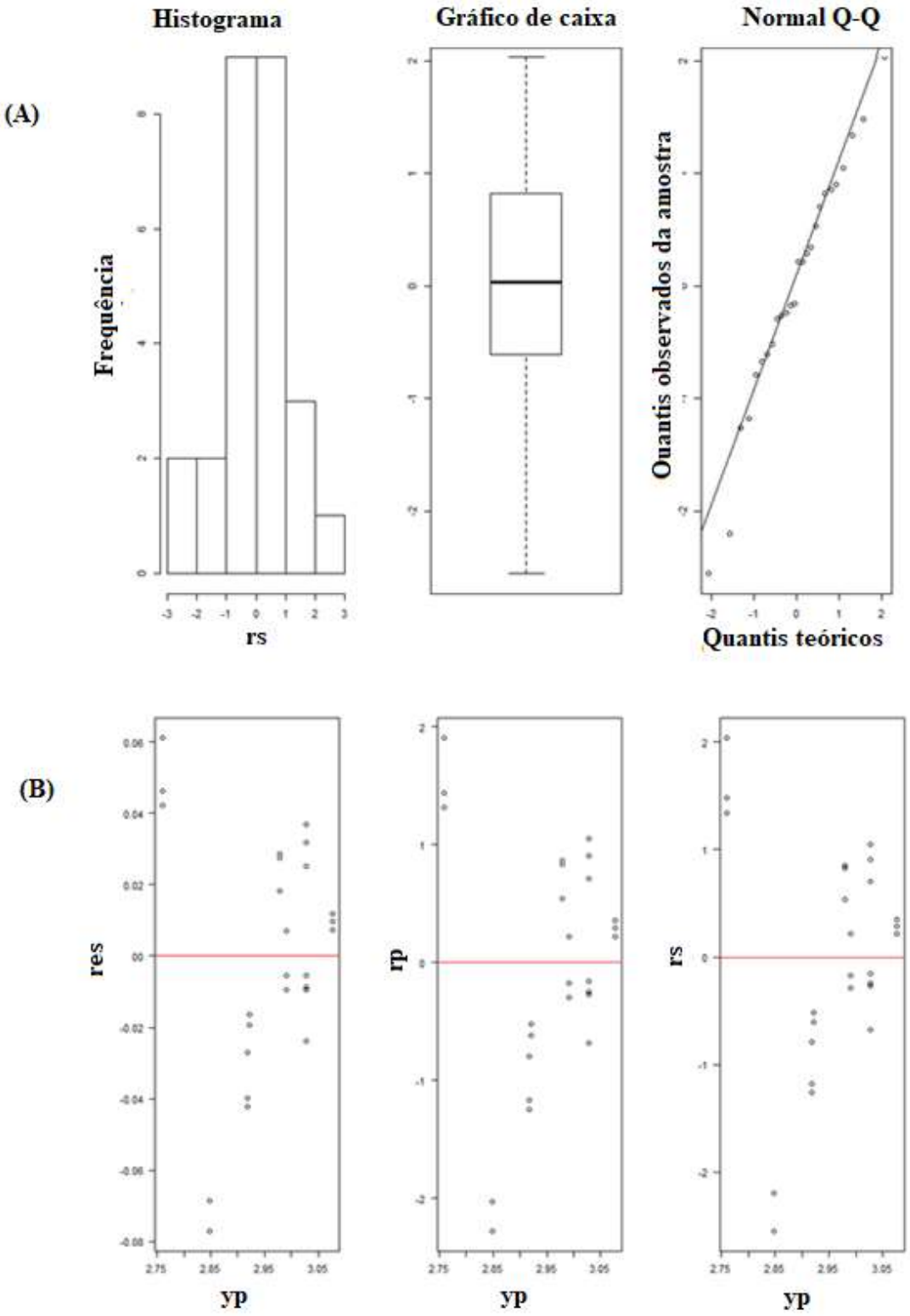
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 2- Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 3- Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Foi aplicado o teste Shapiro-Wilk (Tabela 7) para confirmar a normalidade dos resíduos dos modelos, através das hipóteses, H_0 = distribuição normal e H_1= diferente da distribuição normal. Foi confirmada a normalidade dos dados residuais, não rejeitando-se a hipótese nula, com p-valor superior a 0,05, que variaram entre 0,07 e 0,87.

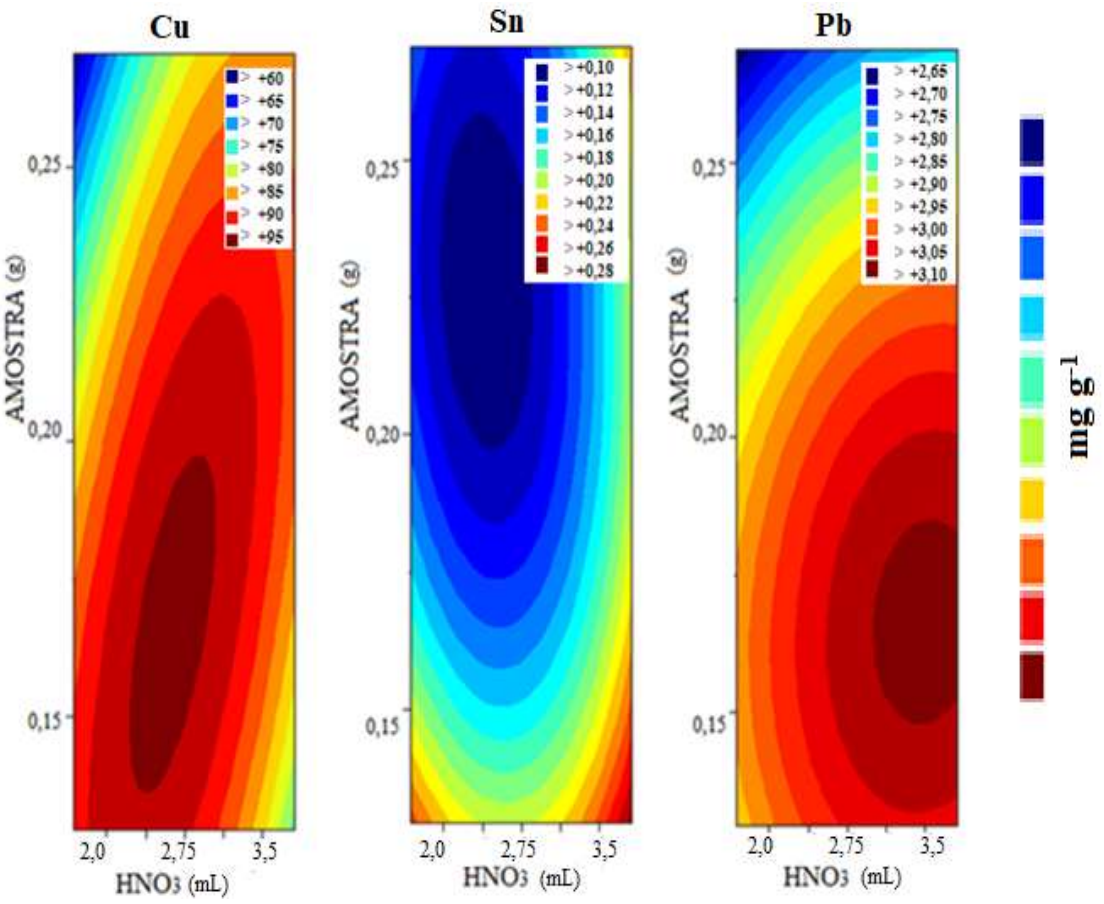
Tabela 7- Respostas do teste Shapiro-Wilk para cada analito referente ao preparo de amostra com solução de HNO_3, onde w indica o valor obtido para a estatística.

Shapiro Wilk		w	p-valor
Cu	res	0,938	0,098
	rp	0,936	0,088
	rs	0,941	0,114
Pb	res	0,976	0,781
	rp	0,980	0,878
	rs	0,976	0,784
Sn	res	0,930	0,124
	rp	0,918	0,070
	rs	0,921	0,077

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

A partir dos gráficos de contorno (Fig. 2), foi realizada a análise dos resultados obtidos através da digestão com HNO_3. As cores destacadas ao lado dos gráficos são referentes às concentrações mássicas de cada analito. Observa-se que para obter maior concentração de Cu e Pb, é necessário um maior volume de ácido para uma quantidade de amostra intermediária (aproximadamente de 0,20 g), enquanto para o Sn, não há uma região bem definida de maior concentração, principalmente por haver precipitação desse analito em meio contendo somente HNO_3, no entanto, foi analisado que ocorre uma maior concentração, usando-se uma menor quantidade de amostra associado a um maior volume de ácido.

Figura 2 - Gráficos de contorno do preparo de amostras de tintas anti-incrustantes através da digestão assistida por micro-ondas com solução de HNO_3 para Cu, Sn e Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Referente ao aspecto das amostras digeridas, como mostrado na Figura 3, observa-se a presença de resíduos, principalmente pelo fato da não utilização da solução de HF, o qual ajudaria na solubilização de sílica, que está normalmente presente em tintas. Entretanto, a solução de HNO_3, que é um poderoso agente oxidante, e com o uso do sistema fechado (micro-ondas), ocasionando aumento da temperatura de ebulição de HNO_3, foi suficiente para promover uma eficiente extração, mesmo não ocorrendo digestão completa da amostra (KRUG, 2006; KRUG *et al.*, 2001).

Figura 3 - Aspecto dos digeridos obtidos através da digestão assistida por micro-ondas de tintas anti-incrustantes com solução de HNO_3.

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

A Tabela 8 foi obtida a partir da função "Optimum()", presente no pacote "Lattice" (SARKAR, 2008) do *software* R, a qual fornece os valores das condições ótimas para cada variável.

Baseando-se em trabalhos com preparo de amostras de tintas, a quantidade de 3,8 mL de HNO_3 (11,08 mol L^{-1}) é aproximadamente a metade da quantidade utilizada em digestão assistida por micro-ondas, no caso de Bentlin (2007) (8,0 mL), para a mesma amostra, provavelmente pelo fato do digestor de micro-ondas utilizado ter uma maior capacidade de volume para cada frasco.

Tabela 8- Valores das condições ótimas do preparo de amostra com solução de HNO_3.

	HNO_3 (mL)	Massa de amostra (g)
Codificado	1,400	-0,066
Real	3,80	0,197

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Na otimização simultânea há conversão de cada resposta em uma função individual de desejabilidade (di), além de tornar possível a obtenção da desejabilidade global (D), determinada a partir da média geométrica das desejabilidades individuais (NOVAES *et al*., 2017). Onde "di" varia entre 0 e 1; se for igual a um, o valor é desejável, caso contrário, a resposta será avaliada por meio de um critério apresentado na Tabela 9 (DERRINGER; SUICH,1980).

Tabela 9- Critérios de classificação para desejabildiade (di).

Desejabilidade	
Excelente	$0,80 \leq di < 1,00$
Adequado	$0,63 \leq di < 0,80$
Aceitável	$0,40 \leq di < 0,63$
Limite aceitável	$0,30 \leq di < 0,40$
Inadequado	$0 \leq di < 0,30$

Fonte: Adaptado de Han, p. 55, 2015.

A partir dos resultados da Tabela 10, da função "desires()", presente no pacote "Lattice" (SARKAR, 2008) do *software* R, foi garantida uma adequada desejabilidade global de 0,72, como também para Cu e Pb. Constatando-se excelente desejabilidade somente para o Sn, apesar da baixa concentração vista no gráfico de contorno (Fig. 5).

Tabela 10- Respostas da função de desejabildiade para cada analito referente à otimização do método de preparo de amostra com solução de HNO_3.

	Pb	Sn	Cu
Respostas (mg g^{-1})	3,08	0,20	85,08
Desejabilidade	0,65	0,98	0,63
Desejabilidade Global		0,72	

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

4.1.3 Digestão assistida por micro-ondas utilizando soluções de HCl e HNO_3

O HCl, diferentemente do HNO_3, é um ácido que exibe propriedades redutoras fracas, não sendo utilizado para digerir amostras orgânicas. É um solvente eficiente para dissolução de carbonatos, fosfatos, metais e muitos óxidos metálicos. No entanto, para dissolução de silicato, são utilizados outros ácidos combinados a ele, como HF e HNO_3. Apesar de que alguns silicatos podem ser totalmente ou parcialmente digeridos apenas pelo HCl, pois à temperaturas e

pressões elevadas muitos silicatos e alguns óxidos, sulfatos e fluoretos resistentes ao calor reagem com esse ácido produzindo sais solúveis. Sendo também as vezes necessário em casos que utilizam HNO_3 diluído, se algum elemento formar um óxido insolúvel. Entretanto, ao utilizá-lo em digestão ácida, pode haver perdas significativas de cloretos metálicos voláteis (As, Sb, Sn, Se, Ge e Hg) (HU; QI, 2014).

Referente à otimização da digestão com soluções de HCl e HNO_3, foi empregado o planejamento CCD, com três fatores e quatro replicatas no ponto central, realizando-se um total de 18 experimentos, mostrados na Tabela 11.

Tabela 11-Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3.

Ensaios	Valores codificados			Valores reais		
	HNO_3	HCl	Massa de amostra	HNO_3 (mL)	HCl (mL)	Massa de amostra (g)
1	-1	-1	-1	2,20	0,90	0,15
2	1	-1	-1	3,50	0,90	0,15
3	-1	1	-1	2,20	1,70	0,15
4	1	1	-1	3,50	1,70	0,15
5	-1	-1	1	2,20	0,90	0,25
6	1	-1	1	3,50	0,90	0,25
7	-1	1	1	2,20	1,70	0,25
8	1	1	1	3,50	1,70	0,25
9	0	0	0	2,85	1,30	0,20
10	-1,682	0	0	1,76	1,30	0,20
11	1,682	0	0	3,94	1,30	0,20
12	0	-1,682	0	2,85	0,63	0,20
13	0	1,682	0	2,85	1,97	0,20
14	0	0	-1,682	2,85	1,30	0,12
15	0	0	1,682	2,85	1,30	0,28
16	0	0	0	2,85	1,30	0,20
17	0	0	0	2,85	1,30	0,20
18	0	0	0	2,85	1,30	0,20

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

A Tabela 12, obtida a partir da função “summary()” do pacote “qualityTools” (ROTH, 2016), refere-se ao sumário do modelo completo para cada analito. Ao analisar o nível de significância de cada termo foram retirados os termos que não possuem significância estatística (p-valor > 0,05), refinando-se os modelos. A Tabela 13 indica que foram obtidos coeficientes de determinação bem próximos a 1, variando de 0,76 a 0,98 e coeficientes de determinação

ajustado entre 0,73 e 0,97.

Tabela 12– Sumário do modelo completo para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3. Usando-se a codificação A ≡ HNO_3 (mL); B ≡ HCl (mL); C ≡ Massa de amostra(g).

Regressores	Valor estimado	Desvio Padrão	$t_{calculado}$	p-valor (>|T|)
		Cu		
Intercepto	95,386	0,630	151,441	0,000
A	0,690	0,230	3,000	0,005
B*	-0,191	0,273	-0,700	0,489
C	-1,960	0,221	-8,887	0,000
I(A^2)	0,779	0,297	2,622	0,013
I(B^2)*	-0,278	0,334	-0,832	0,412
I(C^2)	2,108	0,288	7,331	0,000
A:B*	-0,374	0,288	-1,298	0,204
A:C	-0,646	0,288	-2,242	0,032
B:C	-1,562	0,288	-5,420	0,000
A:B:C	0,603	0,288	2,090	0,045
R^2= 0,86			R^2 ajustado = 0,82	
		Pb		
Intercepto	3,068	0,011	279,728	0,000
A	0,012	0,004	2,895	0,007
B*	-0,002	0,005	-0,451	0,655
C	-0,154	0,004	-36,684	0,000
I(A^2)	-0,031	0,005	-5,649	0,000
I(B^2)	0,071	0,008	8,480	0,000
I(C^2)	0,038	0,005	6,853	0,000
A:B	-0,025	0,005	-4,567	0,000
A:C*	-0,002	0,005	-0,419	0,678
B:C	-0,025	0,005	-4,604	0,000
A:B:C	0,020	0,005	3,646	0,001
R^2= 0,98			R^2 ajustado = 0,97	
		Sn		
Intercepto	0,216	0,001	162,992	0,000
A	0,006	0,001	9,017	0,000
B*	0,001	0,001	0,958	0,345
C	-0,013	0,001	-20,882	0,000
I(A^2)*	0,001	0,001	1,585	0,122
I(B^2)	0,009	0,001	7,492	0,000
I(C^2)	0,006	0,001	7,629	0,000
A:B	-0,004	0,001	-5,011	0,000
A:C	-0,003	0,001	-3,476	0,001

B:C	-0,007	0,001	-8,341	0,000
A:B:C	0,006	0,001	7,106	0,000
R^2= 0,96			R^2 ajustado = 0,95	

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

*termos sem significância estatística

Tabela 13– Equação do modelo ajustado para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3. Usando-se a codificação $x_1 \equiv HNO_3$ (mL); $x_2 \equiv$ HCl (mL); $x_3 \equiv$ Massa de amostra (g).

Analitos	Equação	R^2	R^2 ajustado
Cu	$95{,}127+0{,}628\ x_1 -1{,}960\ x_3+0{,}8123\ x^2_1 -2{,}152\ x^2_3 -0{,}646\ x_1x_3-1{,}562\ x_2x_3+0{,}603\ x_1x_2x_3$	0,85	0,82
Pb	$3{,}067 -0{,}154\ x_3 - 0{,}031\ x^2_1+0{,}071\ x^2_2+0{,}038\ x^2_3-0{,}025\ x_1x_2-0{,}025\ x_2x_3-0{,}020\ x_1x_2x_3$	0,98	0,97
Sn	$0{,}217 -0{,}012\ x_3 +0{,}009\ x^2_2+ 0{,}005\ x^2_3 - 0{,}004\ x_1x_2+0{,}006\ x_1x_2x_3$	0,76	0,73

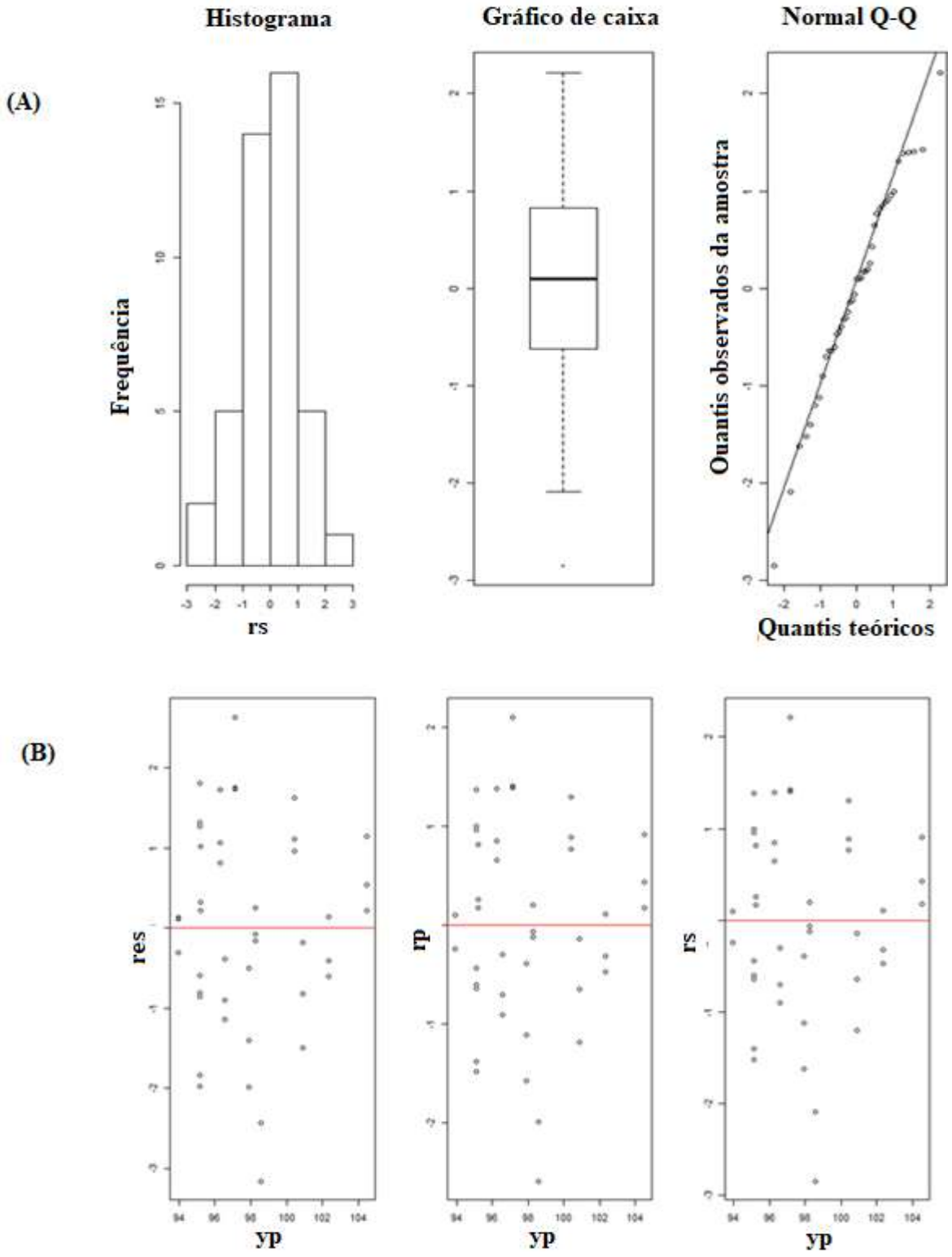
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Para a verificação da homocedasticidade e normalidade dos resíduos do modelo foram estimados os resíduos: ordinário (res), padronizado internamente (rp) e padronizado externamente (rs), para cada analito. Foram construídos os gráficos de dispersão dos resíduos *vs* os valores preditos (yp), o histograma, o gráfico de caixa e o gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos.

Ao analisar o histograma foi verificado distribuição normal para todos os analitos, como também para o gráfico de distribuição normal Q-Q, por seguir uma tendência linear. No gráfico de caixa, observa-se uma distribuição aproximadamente simétrica, para Sn e Pb, pelo fato da mediana não estar exatamente no centro da caixa (Gráficos 4A, 5A e 6A).

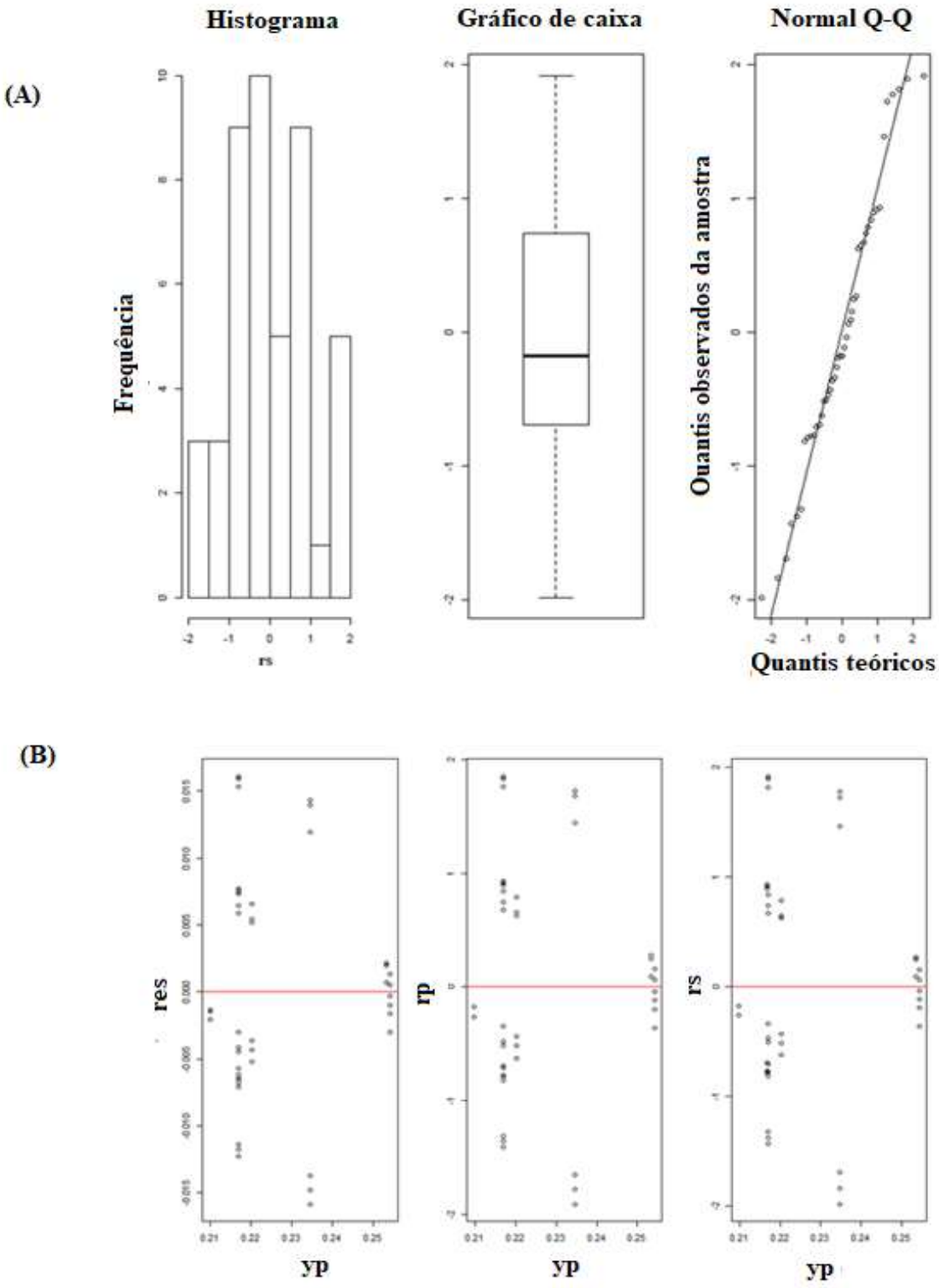
Os diagramas de dispersão dos resíduos (Gráficos 4B, 5B e 6B), exceto para o analito Sn, mostram homocedasticidade dos resíduos, isto é, apresentaram variância constante, o que confirma um dos pressupostos da regressão linear.

Gráfico 4 -Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu.



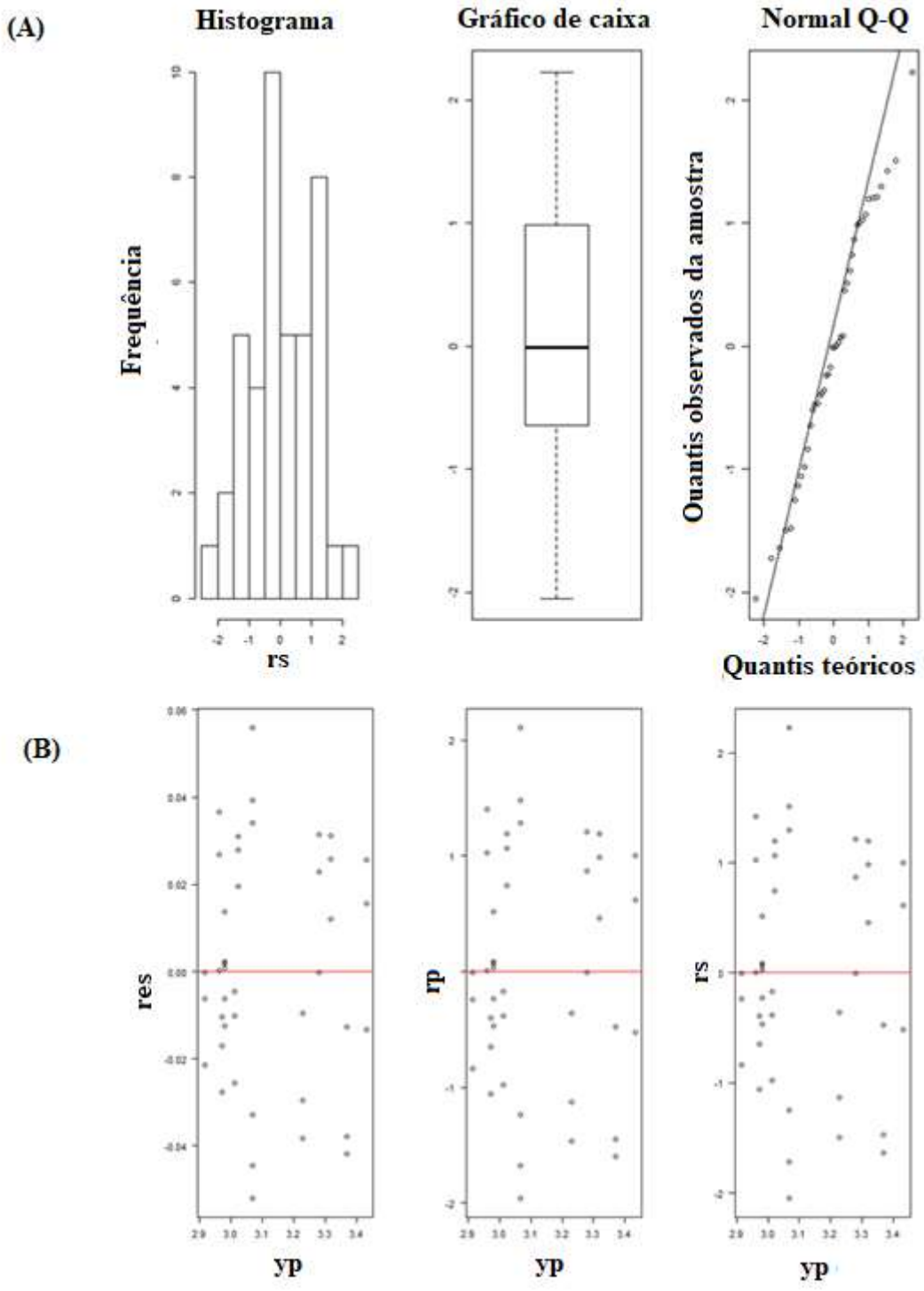
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 5 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 6 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk (Tabela 14) para confirmação da normalidade dos resíduos referentes aos modelos de cada analito. Verifica-se, através das hipóteses, a confirmação da normalidade dos dados residuais, não sendo rejeitada a hipótese nula, obtendo-se como resultado p-valor > 0,05, entre 0,27 e 0,84.

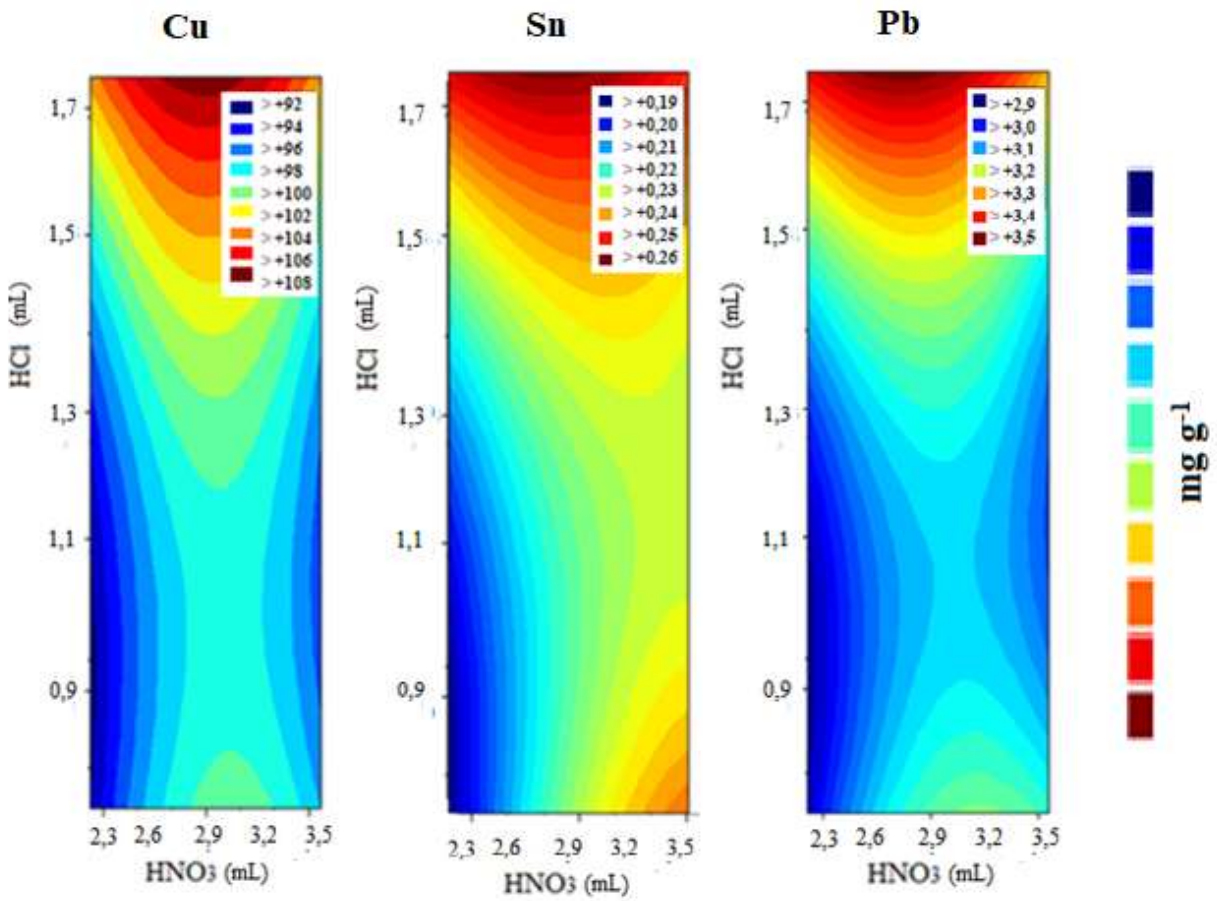
Tabela 14- Respostas do teste Shapiro-Wilk para cada analito referente ao preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3, onde w indica o valor obtido para a estatística.

Shapiro Wilk		w	p-valor
Cu	res	0,985	0,843
	rp	0,984	0,813
	rs	0,983	0,766
Pb	res	0,975	0,488
	rp	0,973	0,422
	rs	0,977	0,559
Sn	res	0,969	0,259
	rp	0,968	0,242
	rs	0,969	0,266

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

O processo de otimização é concluído se a função exibir um máximo ou mínimo desejável, consequentemente correspondendo às condições ótimas de análise. No entanto, ao analisar os gráficos de contorno (Fig. 4), baseando-se nas cores destacadas, as quais são referentes aos valores da concentração mássica (mg g^{-1}) para cada analito, foi avaliada se a concentração mássica é relevante para a variação dos reagentes HNO_3 e HCl. Observa-se um indicativo da presença de ponto de sela. Sendo assim, não foi possível esclarecer qual é a região de extração máxima, indicando que é necessário encontrar o ponto de máximo desejável, deslocando-se para uma nova região experimental.

Figura 4 - Gráficos de contorno do preparo de amostras de tintas anti-incrustantes através da digestão assistida por micro-ondas com soluções de HCl e HNO_3 para cada analito.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Na Figura 5 foi apresentado o aspecto da digestão da tinta anti-incrustante utilizando soluções de HCl e HNO_3, podendo assim ser observado a presença de resíduos. Porém, é importante ressaltar que estes resíduos estão relacionados à presença de silicatos não digeridos, sendo assim, seria necessário o uso de solução de HF para uma digestão completa. Apesar de que, mesmo havendo a presença de resíduos, pode-se obter uma eficiente extração dos analitos, principalmente pelo fato do HCl possuir elevada capacidade de complexação do Cl^-, além da propriedade oxidante do HNO_3, com essa mistura ácida formando produtos reativos e de elevado poder oxidante.

Figura 5 - Aspecto dos digeridos obtidos através da digestão assistida por micro-ondas de tintas anti-incrustantes com soluções de HCl e HNO_3.

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Usando a função “optimum()” do pacote “Lattice” (SARKAR, 2008), Tabela 15, foram obtidas as condições ótimas de cada variável, proporcionando um valor de aproximadamente 3,1 mL (7,70 mol L^{-1}) para HNO_3 e 2,0 mL (4,17 mol L^{-1}) para HCl, com uma quantidade de amostra de 0,12g, menor que as normalmente utilizadas em amostras de tintas (BENTLIN, 2007; SILVA *et al.*, 2016).

Tabela 15- Valores das condições ótimas do preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3.

	HNO_3 (mL)	HCl (mL)	Massa de amostra (g)
Codificado	0,407	1,680	-1,682
Real	3,10	2,00	0,12

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Embora as digestões das amostras tenham sido incompletas, ao ser aplicada a função “desires()” presente no pacote “Lattice” (SARKAR, 2008) foi obtido um resultado excelente para a desejabildiade global, 0,89, como também para todos os analitos, com exceção do Cu com desejabilidade adequada, mostrados na Tabela 16.

Tabela 16- Respostas da função de desejabildiade para cada analito referente à otimização do método de preparo de amostra com HCl e HNO_3.

	Pb	Sn	Cu
Respostas (mg g^{-1})	3,66	0,27	109,09
Desejabilidade	1,00	1,00	0,70
Desejabilidade Global		0,89	

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

4.1.4 Digestão assistida por micro-ondas utilizando soluções de HF e HNO_3

A Sílica é normalmente encontrada em tintas, dessa forma, no presente trabalho, é inevitável a digestão utilizando-se o HF, que é eficiente para rompimento das ligações Si-O, formando-se íons SiF_6^{-2}. O SiF_4, obtido a partir da conversão do silicato, normalmente é volatilizado nos casos de digestões em sistema aberto. Para garantir elevada oxidação à solução, é necessário o uso de outros ácidos em conjunto a ele, como o HNO_3, pois alguns sais são pouco solúveis em HF, sendo garantida a digestão completa com a mistura desses ácidos (POTTS, 1987; HU; QI, 2014).

Deve-se ressaltar que o HF é um dos ácidos mais perigosos usados em laboratório, sendo altamente corrosivo e tóxico.

Sendo Assim, as amostras foram submetidas aos valores dos três fatores do planejamento CCD, utilizando-se quatro replicatas no ponto central, com um total de 18 experimentos, segundo a Tabela 17.

Tabela 17– Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HNO_3 e HF.

Ensaios	Valores codificados			Valores reais		
	HNO_3	HF	Massa de amostra	HNO_3 (mL)	HF (mL)	Massa de amostra (g)
1	-1	-1	-1	2,00	0,90	0,15
2	1	-1	-1	3,50	0,90	0,15
3	-1	1	-1	2,00	1,30	0,15
4	1	1	-1	3,50	1,30	0,15
5	-1	-1	1	2,00	0,90	0,25
6	1	-1	1	3,50	0,90	0,25
7	-1	1	1	2,00	1,30	0,25
8	1	1	1	3,50	1,30	0,25
9	0	0	0	2,75	1,10	0,20
10	-1,682	0	0	1,50	1,10	0,20
11	1,682	0	0	4,00	1,10	0,20
12	0	-1,682	0	2,75	0,76	0,20
13	0	1,682	0	2,75	1,44	0,20
14	0	0	-1,682	2,75	1,10	0,12
15	0	0	1,682	2,75	1,10	0,28
16	0	0	0	2,75	1,10	0,20
17	0	0	0	2,75	1,10	0,20
18	0	0	0	2,75	1,10	0,20

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Com o tratamento de dados no *software* R, a partir da função “summary()” do pacote “qualityTools” (ROTH, 2016), foram reproduzidos os sumários para o modelo completo e ajustado, Tabelas 18 e 19, respectivamente. Obtendo-se elevados coeficientes de determinação, para ambos modelos, variando entre 0,84 e 0,98, como também coeficiente de determinação ajustado, variando entre 0,81 e 0,98.

Tabela 18– Sumário do modelo completo para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3. Usando-se a codificação A ≡ HNO_3 (mL); B ≡ HF (mL); C ≡ Massa de amostra (g).

Regressores	Valor estimado	Desvio Padrão	$t_{calculado}$	p-valor (>|T|)
		Cu		
Intercepto	73,489	0,411	178,846	0,000
A	0,739	0,203	0,633	0,001
B	-0,436	0,203	-2,142	0,038
C	-1,156	0,212	-5,453	0,000
I(A^2)	-0,892	0,220	-4,061	0,000
I(B^2)	-2,479	0,220	-11,285	0,000
I(C^2)*	-0,091	0,229	-0,399	0,692
A:B*	0,403	0,266	1,516	0,137
A:C	0,586	0,266	2,204	0,033
B:C	-0,572	0,266	-2,155	0,037
A:B:C	1,469	0,266	5,528	0,000
R^2= 0,85		R^2 ajustado = 0,82		
		Pb		
Intercepto	2,274	0,016	142,749	0,000
A	0,170	0,007	24,753	0,000
B	0,085	0,008	10,292	0,000
C	-0,148	0,008	-17,949	0,000
I(A^2)*	-0,006	0,008	-0,707	0,485
I(B^2)	0,068	0,010	6,924	0,000
I(C^2)	0,162	0,010	16,415	0,000
A:B	-0,055	0,009	-6,422	0,000
A:C	0,106	0,009	12,303	0,000
B:C	-0,046	0,009	-5,395	0,001
A:B:C	0,063	0,009	7,348	0,000
R^2= 0,98		R^2 ajustado = 0,98		
		Sn		
Intercepto	0,294	0,005	63,393	0,000
A	-0,014	0,003	-5,081	0,000
B	0,022	0,004	5,074	0,000
C	-0,017	0,003	-5,483	0,000
I(A^2)	-0,008	0,002	-3,667	0,000
I(B^2)*	-0,005	0,003	-1,539	0,135
I(C^2)*	-0,005	0,002	-1,866	0,073
A:B*	-0,004	0,005	-0,882	0,386
A:C*	-0,023	0,005	-0,520	0,607
B:C	-0,034	0,004	-8,082	0,000
A:B:C	-0,020	0,004	-4,917	0,000
R^2= 0,90		R^2 ajustado = 0,86		

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

*termos sem significância estatística

Tabela 19- Equação do modelo ajustado para cada analito submetido ao preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3. Usando-se a codificação $x_1 \equiv HNO_3$ (mL); $x_2 \equiv HF$ (mL); $x_3 \equiv$ Massa de amostra (g).

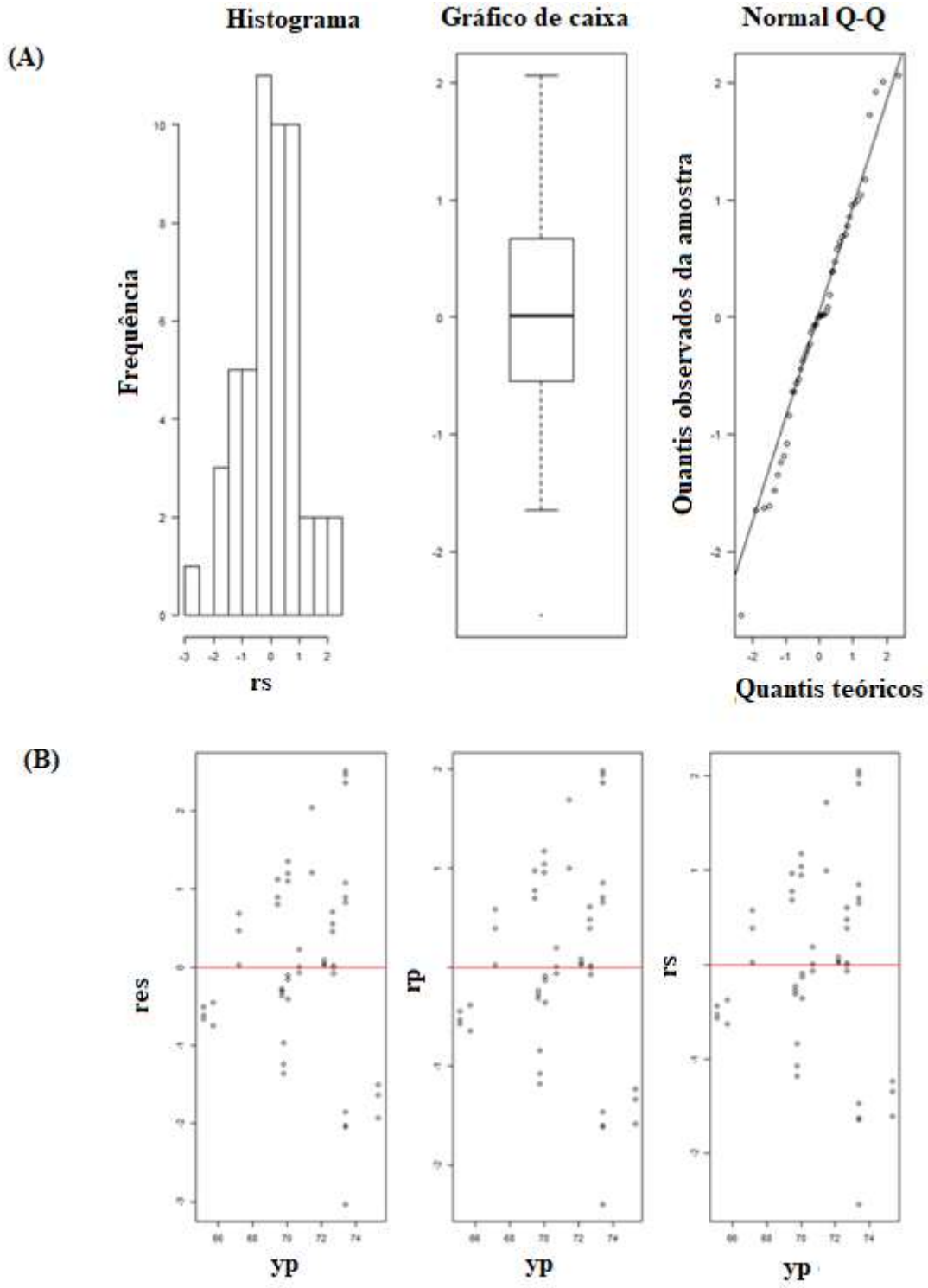
Analitos	Equação	R^2	R^2 ajustado
Cu	$73,389+ 0,739\ x_1 -0,436\ x_2-1,1488\ x_3- 0,872\ x^2_1 -2,459\ x^2_2+0,585\ x_1x_3-0,573\ x_2x_3+1,468\ x_1x_2x_3$	0,84	0,81
Pb	$2,267 +0,170\ x_1+0,084\ x_2-0,148\ x_3 + 0,697\ x^2_2+0,163\ x^2_3-0,055\ x_1x_2+0,106\ x_1x_3-0,046\ x_2x_3+0,063\ x_1x_2x_3$	0,98	0,98
Sn	$0,286-0,011x_1+0,022\ x_2 -0,017\ x_3-0,006\ x^2_1-0,030\ x_2x_3 - 0,170\ x_1x_2x_3$	0,87	0,84

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Relacionado à verificação da homocedasticidade e normalidade dos resíduos do modelo foram estimados os resíduos: ordinário (res), padronizado internamente (rp) e padronizado externamente (rs), para cada analito, utilizando-se o mesmo procedimento adotado nas análises anteriores.

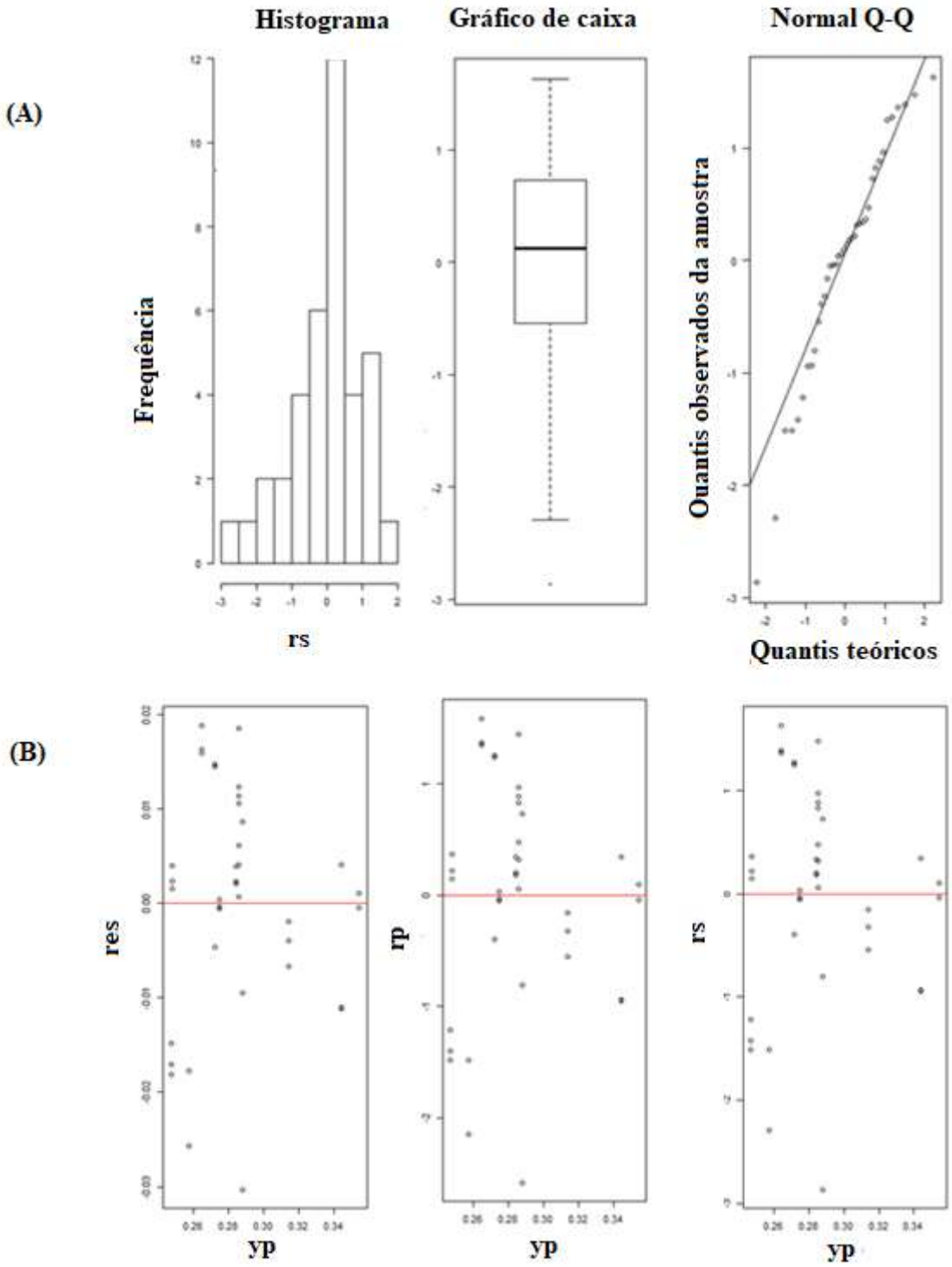
O histograma apresenta distribuição normal para todos os analitos, seguindo a simetria pertencente ao formato de sino. Da mesma forma para o gráfico de caixa, o qual possui distribuição simétrica, pois a mediana encontra-se no centro da caixa. Assim como para o gráfico de distribuição normal Q-Q, que os dados residuais seguem uma linearidade para todos os analitos modelados (Gráficos 7A, 8A e 9A). Referente aos diagramas de dispersão dos resíduos (Gráficos 7B, 8B e 9B), a suposição de homocedasticidade é válida para a maioria dos analitos, exceto para o Sn, pois para esse analito os resíduos não apresentaram variância constante.

Gráfico 7 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu.



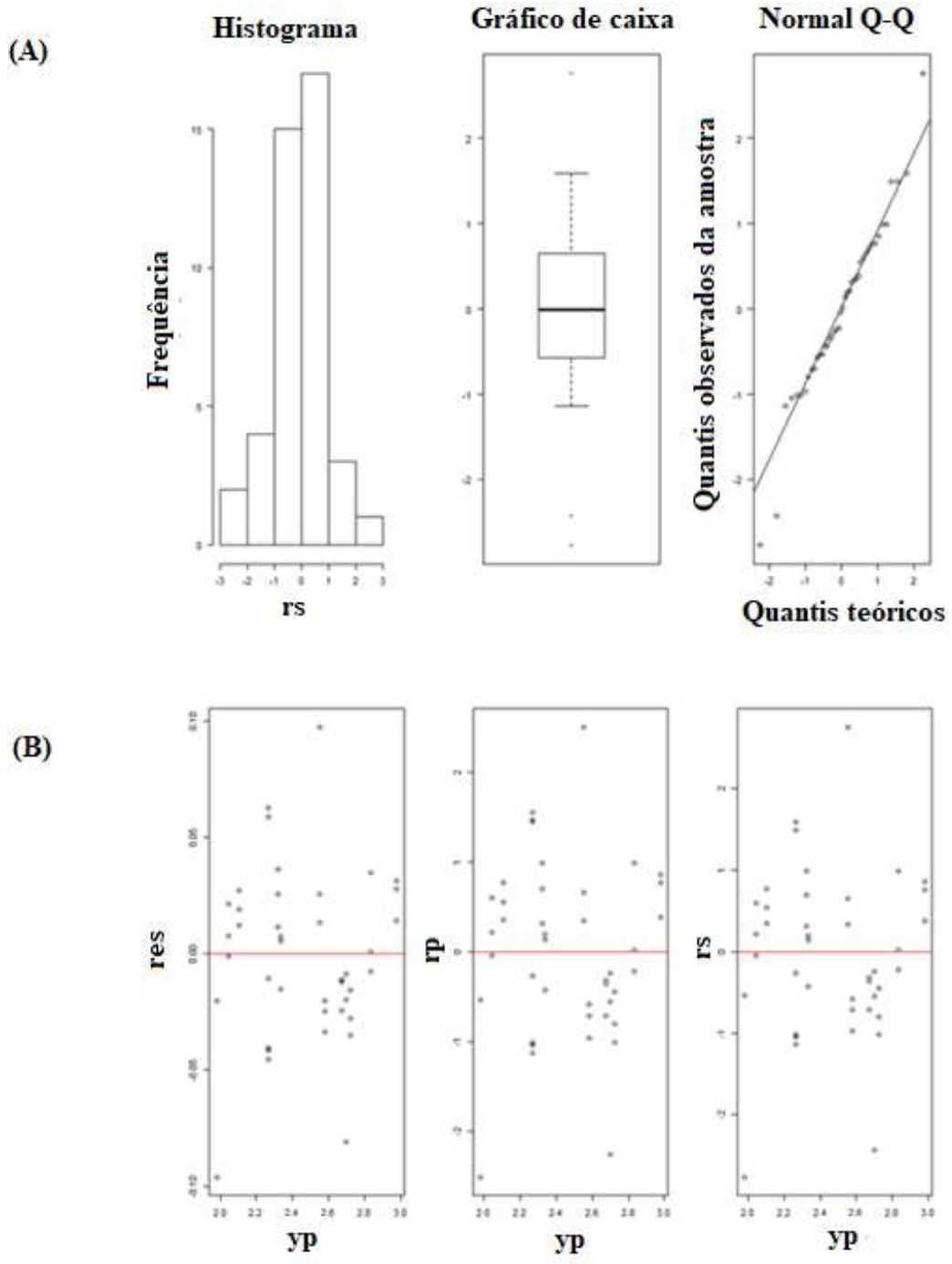
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 8 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 9 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Na Tabela 20 foi aplicado o teste Shapiro-Wilk, para a ratificação do estudo de normalidade, o qual foi observado normalidade dos dados residuais, em razão da não rejeição da hipótese nula, alcançando p-valor superior a 0,05, obtendo-se p-valor entre 0,11 e 0,70.

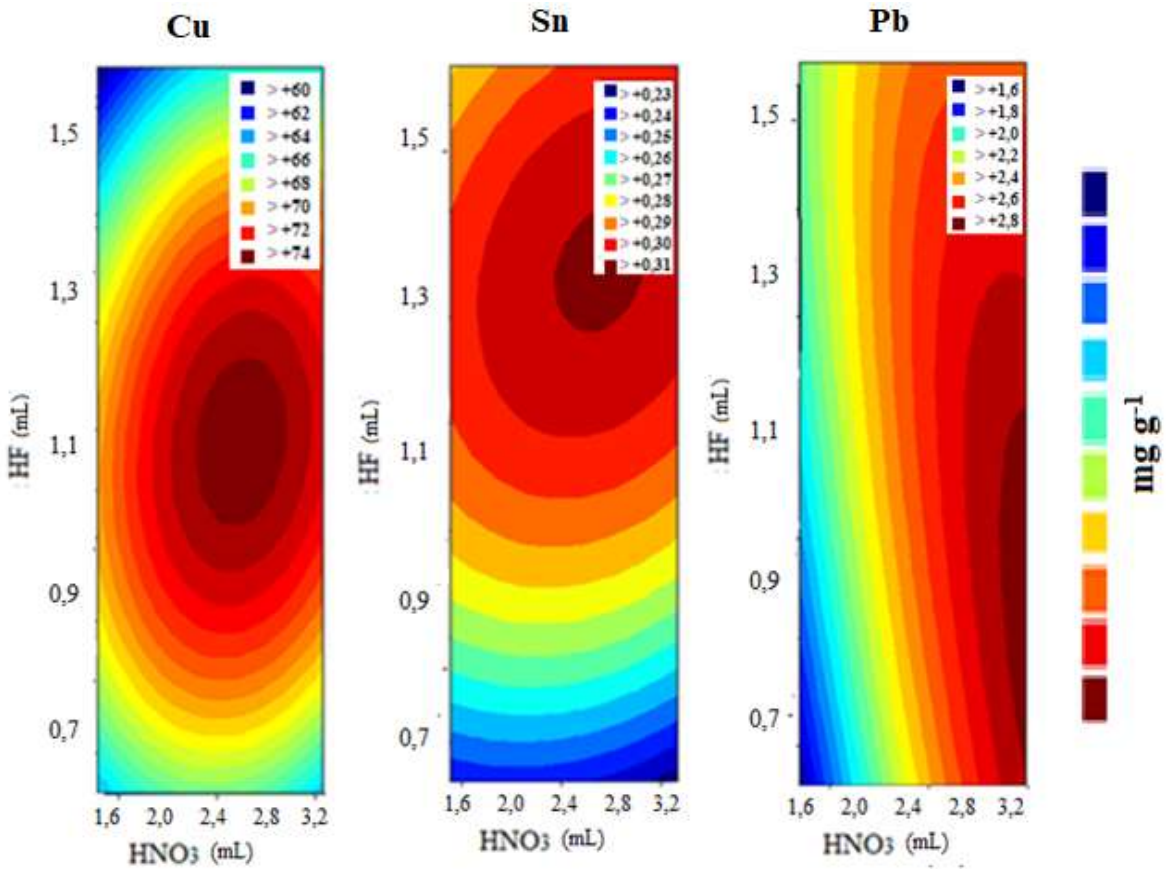
Tabela 20- Respostas do teste Shapiro-Wilk para cada analito referente ao preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3, onde w indica o valor obtido para a estatística.

Shapiro Wilk		w	p-valor
Cu	res	0,982	0,636
	rp	0,984	0,704
	rs	0,983	0,682
Pb	res	0,981	0,691
	rp	0,980	0,657
	rs	0,971	0,350
Sn	res	0,958	0,167
	rp	0,958	0,161
	rs	0,953	0,111

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

A partir dos gráficos de contorno (Fig. 6), avaliando-se as cores destacadas para a análise da concentração mássica (mg g^{-1}) de cada analito. Observa-se que para o Pb e Sn, quanto maior for o volume de HF e HNO_3 e menor quantidade de amostra, maior será a concentração mássica dos analitos. No entanto, o Cu alcança melhores extrações em volumes reduzidos de HF e HNO_3, além de menor quantidade de amostra, o que indica ser necessário estabelecer uma condição de compromisso de forma que seja possível a determinação simultânea dos analitos.

Figura 6 - Gráficos de contorno do preparo de amostras de tintas anti-incrustantes através da digestão assistida por micro-ondas com HF e HNO_3 para cada analito.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

A eficiente digestão utilizando HF e HNO_3, apresentado na Figura 7, mesmo o HF sendo um ácido fraco e não oxidante, provém da sua aplicação para amostras com óxidos estáveis insolúveis, principalmente com amostras que contém silicatos, pois o F^- é um ânion de grande poder complexante, além da presença do HNO_3, que é um forte agente oxidante, sobretudo em digestões assistidas por micro-ondas, em sistemas fechados, com o aumento da pressão e da temperatura, com essa mistura de ácidos proporcionando melhores extrações (KRUG, 2006; KRUG *et al.*, 2001).

Figura 7 - Aspecto dos digeridos obtidos através da digestão assistida por micro-ondas de tintas anti-incrustantes com HF e HNO_3.

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

As condições ótimas de cada variável, Tabela 21, obtidas através da função "Optimum()", são representadas por 2,0 mL (7,40 mol L^{-1}) de HNO_3 e 1,3 mL (9,45 mol L^{-1}) de HF, ao compará-las a outras pesquisas, foram submetidas a quantidades próximas, utilizadas em sistemas de blocos digestores da pesquisa de Silva *et al*.(2016), principalmente para o HF, que foi utilizado 1,0 mL.

No entanto, para a respectiva quantidade de amostra de 0,12 g, foi a digestão que ofereceu melhor eficiência, principalmente pelo fato de não ter resíduos nas soluções digeridas (Figura 20), mesmo com a necessidade de mais uma etapa de adição de H_3BO_3 para solubilização de HF, consequentemente para a dissolução de fluoretos.

Tabela 21- Valores das condições ótimas do preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3.

	HNO_3 (mL)	HF (mL)	Massa de amostra (g)
Codificado	-0,961	0,778	-1,682
Real	2,00	1,30	0,12

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

As variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a desejabilidade global através da função “desires()”, obtendo-se como resposta uma excelente desejabilidade de 0,99. Na Tabela 22, os resultados da função para cada analito também mostram excelentes desejabilidades, confirmando a eficiência referente à digestão das amostras.

Tabela 22- Respostas da função de desejabildiade, para cada analito, referente à otimização do método de preparo de amostra com soluções de HF e HNO_3.

	Pb	Sn	Cu
Resposta (mg g^{-1})	3,28	0,36	75,52
Desejabilidade	1,00	1,00	0,97
Desejabiladie Global		0,99	

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

4.2 Otimização dos parâmetros operacionais para determinação de Cu, Pb e Sn por LA-ICP-MS

Para a otimização de experimentos do LA-ICP-MS foi utilizado uma placa pintada com a tinta enriquecida com as soluções padrão de Cu, Pb e Sn e levada para secagem à temperatura ambiente. Na Apêndice A encontra-se a Tabela 40, referente à resposta obtida a partir do sinal integrado dos analitos Pb, Cu e Sn.

Os fatores distância entre a tocha e o cone de amostragem (mm), potencial de radiofrequência (W) e a vazão do gás carreador, He (mL min^{-1}) foram otimizados a partir do planejamento CCD de três variáveis com cinco replicatas no ponto central, totalizado em 19 experimentos, apresentado na Tabela 23.

Referente ao LA, o gás carreador, He, costuma ser utilizado para transportar o aerossol seco da amostra para o ICP, após a amostra ser ablada. Esse gás contribui para uma maior eficiência do carreamento de gotículas, além de favorecer os processos que ocorrem no plasma, possuindo também uma maior energia de ionização quando comparado ao gás Ar (GOIS *et al.*, 2017; HORN *et al.*, 2003; WANG; HATTENDORF; GÜNTHER, 2006).

Relacionado ao ICP-MS, a profundidade de amostragem (do inglês “*sampling depth*”), que é a distância entre a tocha e o cone de amostragem, depende de alguns fatores, tais quais são a energia de ionização do analito, a vazão do gás carreador, o diâmetro médio das partículas do aerossol, a matriz da amostra, o potencial de radiofrequência do plasma, dentre outros

(HORLICK *et al.*, 1985; KÁLOMISTA; KÉRI; GALBÁCS, 2017; NIEMAX, 2012; VANHAECKE; DAMS; VANDECASTEELE, 1993; ZHU; BROWNER, 1987).

Tabela 23– Representação dos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 variáveis para o método de LA-ICP-MS.

Ensaios	Valores codificados			Valores reais		
	Distância da tocha	Potencial de RF	Vazão do gás He	Distância da tocha (mm)	Potencial de RF (W)	Vazão do gás He (mL min^{-1})
1	-1	-1	-1	4,00	1180,00	350,00
2	1	-1	-1	12,00	1180,00	350,00
3	-1	1	-1	4,00	1420,00	350,00
4	1	1	-1	12,00	1420,00	350,00
5	-1	-1	1	4,00	1180,00	750,00
6	1	-1	1	12,00	1180,00	750,00
7	-1	1	1	4,00	1420,00	750,00
8	1	1	1	12,00	1420,00	750,00
9	0	0	0	8,00	1300,00	550,00
10	-1,682	0	0	1,30	1300,00	550,00
11	1,682	0	0	14,70	1300,00	550,00
12	0	-1,682	0	8,00	1100,00	550,00
13	0	1,682	0	8,00	1502,00	550,00
14	0	0	-1,682	8,00	1300,00	214,00
15	0	0	1,682	8,00	1300,00	886,00
16	0	0	0	8,00	1300,00	550,00
17	0	0	0	8,00	1300,00	550,00
18	0	0	0	8,00	1300,00	550,00
19	0	0	0	8,00	1300,00	550,00

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Além das escolhas dos parâmetros para otimização, foi realizado um estudo para determinar a melhor frequência entre 5, 10, 20 Hz disponíveis para o LA. O melhor desempenho ao realizar a análise durante 20s foi da frequência de 5Hz, sendo escolhida para realizar a análise em todas as amostras, pelo fato dessa frequência apresentar intensidade de sinal constante para todos os analitos no intervalo de tempo requisitado.

O sumário dos modelos foi obtido com o tratamento de dados pelo *Software* R a partir da função “summary()”, do pacote “qualityTools” (ROTH, 2016). Para o modelo completo foi realizada a análise da significância estatística dos termos da equação, apresentado na Tabela 24. Ao excluir os termos não significativos do modelo completo, há a criação dos modelos ajustados, Tabela 25, os quais apresentaram coeficientes de determinação bem próximos a 1 para todos os analitos.

Tabela 24– Sumário do modelo completo para cada analito referente à otimização do método de LA-ICP-MS. Usando-se a codificação A ≡ Distância da tocha(mm); B ≡ Potencial de Radiofrequência (W); C ≡ Vazão do gás carreador, He (mL min^{-1}).

Regressor	Valor estimado	Desvio Padrão	$t_{calculado}$	p-valor (> | T |)
		Cu		
Intercepto	341182463,00	51381247,00	6,64	0,0001
A	-42621804,00	1637315,00	-26,03	0,0000
B	65386073,00	1336862,00	48,91	0,0000
C	6205333,00	2282303,00	2,72	0,0216
I(A^2)	-77153330,00	17776428,00	-4,34	0,0015
I(B^2)	-44747363,00	17974409,00	-2,49	0,0320
I(C^2)	-70060497,00	17114663,00	-4,09	0,0022
A:B	-15293904,00	2282303,00	-6,70	0,0001
A:C	11391661,00	2077332,00	5,48	0,0003
B:C	-9778792,00	2282303,00	-4,29	0,0016
A:B:C	20763936,00	2077332,00	10,00	0,0000
R^2= 0,99		R^2 ajustado = 0,99		
		Pb		
Intercepto	78892900,00	1243782,00	63,43	0,0000
A	-41331733,00	452829,00	-91,28	0,0000
B	19867073,00	574523,00	34,58	0,0000
C	13445110,00	369733,00	36,36	0,0000
I(A^2)	3709673,00	515518,00	7,20	0,0001
I(B^2)*	-1257944,00	755528,00	-1,67	0,1303
I(C^2)	2329316,00	491527,00	4,74	0,0011
A:B	-14659110,00	574523,00	-25,52	0,0000
A:C	-4707173,00	574523,00	-8,19	0,0000
B:C	6814683,00	631211,00	10,80	0,0000
A:B:C	-3095396,00	631211,00	-4,90	0,0008
R^2 = 0,99		R^2 ajustado = 0,99		
		Sn		
Intercepto	1492945,00	33505,00	44,56	0,0000
A	-444335,00	12522,00	-35,49	0,0000
B	207814,00	15178,00	13,69	0,0000
C	135794,00	51099,00	2,66	0,0289
I(A^2)	-126274,00	14505,00	-8,71	0,0000
I(B^2)	97292,00	16749,00	5,81	0,0004
I(C^2)	-64214,00	27106,00	-2,37	0,0453
A:B *	-3898,00	21039,00	-0,19	0,8576
A:C*	31464,00	56550,00	0,56	0,5932
B:C	143660,00	56377,00	2,55	0,0343
A:B:C *	-112703,00	53593,00	-2,10	0,0686

R^2= 0,99	R^2 ajustado = 0,99

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

*termos sem significância estatística

Tabela 25 - Equação do modelo ajustado para cada analito referente à otimização do método de LA-ICP-MS. Usando-se a codificação x_1≡ Distância da tocha; x_2≡ Potencial de Radiofrequência (W); x_3≡ Vazão do gás carreador, He (mL min^{-1}).

Analitos	Equação	R^2	R^2 ajustado
Cu	$3,4x10^8-4,3x10^7x_1+6,5x10^7x_2+6,2x10^6x_3-7,7x10^7x^2_1-4,4x10^7x^2_2-7,0x10^7x^2_3-1,5x10^7x_1x_2+1,1x10^7x_1x_3-9,7x10^6x_2x_3+2,1x10^7x_1x_2x_3$	0,99	0,99
Pb	$7,8x10^7-4,2x10^7x_1+1,9x10^7x_2+1,3x10^7x_3 + 3,9x10^6x^2_1+2,6x10^6x^2_3-1,5x10^7x_1x_2-4,7x10^6x_1x_3+7,4x10^6x_2x_3-3,7x10^6x_1x_2x_3$	0,99	0,99
Sn	$1,4x10^6-4,5x10^5 x_1+2,3x10^5x_2+8,7x10^4x_3-1,1x10^5 x^2_1+9,9x10^4x^2_2+1,0x10^5x_2x_3$	0,97	0,95

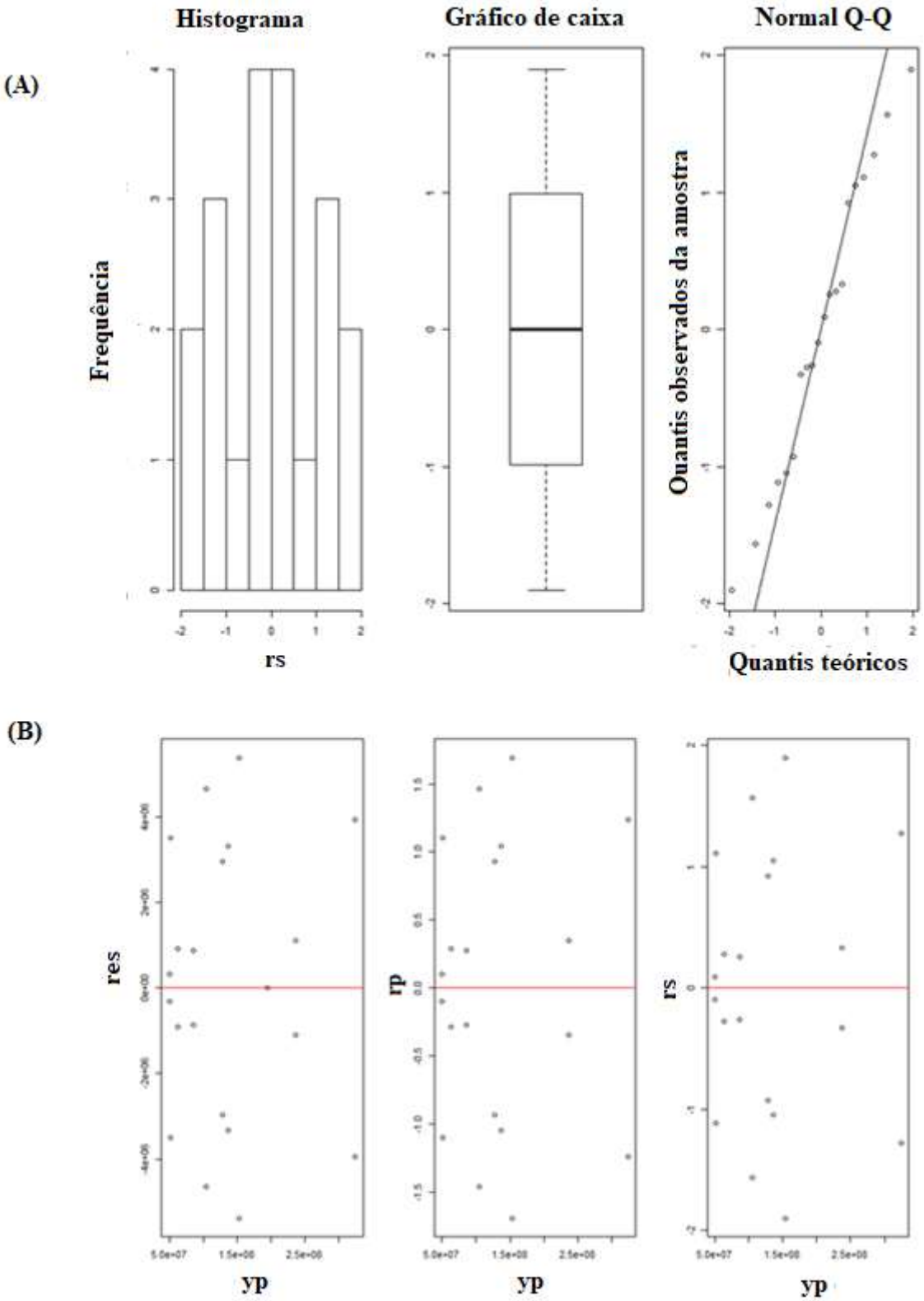
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Foram estimados os resíduos: ordinário (res), padronizado internamente (rp) e padronizado externamente (rs), para a verificação da homocedasticidade e normalidade dos resíduos do modelo, referente à cada analito. Esses resíduos foram submetidos aos mesmos procedimentos realizados anteriormente.

O histograma apresenta distribuição normal, para todos os analitos, caracterizado pelo formato de sino. No gráfico de caixa, observa-se distribuição normal para os analitos, com exceção para o Sn, o qual a mediana não está exatamente no centro da caixa. Para o gráfico de distribuição normal Q-Q, os dados possuem característica linear, logo, há distribuição normal para todos os analitos modelados (Gráficos 10A, 11A e 12A).

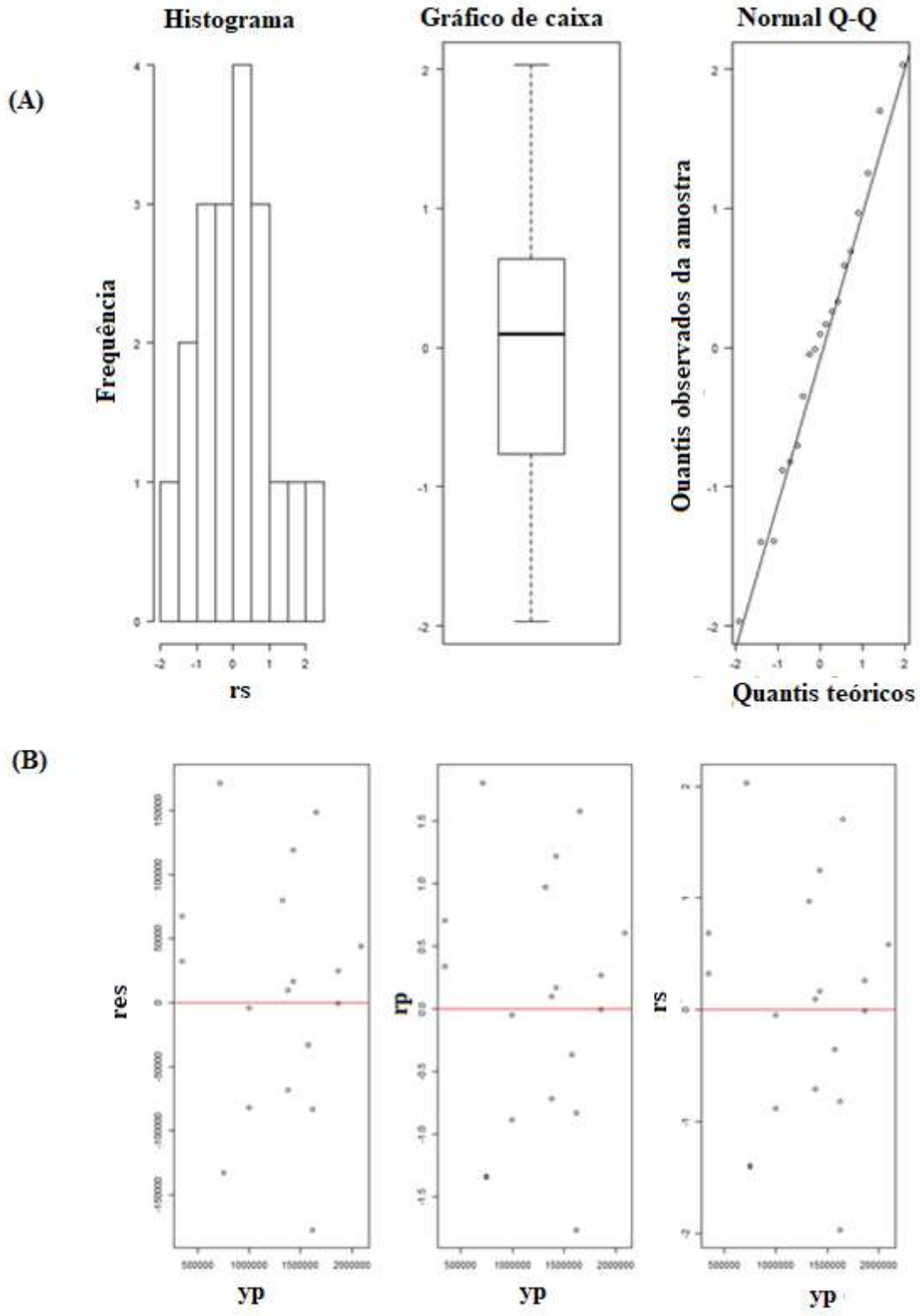
Os diagramas de dispersão dos resíduos (Gráficos 10B, 11B, 12B) apresentam pontos distribuídos em torno do zero, com indícios de que a variância dos resíduos é homocedástica.

Gráfico 10 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Cu.



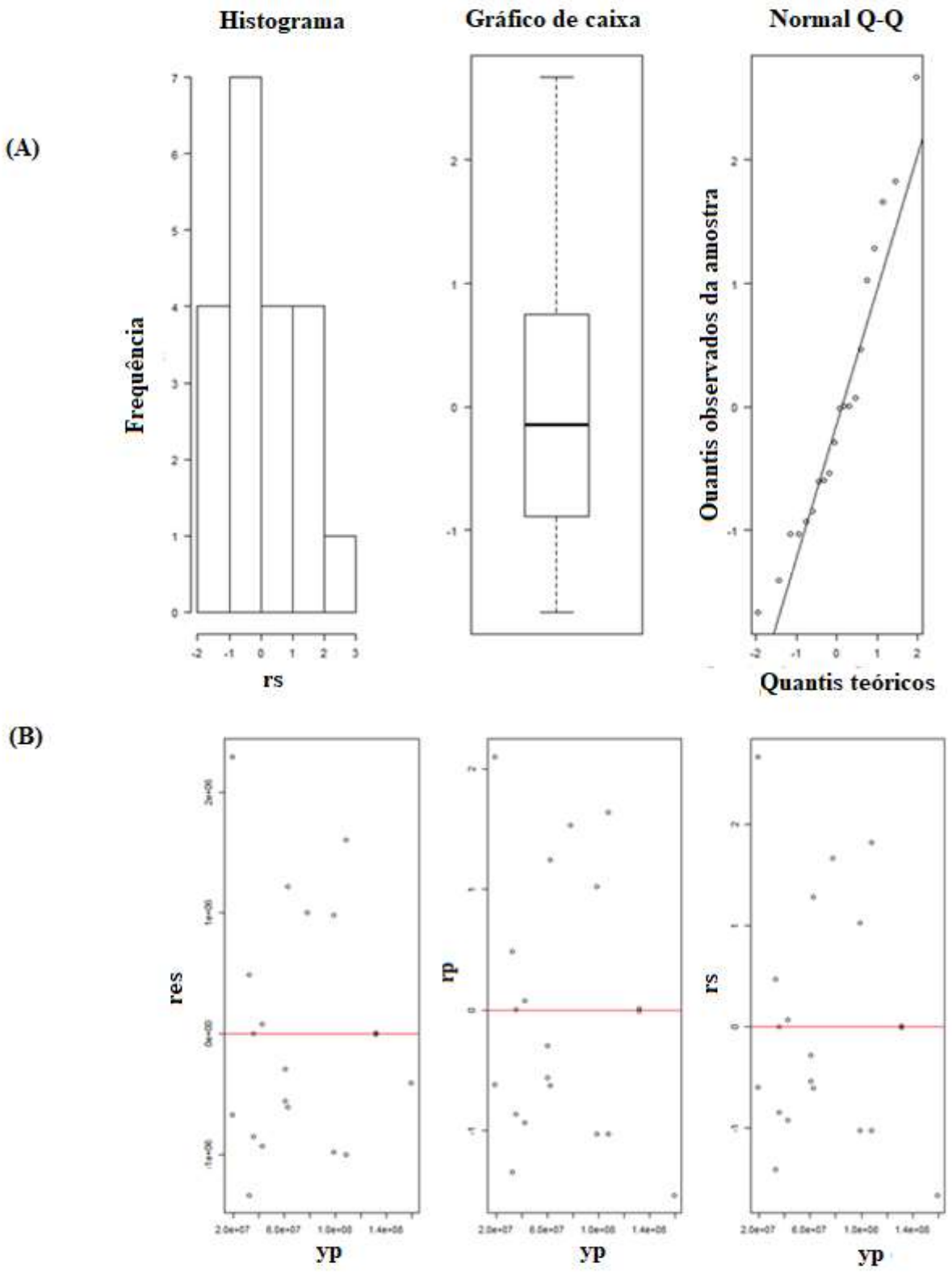
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 11 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Sn.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 12 - Avaliação da normalidade dos resíduos (A) e da dispersão dos resíduos para avaliar a homocedasticidade (B) do modelo ajustado para o Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

O teste Shapiro-Wilk foi aplicado para a confirmação da análise de normalidade dos resíduos, relacionado às hipóteses, H_0 = distribuição normal e H_1= diferente da distribuição normal. Foi confirmada a normalidade dos dados residuais, não rejeitando-se a hipótese nula, resultando em p-valor > 0,05, entre 0,14 e 0,99, Tabela 26.

Tabela 26 - Resultados do teste Shapiro Wilk para cada analito referente à otimização do método de LA-ICP-MS, onde w indica o valor obtido para a estatística.

Shapiro Wilk		w	p-valor
Cu	res	0,96	0,55
	rp	0,96	0,48
	rs	0,97	0,79
Pb	res	0,93	0,14
	rp	0,93	0,18
	rs	0,94	0,21
Sn	res	0,98	0,93
	rp	0,98	0,93
	rs	0,99	0,99

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

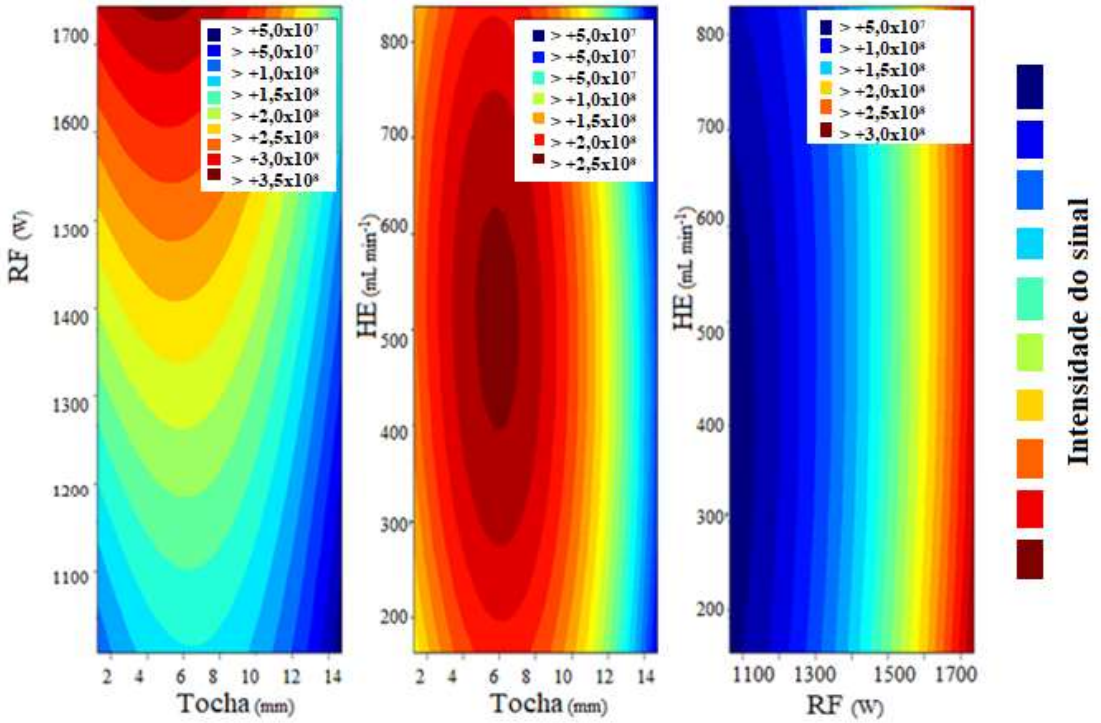
Ao ser selecionado um conjunto de condições operacionais para análise de múltiplos elementos, deve-se garantir que as melhores condições sejam escolhidas para um sinal analítico máximo, resultando em uma maior sensibilidade da análise.

O estudo dos gráficos de contorno mostra a interação entre o sinal analítico e todos os fatores para cada analito (Figuras 8, 9 e 10).

Em princípio, observa-se que a região de maior sinal analítico (com base nas cores que correspondem a intensidade do sinal para cada analito) é obtida ao aumentar o potencial de radiofrequência e a vazão do gás carreador (He), mediante a redução da distância entre a tocha e o cone de amostragem.

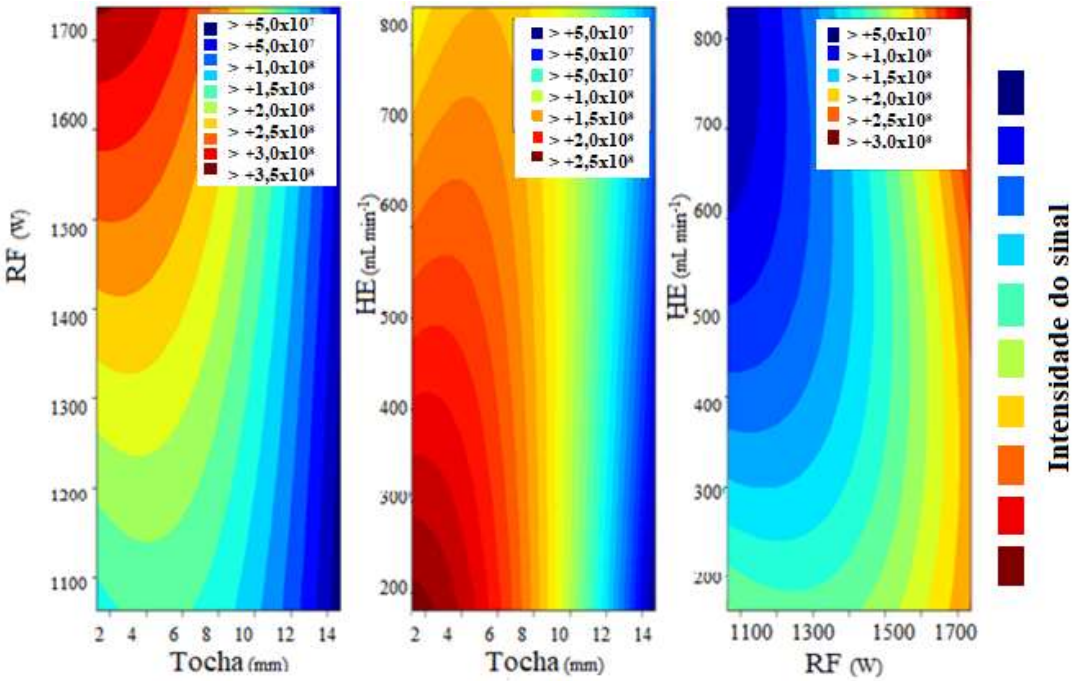
As interações entre esses fatores ocorrem desta forma pelo fato do aumento do potencial de radiofrequência ocasionar a elevação da temperatura do plasma, e à medida que é reduzida a distância entre a tocha e o cone de amostragem, deve-se aumentar a vazão do gás carreador para a obtenção de sinal analítico máximo (TAYLOR, 2000).

Figura 8 - Gráficos de contorno referentes ao comportamento dos parâmetros instrumentais otimizados referente ao método de LA-ICP-MS para Cu.



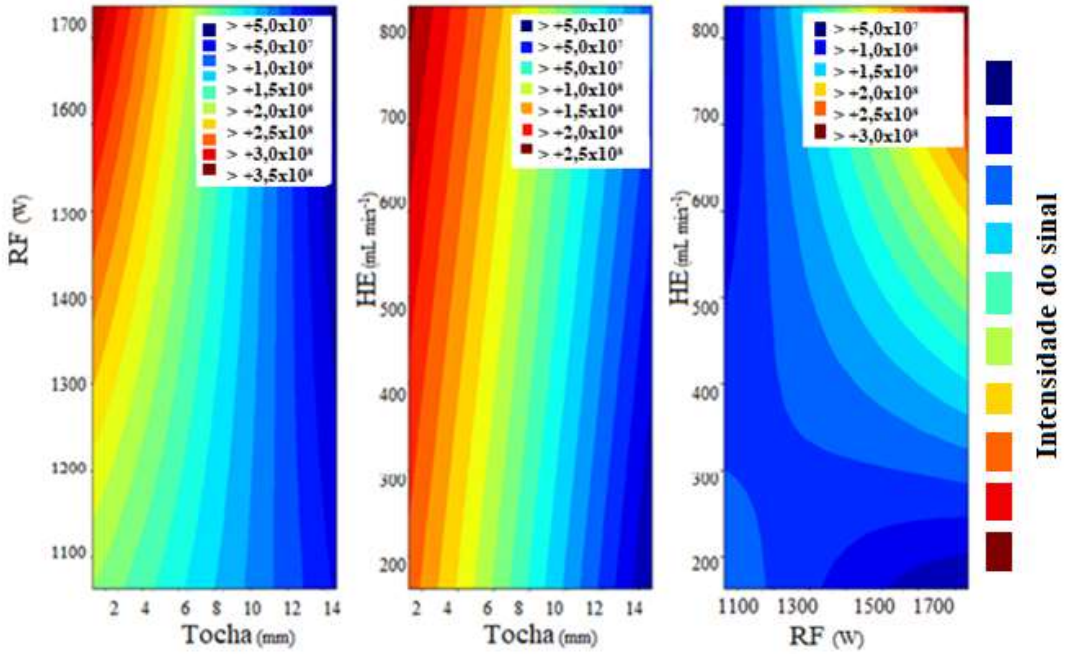
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Figura 9- Gráficos de contorno referentes ao comportamento dos parâmetros instrumentais otimizados referente ao método de LA-ICP-MS para Sn.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Figura 10- Gráficos de contorno referentes ao comportamento dos parâmetros instrumentais otimizados referente ao método de LA-ICP-MS para Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Os valores ótimos das variáveis experimentais, Tabela 27, foram encontradas através da função de "optimum()", presente no pacote "Lattice" (SARKAR, 2008), resultando em valores adequados dentro das faixas pré-estabelecidas normalmente utilizadas para determinação por LA-ICP-MS, tais quais são distância entre a tocha e o cone de amostragem de 3,9 mm, potencial de radiofrequência de 1500 W e vazão do gás carreador, He de 567 mL min^{-1}.

A desejabilidade foi obtida através da função "desires()", presente no pacote "Lattice" (SARKAR, 2008), Tabela 28, proporcionando uma excelente desejabilidade global, de 0,90, como também para cada analito com resultados iguais e bem próximos a 1, com exceção do Sn, possuindo adequada desejabilidade.

Tabela 27- Resultados das condições ótimas referente ao método de LA-ICP-MS. Onde Tocha ≡ Distância entre a tocha e o cone de amostragem (mm); RF ≡ Potencial de Radiofrequência(W) e Vazão ≡ Vazão do gás carreador, He (mL min^{-1}).

	Tocha	RF	Vazão
Codificado	-1,030	1,680	0,083
Real	3,9	1500	567

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Tabela 28- Resultados da função de desejabilidade para cada analito na otimização do método de LA-ICP-MS.

	Pb	Sn	Cu
Respostas (Sinal)	$1,9x10^8$	$2,5x10^6$	$3,1x10^8$
Desejabilidade	1,00	0,79	0,93
Desejabilidade Global		0,90	

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

4.3 **Comparação dos resultados analíticos**

Na Tabela 29 são apresentadas as médias e intervalos de confiança das concentrações para cada analito, em cada método analítico e marcas de tinta.

Observa-se que o método que utiliza a mufla é o que possui menor concentração em todos os analitos na maioria das marcas de tintas, principalmente para o Cu, ou seja, mesmo com o aumento da temperatura para 900 º C não foi alcançada uma maior concentração desse analito, visto que essa técnica é realizada a partir da oxidação da matriz orgânica através do ar ou O_2, geralmente em altas temperaturas. Ocorre volatilização da matriz como CO_2 e H_2O, ao passo que os analitos são aparentemente retidos no resíduo sólido, as cinzas, as quais são solubilizadas com o uso de ácidos. Entretanto, Junto com o resíduo gerado, podem ocorrer perdas consideráveis de analitos (ŁOBIŃSKI; MARCZENKO, 1996).

Contudo, os demais métodos, com exceção do LA-ICP-MS, obtiveram resultados na mesma faixa de valor para todos os analitos, pois o HF, como também o HCl, atuam como agente solubilizante a partir da formação de íons complexos estáveis com cátions. Essa complexação intensifica a solubilização da mistura de soluções e auxilia na redução da hidrólise dos cátions. Ao ser utilizado o HNO_3 (poderoso agente oxidante) em conjunto ou não desses ácidos, proporcionou digestões com resultados satisfatórios entre si (MARLAP, 2004).

Tabela 29 – Resultados das médias e intervalos de confiança das digestões assistidas por micro-ondas, digestão ácida com auxílio da mufla e LA-ICP-MS .

marcas/ cores	Analitos	HCl + HNO_3	HNO_3	HF + HNO_3	MUFLA	LA-ICP-MS
CV	Cu	114 ± 3	114 ±8	112 ± 7	88 ± 4	126 ± 14
	Pb	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,4	0,7 ±0,2	2,10 ± 0,02
	Sn	1,0 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,5	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,01
MV	Cu	220 ± 62	287 ± 36	253 ± 9	179 ± 57	317 ± 5
	Pb	0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,98 ±0,28	0,73 ± 0,16	2 ± 0,5
	Sn	0,8 ± 0,4	1,2 ± 0,1	1,7 ± 0,3	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,2
MP	Cu	238 ± 12	239 ± 7	221 ± 17	170 ± 1	244 ±14
	Pb	1,0 ± 0,4	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,8	0,59 ±0,03	0,80 ± 0,03
	Sn	1,8 ± 0,6	1,0 ± 0,2	2 ± 1	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,07
CP	Cu	84 ± 3	90 ± 2	89 ± 2	61 ± 4	12 ± 12
	Pb	0,59 ± 0,04	0,86 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,4	0,80 ± 0,02
	Sn	0,72 ± 0,05	0,80 ± 0,15	1,0 ± 0,5	0,8 ± 0,3	0,11 ± 0,01
FB	Cu	116 ± 0,4	93,6 ± 0,2	75,8 ± 0,1	85 ± 27	293 ± 19
	Pb	3,61 ± 0,01	3,18 ± 0,07	3,01 ± 0,01	2 ± 0,3	14 ± 7
	Sn	0,27 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,12 ± 0,11	0,15 ± 0,08

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

O estudo de comparações das médias das concentrações (mg g^{-1}) dos analitos foi realizado entre o método que utiliza a mufla (método padrão) e digestão assistida por micro-ondas e aquele com o obtido pela técnica de LA-ICP-MS. Foi usado o *software* R para a implementação do método não-paramétrico através do pacote “nparLD” (NOGUCHI *et al.*, 2012), o qual utiliza-se de cálculos estatísticos do teste Tipo-Wald (WTS), da análise de variância, ANOVA e o teste de Hotelling T^2, como também a estimativa do efeito relativo de tratamento (RTE) (BRUNNER; MUNZEL; PURI, 1999).

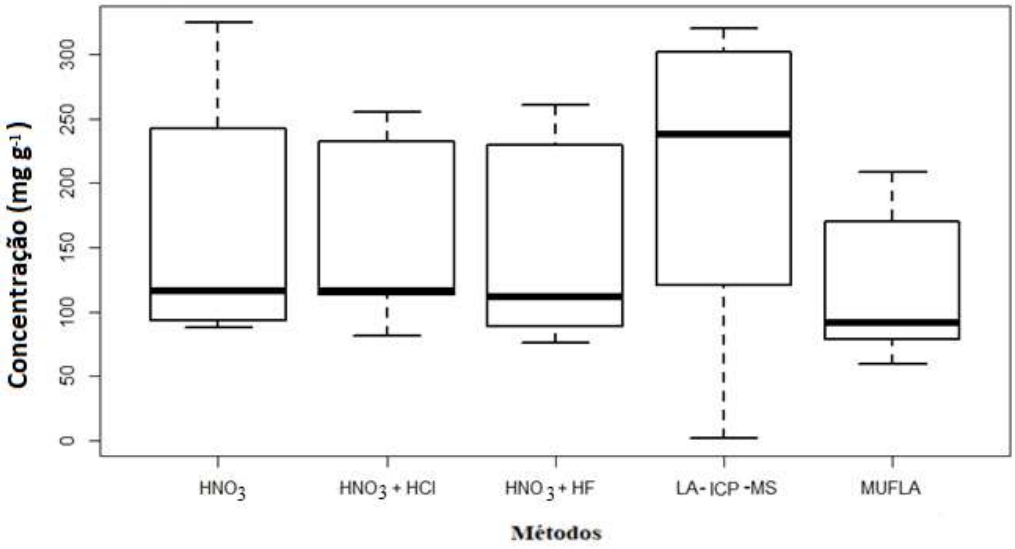
Os resultados adquiridos através desta metodologia de cálculos estatísticos WTS e ANOVA são similares aos resultados obtidos por técnicas paramétricas, como a análise da variância normalmente utilizada. No entanto, para essa metodologia não há necessidade da especificação da estrutura de covariância, sendo dispensável o conhecimento da distribuição da variável de resposta (FAGUNDES, 2012).

A metodologia do teste de Hotelling T^2 segue um critério, em que sua distribuição pode ser aproximada pela distribuição F, sendo que a precisão e eficiência desta estatística costuma ser influenciada pela estrutura da matriz de covariâncias e variâncias (FAGUNDES, 2012).

Portanto, esse método foi escolhido devido ao fato de o tamanho amostral ser muito pequeno, o que prejudica a verificação da distribuição normal dos dados. Isso significa que as metodologias não-paramétricas são as mais recomendadas para esses tipos de caso (FAGUNDES, 2012).

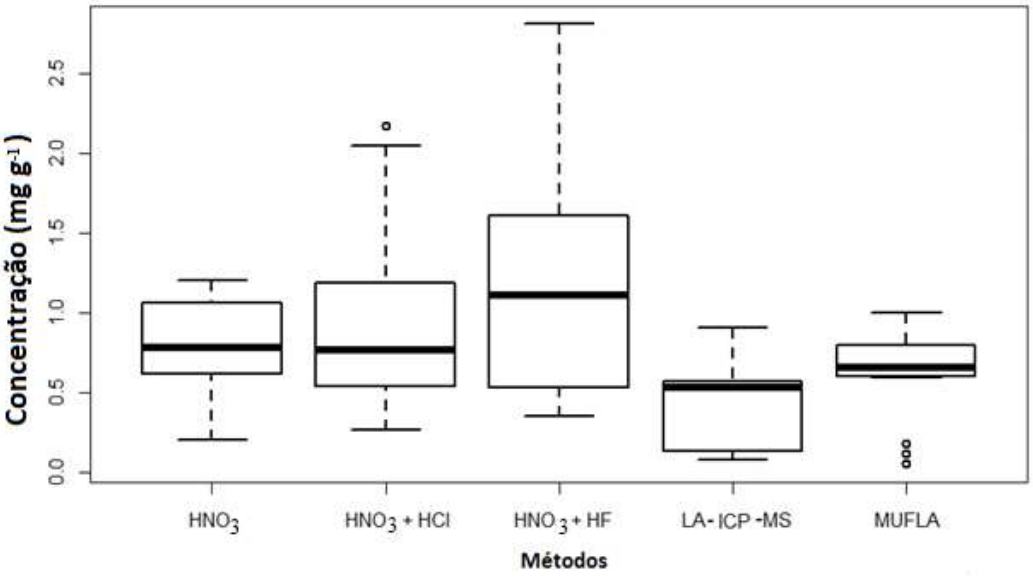
Nos Gráficos 13, 14 e 15, foram apresentados os gráficos de caixa para a comparação da equivalência entre a decomposição que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS, para a determinação de cada analito, Cu, Sn e Pb, respectivamente. Observa-se que, para todos os analitos, não há a distribuição normal, o que era esperado devido ao pequeno número de observações. Além disso, existem valores discrepantes que indicam que uma abordagem de uma estatística não-paramétrica seja adotada.

Gráfico 13 - Gráfico de caixa para a comparação entre a digestão ácida que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-IC-PMS na determinação de Cu.



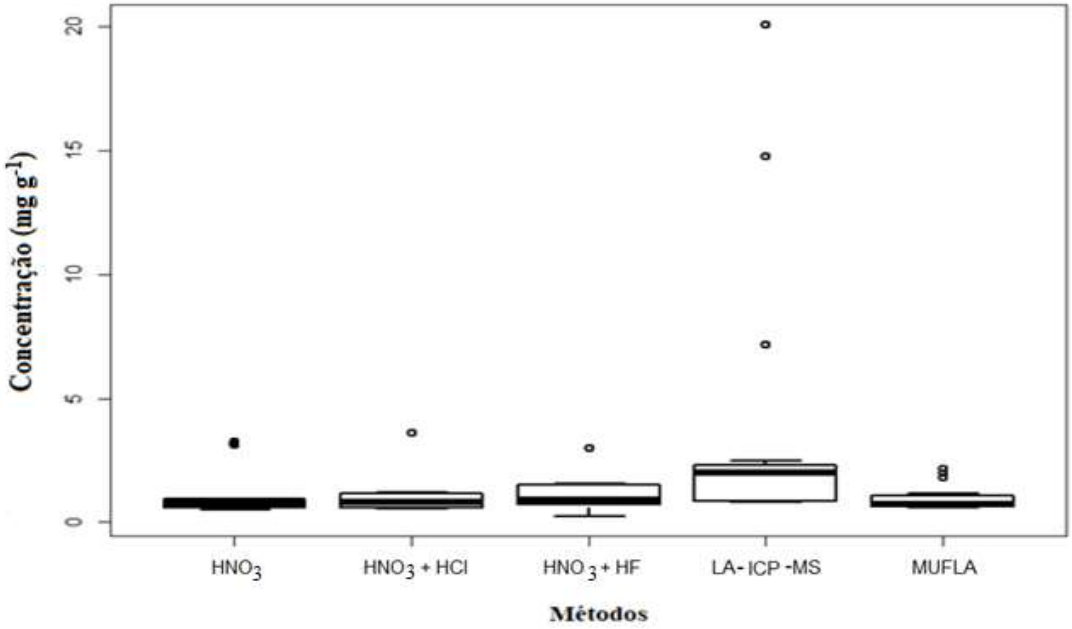
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 14 - Gráfico de caixa para a comparação entre a digestão ácida que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS na a determinação de Sn.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 15 - Gráfico de caixa para a comparação entre a digestão ácida que utiliza a mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS na a determinação de Pb.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

4.3.1 Análise não-paramétrica de dados longitudinais

Foi empregado o modelo *ld.f1*, o qual refere-se ao planejamento experimental com um fator de dados longitudinais para um grupo homogêneo de sujeitos, para a comparação entre os métodos analíticos. Esse modelo apresenta os resultados dos testes WTS, Hotelling T^2, análise da variância (ANOVA), e o RTE referente a cada método.

O RTE indica a probabilidade de que uma medida para um grupo em um determinado momento seja maior que o valor dessa variável em qualquer outra combinação de grupo e método. Os dados são representados utilizando o intervalo de confiança de 95%, apresentando um valor entre 0 e 1, se RTE for menor ou igual a 0,5, não há efeito, caso contrário, quanto maior RTE, maior será o efeito (SCHILD, *et al*., 2016).

Na Tabela 30 são apresentados os RTE para a determinação de Cu em todos os métodos. Comparando-se ao método de que utiliza a mufla (RTE=0,35) com os demais métodos, estes possuem RTE acima de 0,5, variando entre 0,51 e 0,64, exceto para o método que utiliza HNO_3 + HF (RTE = 0,46). Constatando-se que esses métodos com RTE > 0,5 (HNO_3, HNO_3+HCl e LA-ICP-MS) tendem a ter valores maiores que a resposta média das concentrações, principalmente o método de LA-ICP-MS que possui maior RTE, 0,64.

Tabela 30 – Estudo estatístico comparativo para a determinação de Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1.

Efeito Relativo do Tratamento, RTE			
Método	Média do posto	Número de observações	RTE
Mufla	26,400	15	0,345
HNO_3	41,333	15	0,544
HNO_3 + HCl	38,800	15	0,511
HNO_3 + HF	34,933	15	0,459
LA-ICP-MS	48,533	15	0,640
Teste de Wald, WTS			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	137,57	4	$9,3 \times 10^{-29}$
Teste de Hotelling			
Estatística	Graus de liberdade 1	Graus de liberdade 2	p-valor
27,02	4	11	$1,2 \times 10^{-5}$
Análise da variância, ANOVA			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	8,265	1,344	0,0016

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Na mesma tabela também são fornecidos os resultados dos cálculos estatísticos dos testes WTS, Hotelling T^2 e ANOVA, as quais possuem a análise de significância estatística da diferença entre os métodos, através do estudo das hipóteses (nula e alternativa), com todos apresentando p-valor bem abaixo de 0,05, onde WTS alcançou p-valor de $9,3 \times 10^{-29}$, o teste de Hotteling, p-valor de $1,2 \times 10^{-5}$, e o ANOVA, p-valor de 0,0016. Sendo assim, rejeita-se a hipótese nula, isto é, os métodos possuem uma diferença estatística significante para o analito Cu.

Na Tabela 31 foram apresentados os resultados do mesmo estudo citado anteriormente, porém, para o analito Sn. No entanto, para esse analito, o método com HF +HNO_3 apresentou maior RTE, 0,66 , sendo assim comparado à decomposição que utiliza a mufla (RTE=0,44), esse método tem a maior probabilidade de alcançar valores maiores que a resposta média das concentrações do analito, diferentemente do método de LA-ICP-MS, pela razão de seu RTE ser o menor de todos (0,26).

Tabela 31- Estudo estatístico comparativo para a determinação de Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1.

Efeito Relativo do Tratamento, RTE			
Método	Média do posto	Número de observações	RTE
Mufla	33,400	15	0,439
HNO_3	41,533	15	0,547
HNO_3 + HCl	44,533	15	0,587
HNO_3 + HF	50,200	15	0,663
LA-ICP-MS	20,333	15	0,264
Teste de Wald, WTS			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	58,54	4	$5,9 \times 10^{-12}$
Teste de Hotelling			
Estatística	Graus de liberdade 1	Graus de liberdade 2	p-valor
11,50	4	11	0,0006
Análise da variância, ANOVA			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	13,052	3,166	$7,2 \times 10^{-9}$

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Relacionado aos resultados dos cálculos estatísticos, na Tabela 31, para os testes WTS, ANOVA e Hotelling T^2, apresentaram p-valor abaixo de 0,05, rejeitando-se a hipótese nula, com p-valor variando de $5,9 \times 10^{-12}$ a 0,0006, logo, os métodos possuem uma diferença

estatística significante para o analito Sn.

Para o analito Pb foram apresentados os resultados desse estudo na Tabela 32, a qual mostra que o RTE, para a maioria dos métodos, foi abaixo de 0,5, mas bem próximos entre si, variando de 0,41 a 0,49, com exceção para o LA-ICP-MS, que obteve RTE de aproximadamente 0,70, e consequentemente, é o método que assume valores maiores que a resposta média das concentrações do analito. Referente aos cálculos estatísticos, os testes exibiram p-valor abaixo de 0,05, variando de $3,7 \times 10^{-7}$ a 0,005, rejeitando-se a hipótese nula, afirmando que os métodos possuem uma diferença estatística significante.

Tabela 32– Estudo estatístico comparativo para a determinação de Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1.

Efeito Relativo do Tratamento, RTE			
Método	Média do posto	Número de observações	RTE
Mufla	31,700	15	0,416
HNO_3	31,866	15	0,418
HNO_3 + HCl	35,833	15	0,471
HNO_3 + HF	37,733	15	0,496
LA-ICP-MS	52,867	15	0,698
Teste de Wald, WTS			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	35,476	4	$3,7 \times 10^{-7}$
Teste de Hotelling			
Estatística	Graus de liberdade 1	Graus de liberdade 2	p-valor
6,968	4	11	0,005
Análise da variância, ANOVA			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	5,893	2,659	$9,1 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

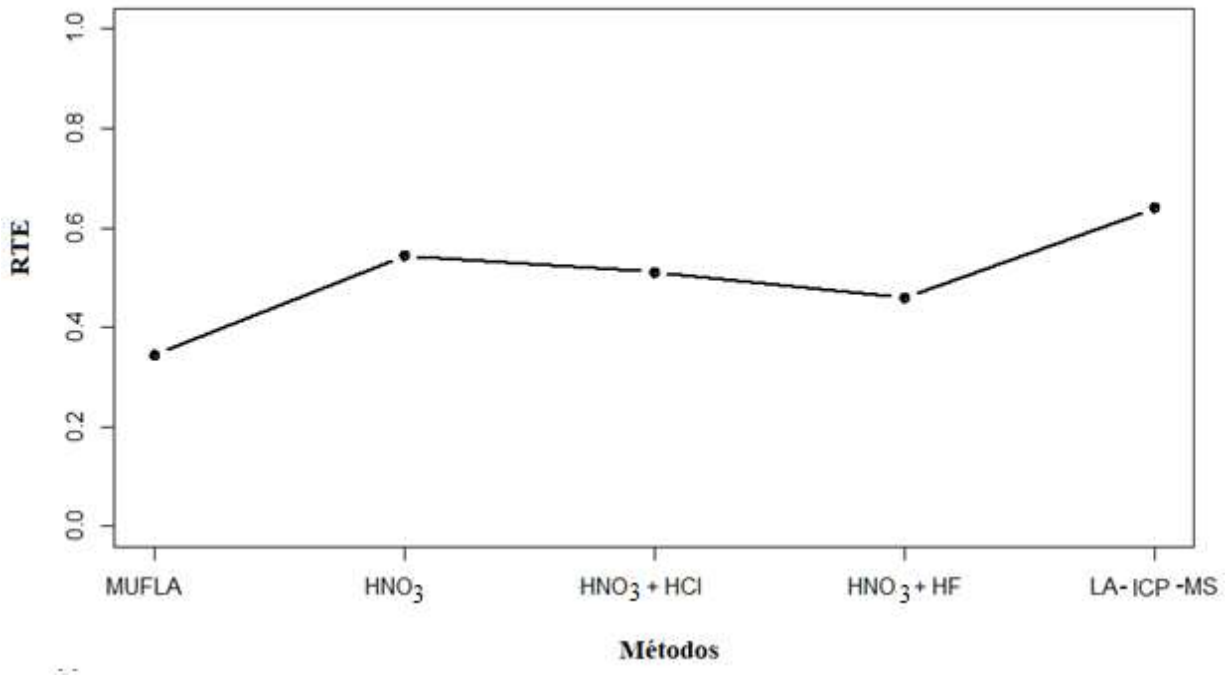
De modo geral, essa análise através do modelo *ld.f1*, do pacote “nparLD”, mostrou que todos os métodos tiveram uma diferença estatística significante referente às respostas dos testes com cálculos estatísticos, WTS, Hotelling T^2 e ANOVA.

Entretanto, ao ser estimado o efeito relativo de tratamento, os analitos tiveram em comum o fato de não possuírem respostas relevantes para o método que utiliza a mufla, isto é, o RTE foi abaixo de 0,5 para todos os analitos.

Para a determinação do Cu, não existe diferença com significância estatística quando se compara a determinação por via seca com a digestão assistida por micro-ondas usando a combinação ácida das soluções de HNO_3 e HF baseada no efeito relativo do tratamento (RTE).

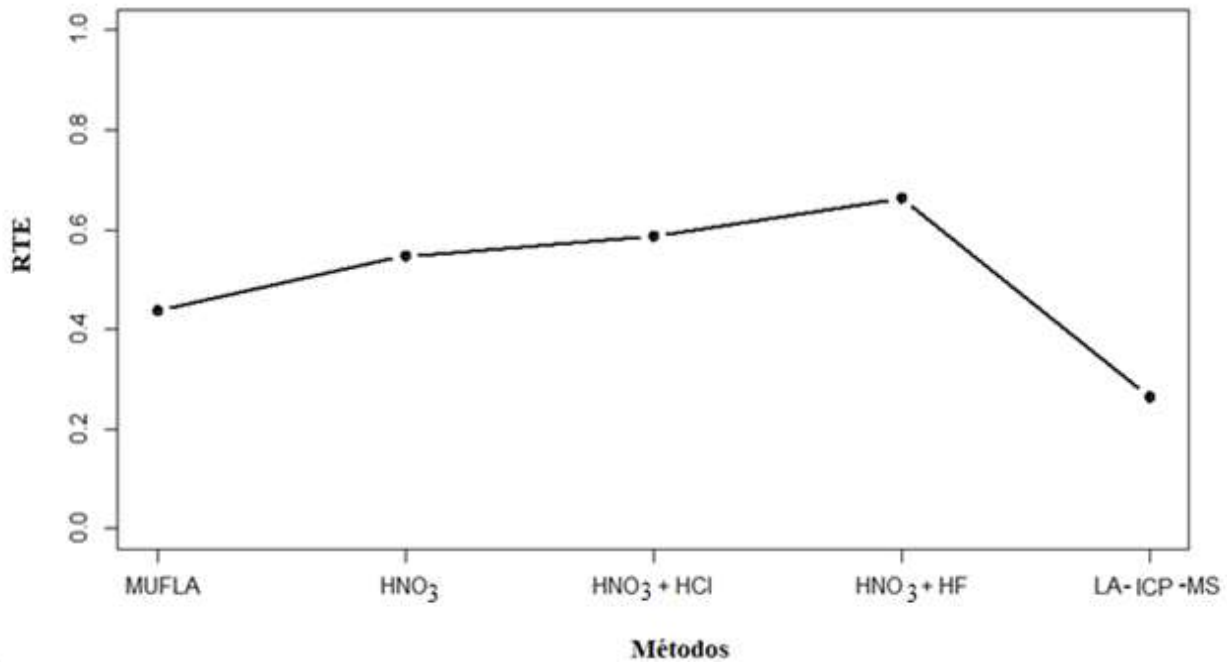
No caso da determinação de Sn, existe uma diferença significativa entre o método que utiliza a mufla e os demais métodos empregados neste trabalho. No entanto, a comparação dos resultados entre a digestão ácida com o auxílio da mufla e LA-ICP-MS pode ter sido prejudicada pela presença de um valor atípico (Tabela 29 – Amostra CP). Apesar disso, a remoção desta amostra atípica poderia indicar que não existe diferença estatística significante entre as metodologias propostas. Para a determinação de Pb, não existe uma diferença com significância estatística entre o método da decomposição por via e os demais métodos propostos, exceto o LA-ICP-MS baseado no efeito relativo do tratamento. Essa discussão pode ser visualizada nos gráficos 16, 17 e 18, que mostra o comportamento do RTE para os métodos em cada analito.

Gráfico 16 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1.



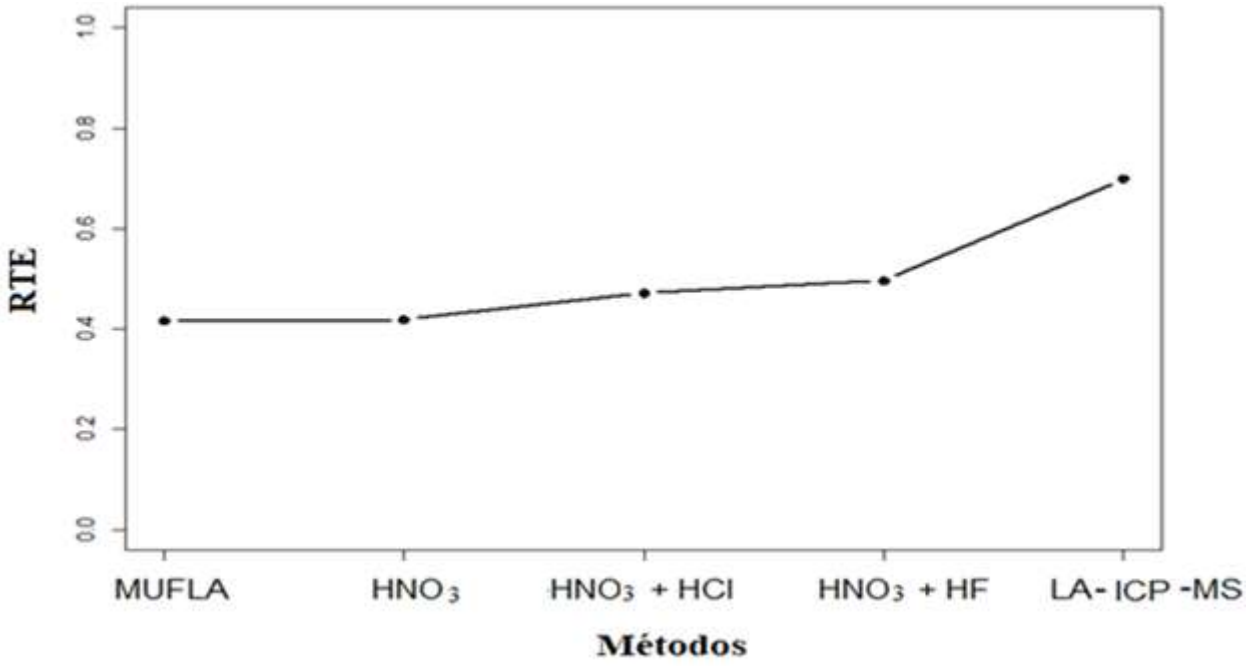
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 17 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 18 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas e LA-ICP-MS empregando o modelo LD F1.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

4.3.2 Análise não-paramétrica de dados longitudinais retirando o método de LA-ICP-MS

Devido ao método de LA-ICP-MS não ter atingido a expectativa de obter resultados adequados para ser comparada ao do ICP OES, por razão da não variabilidade amostral identificada nos resultados (Tabela 29 do item 4.3.1), foi impossibilitada uma análise correta entre esses métodos.

Dessa forma, foi também realizada uma análise não-paramétrica com a retirada das concentrações obtidas a partir do método de LA-ICP-MS. Sendo observado na Tabela 35, que o Pb foi o único analito que teve alteração nos resultados dos testes Hotelling T^2, Wald e ANOVA, obtendo-se p-valor > 0,05. Constatando-se que não há rejeição da hipótese nula, isto é, os métodos não possuem uma diferença estatística significante para o Pb.

Referente ao efeito relativo de tratamento, os valores alcançam a mesma concepção das respostas que incluem o método de LA-ICP-MS, como pode ser observado no caso do Cu (Tabela 33), o método que utiliza a mufla (RTE = 0,36) possui menor RTE ao ser comparado aos demais, os quais são propensos a obter valores maiores que a resposta média das concentrações, principalmente o método que utiliza HNO_3, que possui maior RTE de aproximadamente 0,6. Com exceção para o método que utiliza $HF+HNO_3$, que continua não possuindo diferença com significância estatística (RTE < 0,5).

Tanto para o Sn (Tabela 34) quanto para o Pb (Tabela 35), o método com $HF +HNO_3$ foi o que apresentou maior RTE, 0,62 e 0,54, respectivamente, possuindo maior probabilidade de alcançar valores maiores que a resposta média das concentrações nesse método, se comparado à mufla, que possui RTE < 0,5 para ambos. Para esses analitos foram obtidos alguns resultados diferentes do item 4.3.1, como no caso do Pb, que nenhum desses métodos possuíam significância estatística baseado no efeito relativo de tratamento (RTE < 0,5).

Tabela 33 -Estudo estatístico comparativo para a determinação Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1.

Efeito Relativo do Tratamento, RTE			
Método	Média do posto	Número de observações	RTE
Mufla	22,200	15	0,361
HNO_3	35,733	15	0,587
HNO_3 + HCl	33,867	15	0,556
HNO_3 + HF	30,200	15	0,495
Teste de Wald			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	128,34	3	$1,23 \times 10^{-27}$
Teste de Hotelling			
Estatística	Graus de liberdade 1	Graus de liberdade 2	p-valor
36,67	3	12	$2,54 \times 10^{-6}$
Análise da variância, ANOVA			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	13,77	1,638	$7,00 \times 10^{-6}$

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Tabela 34 -Estudo estatístico comparativo para a determinação Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções empregando o modelo LD F1.

Efeito Relativo do Tratamento, RTE			
Método	Média do posto	Número de observações	RTE
Mufla	22,200	15	0,361
HNO_3	29,400	15	0,481
HNO_3 + HCl	32,533	15	0,533
HNO_3 + HF	37,867	15	0,623
Teste de Wald			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	18,58	3	$3,3 \times 10^{-4}$
Teste de Hotelling			
Estatística	Graus de liberdade 1	Graus de liberdade 2	p-valor
5,31	3	12	0,015
Análise da variância, ANOVA			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	5,59	2,247	$2,5 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

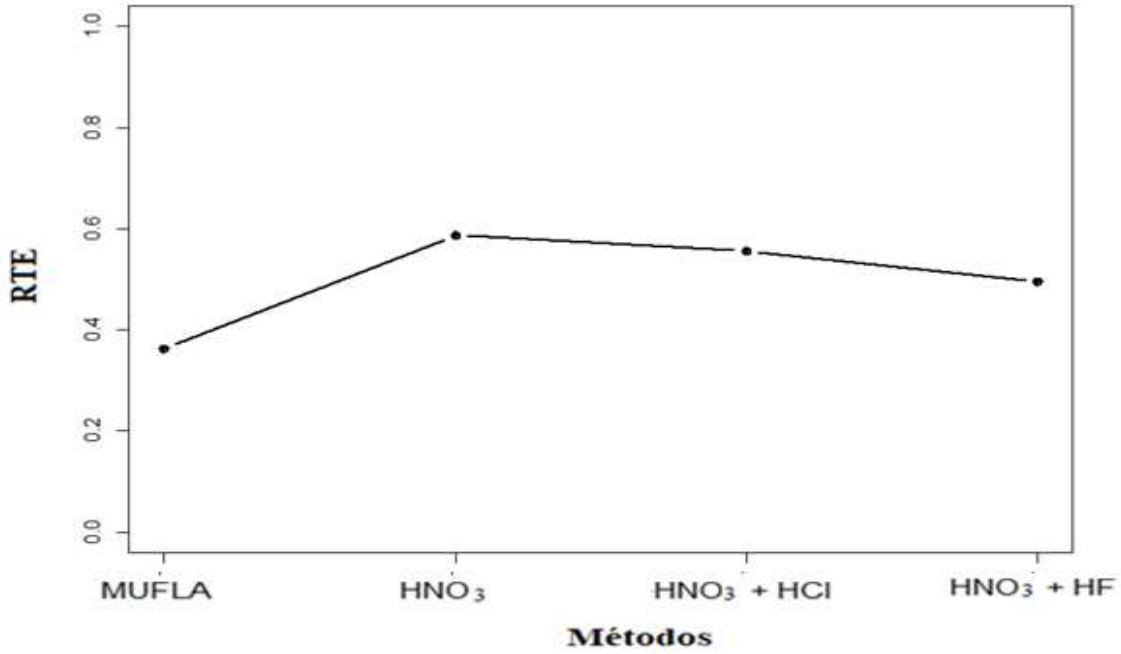
Tabela 35 -Estudo estatístico comparativo para a determinação Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções empregando o modelo LD F1.

Efeito Relativo do Tratamento, RTE			
Método	Média do posto	Número de observações	RTE
Mufla	28,900	15	0,473
HNO_3	28,200	15	0,462
HNO_3 + HCl	31,767	15	0,521
HNO_3 + HF	33,133	15	0,544
Teste de Wald			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	0,932	3	0,817
Teste de Hotelling			
Estatística	Graus de liberdade 1	Graus de liberdade 2	p-valor
0,266	3	12	0,848
Análise da variância, ANOVA			
	Estatística	Graus de liberdade	p-valor
	0,537	2,066	0,590

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

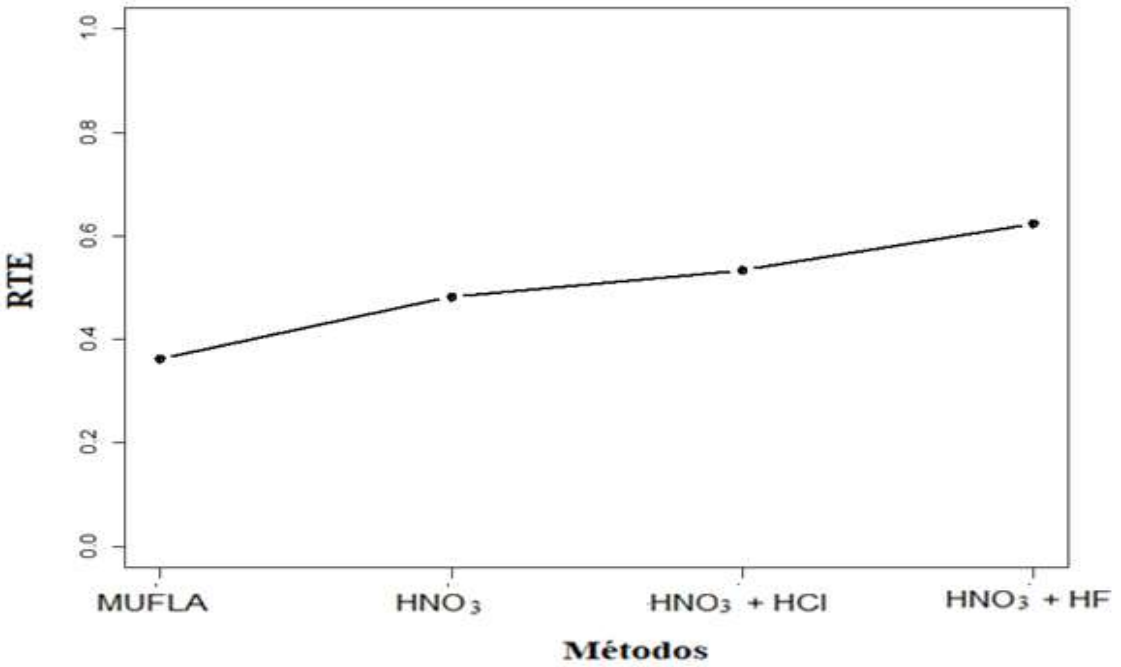
Todas as avaliações referentes ao RTE podem ser verificadas também nos Gráficos 19, 20 e 21, as quais se referem aos analitos Cu, Sn e Pb, respectivamente. Afirmando-se que os analitos continuaram não possuindo respostas relevantes para o método que utiliza a mufla, isto é, o RTE foi abaixo de 0,5 para todos os analitos.

Gráfico 19 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Cu usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1.



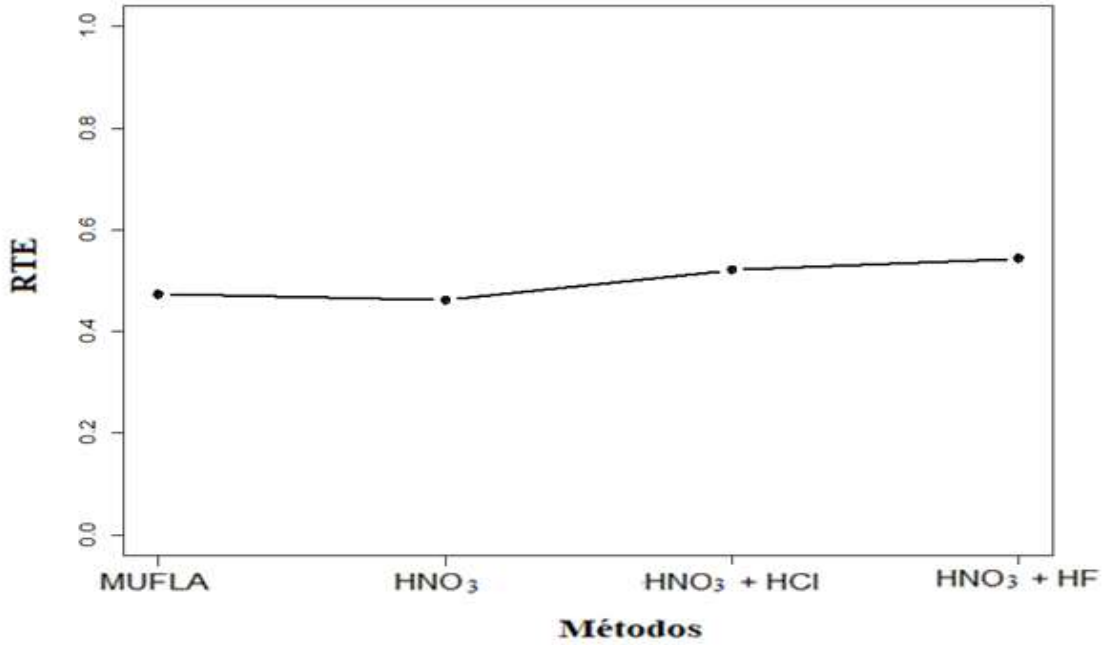
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 20 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Sn usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Gráfico 21 - Efeito relativo de tratamento para a determinação de Pb usando a digestão ácida com auxílio da mufla com os métodos de digestão assistidos por micro-ondas usando soluções ácidas empregando o modelo LD F1.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Ao que tudo indica, as respostas obtidas com a retirada do método de LA-ICP-MS, houve controvérsias para o analito Pb. Sobretudo, nos testes estatísticos para avaliação da diferença estatística significativa entre os métodos, assim como para a estimativa do RTE. Dessa maneira, seria necessário um estudo mais detalhado da tinta anti-incrustante, que possui uma matriz não homogênea, a qual acrescenta maior dificuldade para os métodos analíticos.

4.4 **Parâmetros de mérito**

Após a aplicação das condições ótimas experimentais e instrumentais foi realizada a estimativa de parâmetros de mérito. Essa estimativa é necessária para a validação parcial dos métodos, com o propósito de contribuir para a confiabilidade da resposta analítica obtida para a determinação dos analitos Cu, Sn e Pb (CASTRO, Y.E.V., 2006).

Segundo a ANVISA, a linearidade é o parâmetro que oferece respostas analíticas diretamente proporcionais às concentrações dos analitos determinados, mediante à equação da reta da curva analítica (Equação 1), a qual correlaciona o sinal medido e a concentração, em

que os coeficiente linear (a) e coeficiente de inclinação (b) podem ser obtidos através da análise por regressão linear (CASTRO, Y.E.V., 2006).

$$Y = bx \pm a \quad (1)$$

A estimativa dos parâmetros de mérito relacionada à sensibilidade, como o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), utiliza-se do coeficiente de inclinação. O limite de detecção (Equação 2) é a menor concentração ou massa de analito possivelmente detectada em um determinado intervalo de confiança, sujeito à magnitude do sinal analítico relacionado à flutuação do branco. O limite de quantificação (Equação 3), por sua vez, é a menor concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente à um nível aceitável de precisão (ANVISA, 2017).

Onde b, é o coeficiente de inclinação da curva analítica e S_{br} é o desvio-padrão de dez medidas consecutivas do branco.

$$LD = 3{,}29 * \frac{Sbr}{b} \quad (2)$$

$$LQ = 10 * \frac{Sbr}{b} \quad (3)$$

A partir dessas equações foram obtidos os LD e LQ para cada método de preparo de amostras otimizados do ICP OES, como também do LA- ICP-MS. Os resultados de LD e LQ foram calculados com base mássica (Tabela 36).

Os valores do limite de quantificação foram comparados com aqueles obtidos no trabalho desenvolvido por Silva *et al*. (2016). Eles procederam a digestão assistida por micro-ondas em tintas de diferentes tipos para determinação dos analitos por ICP OES, obtiveram valores inferiores como por exemplo, um LQ igual a $4{,}0 \times 10^{-5}$ mg g^{-1} para Cu, $2{,}0 \times 10^{-5}$ mg g^{-1} para Pb e $7{,}0 \times 10^{-5}$ mg g^{-1} para Sn. Para todos os métodos durante as análises, os analitos estavam acima dos limites de detecção, indicando que todos estavam presentes nas amostras.

Para a técnica de LA-ICP-MS não foram publicados trabalhos em tintas que forneçam os LQ e LD para esses analitos, sendo assim, fica impossibilitada a comparação para esse método.

Tabela 36 -Resultados dos limites de detecção e quantificação, expressos em mg g^{-1}, da digestão assistida por micro-ondas e da digestão ácida com auxílio da mufla a 600 ºC para Pb e Sn e 900 ºC para Cu por ICP OES e LA-ICP-MS, respectivamente.

Método	LD (mg g^{-1})			LQ (mg g^{-1})		
	Cu	Pb	Sn	Cu	Pb	Sn
Mufla	0,002	0,16	0,10	0,006	0,50	0,30
HNO_3	0,40	0,12	0,09	1,40	0,36	0,30
HNO_3 + HCl	0,80	0,10	0,14	2,50	0,30	0,40
HNO_3 + HF	0,70	0,06	0,08	2,01	0,19	0,25
LA-ICP-MS	$7,6x10^{-4}$	$1,3x10^{-3}$	$2,2x10^{-4}$	$2,3x10^{-3}$	$3,9x10^{-3}$	$6,6x10^{-4}$

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Convém ressaltar que os LD e LQ calculados possuem valores bem abaixo das concentrações mássicas obtidas para cada analito (Tabela 32), demonstrando que os métodos de preparo de amostras de tintas anti-incrustantes em digestão assistida por micro-ondas para determinação por ICP OES, assim como o método de LA-ICP-MS, refletem um ótimo desempenho no laboratório.

No entanto, foi obtido dificuldade em comparar os LD e LQ com os dados publicados na literatura, pelo fato da maioria dos trabalhos não serem específicos para as tintas anti-incrustantes.

4.5 **Aplicação na comparação de tintas**

Na Tabela 29 foram apresentadas as médias e intervalos de confiança das concentrações para cada analito, em cada método analítico e marcas de tinta. Observando-se que o Cu foi o elemento que apresentou maior concentração.

Desse modo, o resultado está de acordo com a pesquisa realizada em 2019, por Rojas, que teve o objetivo de avaliar a composição das tintas anti-incrustantes a partir de fichas de segurança disponibilizadas pelos fabricantes de várias marcas, mostrando que de fato o Cu é o elemento majoritário nessas tintas. Sendo o Óxido Cuproso, o biocida mais utilizado no mercado global, constituindo 50% da tinta, como também, o Óxido de Cobre, constituindo 20% (ROJAS, 2019).

Ao analisar as concentrações obtidas em cada método analítico, foram observados resultados consistentes com trabalhos anteriores, como o de Jessop e Turner (2011), que determinaram Cu por ICP OES utilizando 0,10 g de amostras de resíduos de tintas anti-

incrustantes mediante à digestão com HCl e HNO_3, alcançando concentração de Cu (176 mg g^{-1}), bem próxima à maior concentração obtida no trabalho atual que foi de 230 mg g^{-1}, para a respectiva digestão.

As concentrações para o Sn, comparadas ao trabalho de Lagerstrom (2017), que empregou métodos de digestão para determinação por ICP MS, em tintas anti-incrustantes, forneceu concentrações bem próximas ao usar a digestão assistida por micro-ondas com solução de HNO_3, alcançando concentrações de 0,064 a 1,530 mg g^{-1} e que no atual trabalho variaram entre 0,20 e 1,20 mg g^{-1} . Ao mesmo tempo, para a digestão com a mistura de soluções de HNO_3 e HF, foram obtidas concentrações entre 0,17 e 4,67 mg g^{-1}, enquanto que no atual trabalho foram de 0,35 a 2,00 mg g^{-1}. Observando-se que para digestões com solução de HF são obtidas maiores concentrações de Sn, pois esse elemento em meio contendo somente solução de HNO_3 tem tendência a precipitar.

Referente às concentrações de Pb, não foram obtidos valores semelhantes ao trabalho de Silva *et al.* (2016), o qual alcançou concentração máxima de 0,19 mg g^{-1}, em tintas epóxi, na determinação por ICP OES mediante à digestão ácida com auxílio da mufla com solução de HNO_3 e também digestão por blocos digestores com soluções de HNO_3, HCl e HF. Assim como para o trabalho de Bentlin (2007), que obteve concentração de 0,39 mg g^{-1} em amostras de tinta esmalte, para o método de digestão assistida por micro-ondas com solução de HNO_3. Contudo, no atual trabalho, foram obtidas concentrações elevadas (0,59 a 3,60 mg g^{-1}), provavelmente, devido ao fato de que foi empregada uma concentração elevada desse analito na fabricação das tintas das marcas utilizadas.

Sendo assim, a necessidade de avaliar a determinação desses analitos mediante à aplicação desses métodos de preparo de amostra em uma diversidade de tintas foi devido à falta de trabalhos que quantifiquem esses analitos em amostras de tintas anti-incrustantes.

CONCLUSÕES

Segundo os gráficos de caixa, observou-se que não há distribuição normal dos dados, portanto, foi aplicado o método não-paramétrico, o qual utiliza os testes WTS (Wald Test Statistics), Hotelling T^2 e análise da variância (ANOVA), além da estimativa do efeito relativo do tratamento (RTE) para comparação entre as concentrações obtidas para cada analito em cada método.

A estimativa do RTE mostrou que ao utilizar como referência o método de digestão ácida que utiliza a mufla, no caso do Sn, todos os métodos com digestão assistida por micro-ondas usando soluções ácidas mostraram um efeito relativo do tratamento com significância estatística, exceto para o LA-ICP-MS, que apresenta uma amostra com comportamento atípico. Para o Cu, a comparação do método que utiliza a mufla indicou um efeito relativo de tratamento com significância estatística para todos os métodos utilizados neste trabalho, com exceção da digestão assistida por micro-ondas usando a mistura ácida de HNO_3 + HF, para o qual não houve uma diferença significativa. No caso do Pb, usando-se o mesmo método como referência, não se observou um efeito relativo de tratamento significativo na comparação com todos os métodos neste trabalho, exceto o LA-ICP-MS, que mais uma vez apresenta uma amostra com comportamento atípico.

A partir dos resultados dos testes WTS, Hotelling e ANOVA, os quais compararam as concentrações entre os métodos, estes forneceram como resposta p-valor bem abaixo de 0,05, em todos os métodos, para todos os analitos. Portanto, esses métodos apresentam uma diferença com significância estatística.

No entanto, com a retirada do método de LA-ICP-MS, ocorreram mudanças nos resultados desses respectivos testes para o analito Pb, obtendo-se p-valor acima de 0,05, neste caso, os métodos não apresentaram uma diferença estatística significante.

No ponto de vista químico, todos os métodos apresentaram ótimo desempenho. Entretanto, o método que se destacou foi a digestão assistida por micro-ondas que utilizou HF + HNO_3, principalmente pelo fato do HF possuir elevada capacidade de complexação, capaz de digerir a sílica contida na tinta e à presença do HNO_3 que possui elevado poder oxidante, com essa mistura de ácidos inorgânicos garantindo uma digestão completa.

Referente às concentrações e valores obtidos de LD e LQ, não foi possível uma comparação efetiva, devido à escassez de publicações do estudo de tintas anti-incrustantes

utilizando os métodos de preparo de amostras recomendados, principalmente para o método de LA-ICP-MS, possivelmente, pelo fato desse tipo de tinta ser de matriz complexa e pela falta de informações sobre a composição química em seus rótulos.

Contudo, foram obtidos resultados satisfatórios, podendo ser utilizados como referência, principalmente pelo fato de ser um trabalho precursor ao utilizar esse tipo de amostra ao desenvolver métodos de preparo de amostras associados ao planejamento e otimização de experimentos.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As tintas anti-incrustantes por serem de matriz complexa e muitas vezes desconhecida, acabam não sendo investigadas de maneira minuciosa. Sendo assim, seria de grande importância para os próximos trabalhos que queiram abordar sobre essas tintas, uma investigação relacionada à sua heterogeneidade, principalmente ao utilizar o método de LA-ICP-MS, o qual obteve resultados que não foram condizentes, se comparado aos métodos convencionais.

Os resultados obtidos a partir dos métodos de preparo de amostras serão relevantes para trabalhos futuros. Entretanto, necessitarão de outros experimentos, podendo ser utilizado um número maior de ensaios para obter uma análise mais avançada da variabilidade amostral. Como também, utilizar faixas maiores de volume dos reagentes para obter uma melhor avaliação dos efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

REFERÊNCIAS

ANTIZAR-LADISLAU B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. **Environment International**, v. 34, n. 2. p.292-308, Fev. 2008.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. **Guia para validação de métodos analíticos**, ed. 141, seção 1, p. 87, Jul. 2017.

ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E, Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638-643, Nov./Dez. 1997.

BENTLIN, F.R.S. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a Determinação de Metais e Metalóides em Tintas**. 2007. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) —Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2007.

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 3. ed. USA: Perkin-Elmer Corporation, 2004.

BROOKS, S. J.; WALDOCK, M. The use of Copper as a Biocide in the Marine antifouling paints Environment, In: HELLIO, C., YEBRA, D. (eds.), **Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologie**s. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2009, p. 492–521.

BRUNNER, E.; MUNZEL, U.; PURI, M. L. Rank-Score Tests in Factorial Designs with repeated Measures. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 70, n. 2, p. 286-317, Ago. 1999.

BUMA, A.G.F.; SJOLLEMA, S.B.; VAN DE POOL, W.H.; KLAMER, H.J.C.; BAKKER, J.F. Impact of the antifouling agent Irgarol 1051 on marine phytoplankton species. **Journal of Sea Research**, v. 61, n. 3, p.133-139, Fev. 2009.

CAMPOS, B.G.; MOREIRA, L.B.; PAULY, G.F.E.; CRUZ, A.C.F.; MONTE, C.N.; SILVA, L.I.D.; RODRIGUES, A.P.C; MACHADO, W.; ABESSA, D.M.S. Integrating multiple lines of evidence of sediment quality in a tropical bay (Guanabara Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 925–934, Set. 2019.

CAO, D.; JIANG, G.; ZHOU, Q.; YANG, R. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, S16-S24, Fev. 2009.

CAPRARI, J. J. Pinturas anti-incrustantes. In: DARRIGRAN G.; DAMBORENEA C. (eds.) Introdução a Biologia das invasões. **O mexilhão dourado na América do Sul: biologia, dispersão, impacto, prevenção e controle.** São Carlos (SP): Clubo Editora, 2009. p. 185-222.

CASTRO, I.B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p.1021-1031, Abril 2011.

CASTRO, Y.E.V. **Fosforimetria na temperatura ambiente com uso de microemulsões sem detergente:** desenvolvimento de método e aplicação na determinação de carbazol e dibenzotiofeno em amostras orgânicas líquidas. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em

Química) — Instituto de Química, Pontifícia Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro, 2006.

CHAMP, M.A.; LOWENSTEIN, F.L. TBT: The dilemma of high technology antifouling paints. **Oceanus**, v. 30, n.3. p. 69-77, 1987.

CO-OPERATION on International Traceability in Analytical Chemistry. **International Guide to Quality in Analytical Chemistry**. [S.l.]: Citac and Eurachem, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, Brasília, n.53, p. 58-63, Mar. 2005.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, Out. 1980.

DINIZ, L. G. R.; JESUS, M. S.; DOMINGUEZ, L. A. E.; FILLMANN, G.; VIEIRA, E. M.; FRANCO, T. C. R. S. First appraisal of water contamination by antifouling booster biocide of 3rd generation at itaqui harbor (São Luiz - Maranhão - Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p.380–388, Fev. 2014

EBDON, L.; EVANS, E. H.; FISHER, A. S.; HILL, S. J. J. **An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry**. University of Plymouth (UK): Wiley, 1998.

FAGUNDES, G.S. **Metodologias não-paramétricas para estudos com medidas repetidas**. 2012. 82 f. Monografia (Bacharel em Estatística) — Instituto de Matemática, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FELIZZOLA J.F. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. 2005. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Instituto de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

FERNANDEZ, M.A; PINHEIRO, F.M. New approaches for monitoring the marine enviroment: the case of antifouling paints. **International Journal of Environment and Health**, [S.l.], v. 1, n. 3, Jan. 2007.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, M.D.; PIEDRA, L.; CHISTI, Y. Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays. **Analytica Chimica Acta**, v. 456, n. 2, p. 303-312, Abr. 2002.

GALLOWAY, T.S. Biomarkers in environmental and human health risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 53, n. 10-12, p. 606-613, Out. 2006.

GAMA, B.A.P.; PEREIRA, R.C. Poluição por TBT no ambiente marinho: O dilema das tintas anti-incrustantes. In: Congresso Brasileiro da Defesa do Meio Ambiente, 4, 1995. **Anais eletrônicos [...]** Rio de Janeiro: Clube da Engenharia, 1995, p. 275-285.

GATIDOU, G.; THOMAIDIS, N. S. Evaluation of single and joint toxic effects of two antifouling biocides, their main metabolites and copper using phytoplankton bioassays. **Aquatic Toxicology**, v. 85, n. 3, p. 184-191, Dez. 2007.

GOIS, J.S.; MALDEREN, S.J.M.V.; CADORIM, H.R.; WELZ, B.; VANHAECKE, F. A comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry for the direct determination of bromine in polymers. **Spectrochimica Acta Part B**, v.132, p. 50-55, Jun. 2017.

HALL, L.W.; SCOTT, M.C.; KILLEN, W.D. Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay watershed. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 1172–1189, 1998.

HAN, H.H. **Utilização da função desirability na otimização do processo de usinagem da superliga nimonic 80A**. 2015. 65 f. Monografia (Bacharel em Engenharia de Produção Mecânica) — Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

HILL, S. J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications**. 2.ed. U.K: Wiley -Blackwell Publishing, 2007.

HOBBS, A. L.; ALMIRALL, J. R. Trace elemental analysis of automotive paints by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, n. 8, p.1265–1271, Maio 2003.

HORLICK, G.; TAN. S.H.; VAUGHAN, M.A; ROSE, C.A. The Effect of Operating Parameters on Analyte Signals in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 40, n. 10-12, p. 1555–1572, 1985.
HU, Z.; QI. L. 15.5-Sample Digestion methods. **Treatise on Geochemistry (Second edition)**, v. 15, p. 87-109, 2014.

HUOVINEN, M.; LOIKKANEN, J.; NAARALA, J.; VAHAKANGAS, K. Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, p. 1577-1586, Out. 2015.

JACKSON, S.E. Chapter 11: Calibration strategies for elemental analysis by LA–ICP–MS. **Mineralogical Association of Canada**. v. 40, p. 169-188, 2008.

JESSOP, A.; TURNER, A. Leaching of Cu and Zn from discarded boat paint particles into tap water and rain water. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1575-1580, Jun. 2011.

JOCHUM, K. P.; WEIS, U.; STOLL, B.; KUZMIN, D.; YANG, Q.; RACZEK, I.; JACOB D.E.; STRACKE A.; BIRBAUM K.; FRICK D.A.; ENZWEILER, J. Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v.35, n. 4, p. 397–429, Jun. 2011.

JONES, B.; BOLAM, T. Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v..54, n. 8, p. 1127-1138, 2007.

JUNGES, Márcia. O risco das tintas anti-incrustantes à biota marinha. **Revista do Instituto Humanitas Unisinos**, ed. 409, nov. 2012. Disponível em: <http://www.ihuonline.unisinos.br/artigo/4779-grasiela-leaes-lopes-pinho>. Acesso em: jan. de 2020.

KÁLOMISTA, I.; KÉRI, A.; GALBÁCS, G. Optimization of plasma sampling depth and aerosol gas flow rates for single particle inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. **Talanta**, v. 172, p.147-154, Set. 2017.

KANNAN K.; FALANDYSZ J. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the Polish coast of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 3, p.203- 207, Mar. 1997.

KEOUGH, M. J.; DOWNES B. J. Recruitment of Marine Invertebrates: the role of active larval choises and early mortality. **Oecologia**, v. 54, n. 3, p. 348-352. Set. 1982.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. Microwave Energy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological and Botanical Samples. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 12, p.2534-2541, Out. 1986.

KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. In: Workshop Sobre preparo de amostras, 6, 2006. **Anais eletrônicos [...]**. Santa Maria: UFSM, 2006, p. 1-278.

KRUG, F. J.; NOBREGA, J.A.; NOGUEIRA, A.R.A; OLIVEIRA, P.V. Guia Prático de perguntas e respostas sobre ICP-OES, CIP-MS e preparo de amostras. In: CURSO EM ANÁLISE QUÍMICA, 2001. **Anais eletrônicos [...]**. São Carlos: DQ/UFSCar, 2001, p.2-63.

KURFÜRST, U. **Solid Sample Analysis:** Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-AAS and ETV-ICP. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.

LAGERSTROM, M.; STRAND, J.; EKLUND, B.; YTREBERG, E. Total tin organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat nulls. **Environmental Pollution**, v. 220, Part B, p. 1333-1341, Jan. 2017.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. **Spectrometrical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. 2 Ed. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2004.

LÁZARO, M.C. **Avaliação de estratégias para melhoria da sensibilidade em análises por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser**. 2017. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara (SP), 2017.

LIMA, A.S.; BUARQUE, F.S.; SOUSA, M.K.; SOARES, C.M.F.; MARQUES, N.; CAVALCANTI, E.B.; SOUZA, R.L. Monitoramento de diuron e atrazina na bacia hidrográfica do rio Japaratuba. In: CONGRESSO INTERNACIONAL RESAG, 3, 2017, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. **Anais eletrônicos [...].** Aracaju (SE), 2017, p.1-16.

ŁOBIŃSKI, R.; MARCZENKO, Z. Decomposition/dissolution techniques. In: ŁOBIŃSKI, R.; MARCZENKO, Z (Eds.). **Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids.** Elsevier Science. 1996, Volume 30, p.5-16.

MAGALDI, T.T. **Avanços na determinação de elementos-traço utilizando ICP-MS e LA-ICP-MS**. 2017. 63 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) — Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

MARTINS, T.L.; VARGAS, V.M.F. Riscos a biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações. **Ecotoxicology Environ. Contam.**, v. 8, n. 1, p. 01-11, 2013.

MAY, T.W.; WIEDMEYER, R.H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 5, p. 150- 155, 1998.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York: Wiley-VCH Publisher, 1998.

NIEMAX. K. Considerations about the detection efficiency in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy**, v. 76, p. 65–69, Out. 2012.

NOGUCHI, K.; GEL, Y. R.; BRUNNER, E.; KONIETSCHKE, F. nparLD: An R Software Package for the Nonparametric Analysis of Longitudinal Data in Factorial Experiments. **Journal of Statistical Software**, v. 50, n. 12, Set. 2012.

MARINHA DO BRASIL. **NORMAM-23/DPC**: Normas da Autoridade Marítima para o Controle de Sistemas Anti-incrustantes Danosos em Embarcações. Brasil, 2007.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; do Nascimento JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M.A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**. v. 9, n. 3, p.1184-1215, Mai. /Jun. 2017.

OKAMURA, H.; AOYAMA, I.; ONO, Y.; NISHIDA, T. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, n. 1-6, p.59-67, Jan./Jun. 2003.

OKAMURA, H.; AOYAMA, I.; TAKAMI, T.; MARUYAMA, T.; SUZUKI, Y.; MATSUMOTO, M.; KATSUYAMA, I.; HAMADA, J.; BEPPU, T.; TANAKA, O.; MAGUIRE, R.J.; LIU, D.; LAU, Y.L.; PACEPAVICIUS, G.J. Phytotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 and a major degradation product**. Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 9, p. 754-763, Set. 2000.

OUCHANA, Giselle. Na orla do Rio, concentração de chumbo é 3,6 vezes maior que o nível considerado seguro para o ecossistema. **Jornal O Globo**, Set. 2019. Disponível em: < https://oglobo.globo.com/rio/na-orla-do-rio-concentracao-de-chumbo-36-vezes-maior-que-nivel-considerado-seguro-para-ecossistema-diz-estudo-23982463> Acesso em: jan. 2020.

PERÁZIO, B.A.A. **Efeitos dos pontos axiais e centrais sobre a eficiência do delineamento composto central.** 2010. 57 f. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) — Departamento de Estatística aplicada e Biometria, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.

PERINA, F.C. **Avaliação da toxicidade de biocidas utilizados em tintas anti- incrustantes.** 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) — Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.

PETRY, C.F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES.** 2005. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PINTO, F.G. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de terras raras, Th, U e Y em rochas, solos e sedimentos por ICP-MS**. 2010. 119 f. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Ciências exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.

POTTS P.J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis**. [S.l.: s.n.], 1987.

ROJAS, E. **Subsídios para gestão ambiental dos impactos das tintas anti-incrustantes no Brasil.** 2019. 186 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade de Ambientes Costeiros) — Instituto de Oceanografia, Universidade Estadual Paulista, São Vicente (SP), 2019.

ROTH, T. **qualityTools:** Statistics in Quality Science. R package version 1.55, 2016. Disponível em: <http://www.r-qualitytools.org >. Acesso em: jan. 2020.

RSTUDIO. Disponível em: < http://www.rstudio.com/>. Acesso em: set. 2019.

SADIQ, M.; ZAIDI, T. H.; SHEIKHEIDIN, S. Y.; Bull. Determination of Trace Metals in Marine Paints. **Environmental Contamination and Toxicology**, v.54, p. 451-459, 1995.

SARKAR, D. **Lattice:** Multivariate Data Visualization with R. 1 Ed. New York: Springer, 2008.

SCHILD, M.; EICHNER, G.; BEITER, T.; ZUGEL, M.; KRUMHOLZ-WAGNER, I.; HUDEMANN, J.; PILAT, C.; KRUGER, K.; NIESS, A.M.; STEINACKER, J.M.; MOOREN, F.C. Effects of Acute Endurance Exercise on Plasma Protein Profiles of Endurance-Trained and Untrained Individuals over Time. **Mediators of Inflammation**, v. 206, p. 1-11, Abr. 2016.

SCHWAN, I.S. **Efeitos do Cobre em tintas anti-incrustantes sobre as estratégias de colonização de substrato e reprodução do poliqueta *Hydroides elegans* na região de Jurujuba, Niterói-RJ**. 2013. 63 f. Dissertação (Mestrado em Biologia) — Instituto de Biologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica (RJ), 2013.

SCOTT, S. Painting with pesticides. The controversial organotin paints. **Sea Frontiers/Sea Secrets**, v. 33, n. 6, p. 414-421, 1987.

SEKIZAWA, J.; SUTER, G. II.; BIRNBAUM, L. Integrated Human and Ecological Risk Assessment: A Case Study of Tributyltin and Triphenyltin Compounds. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 9, p.325-342, Fev. 2003.

SHIBUYA, E.K. **Acoplamento laser - espectrômetro de massa de dupla focalização com fonte de plasma induzindo (LA-HR-ICP MS):** estudos fundamentais e análises quantitativas em amostras sólidas. 1999. 157 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

SILVA, F.L.F.; DUARTE, T.A.O.; MELO, L.S.; RIBEIRO, L.P.D.; GOUVEIA, S.T.; LOPES, G.S.; MATOS, W.O. Development of a wet digestion method for paints for the determination of metals and metalloids using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 146, n. 1, p. 188-194, Jan. 2016.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Ed. norte-americana, Thomson, 2006.

SOUSA, R.A.; CAMPOS, N.S.; ORLANDO, R. **Preparação de amostras para análise elementar**, Química Analítica Avançada I, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2015.

SULCEK, Z.; POVONDRA, P. **Methods of Decomposition in Inorganic Analysis**. 1 Ed. Florida (Boca Raton): CRC Press, 1989.

TAKENAKA, L.B. **Refinamento do método de datação u-pb in situ via LA-Q-ICP-MS**: aplicação no complexo alcalino poços de caldas – MG. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) — Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

TAYLOR, H.E. **Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry:** Practices and Techniques. 1 Ed. Academic Press, 2000.

UNITED States Environmental Protection Agency. **Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP).** United States: United States Environmental Protection Agency, 2004.

VANHAECKE, F.; DAMS, R.; VANDECASTEELE, C. Zone model as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**. v. 8, n. 3, p. 433–438, 1993.

VIANA, J.L.M. **Validação e aplicação de metodologia analítica para análise de traços de biocidas anti-incrustantes de terceira geração em amostras de sedimentos via HPLC-MS**. 2017. 64 f. Monografia (Bacharel em Química Industrial) — Instituto de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2017.

VOSS, M. **Desenvolvimento de metodologia para a determinação de contaminantes inorgânicos em polímeros por LA-ICP-MS**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2016.

WANG, Z.; HATTENDORF, B.; GÜNTHER, D. Analyte response in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 17, n. 5, p. 641–651, Mai. 2006.

WINEFORDNER, J.D. **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. Chemical Analysis - A series of monographs on analytical chemistry and its applications, Volume 162, New Jersey Institute of Technology: Wiley-Interscience – A Jhon Wiley & Sons, Inc,. Publication, 2003.

ZHU, G.; BROWNER, R.F. Investigation of Experimental Parameters with a Quadrupole ICP/MS. **Appl. Spectrosc**, v. 41, n. 3, p. 349–359, 1987.

APÊNDICE A – Tabelas correspondentes às concentrações dos analitos referente à cada ensaio para cada planejamento CCD.

Tabela 37-Representação das concentrações dos respectivos valores reais do planejamento CCD de 2 fatores para o preparo de amostra com solução de HNO_3.

Ensaios	Valores codificados		Valores reais		Concentrações		
	HNO_3	Massa de amostra	HNO_3 (mL)	Massa de amostra (g)	Cu (mg g^{-1})	Pb (mg g^{-1})	Sn (mg g^{-1})
1	-1	-1	2,00	0,15	86,18	2,90	0,21
2	1	-1	3,50	0,15	82,58	2,99	0,19
3	-1	1	2,00	0,25	70,41	2,77	0,15
4	1	1	3,50	0,25	83,12	2,88	0,16
5	-1,414	0	1,69	0,20	83,54	3,00	0,10
6	1,414	0	3,81	0,20	85,93	3,09	0,20
7	0	-1,414	2,75	0,13	90,30	3,12	0,19
8	0	1,414	2,75	0,27	82,05	2,81	0,11
9	0	0	2,75	0,20	93,47	3,15	0,08
10	0	0	2,75	0,20	85,80	2,86	0,11
11	0	0	2,75	0,20	93,28	3,02	0,12
12	0	0	2,75	0,20	86,39	3,06	0,13

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Tabela 38 -Representação das concentrações dos respectivos valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HCl e HNO_3.

Ensaios	Valores codificados			Valores reais			Concentrações		
	HNO_3	HCl	Massa de amostra	HNO_3 (mL)	HCl (mL)	Massa de amostra (g)	Cu (mg g^{-1})	Pb (mg g^{-1})	Sn (mg g^{-1})
1	-1	-1	-1	2,20	0,90	0,15	95,75	3,20	0,22
2	1	-1	-1	3,50	0,90	0,15	101,65	3,34	0,25
3	-1	1	-1	2,20	1,70	0,15	100,06	3,34	0,25
4	1	1	-1	3,50	1,70	0,15	102,05	3,30	0,25
5	-1	-1	1	2,20	0,90	0,25	98,26	3,00	0,23
6	1	-1	1	3,50	0,90	0,25	99,17	3,05	0,22
7	-1	1	1	2,20	1,70	0,25	93,91	2,95	0,21
8	1	1	1	3,50	1,70	0,25	95,73	2,98	0,22
9	0	0	0	2,85	1,30	0,20	93,43	2,90	0,21
10	-1,682	0	0	1,76	1,30	0,20	97,48	2,98	0,21
11	1,682	0	0	3,94	1,30	0,20	95,45	2,98	0,23
12	0	-1,682	0	2,85	0,63	0,20	93,99	2,92	0,21
13	0	1,682	0	2,85	1,97	0,20	115,75	3,61	0,27
14	0	0	-1,682	2,85	1,30	0,12	105,15	3,44	0,26
15	0	0	1,682	2,85	1,30	0,28	96,63	2,91	0,21
16	0	0	0	2,85	1,30	0,20	106,08	3,22	0,25
17	0	0	0	2,85	1,30	0,20	100,82	3,11	0,21
18	0	0	0	2,85	1,30	0,20	96,60	3,02	0,22

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Tabela 39 -Representação das concentrações dos respectivos valores reais do planejamento CCD de 3 fatores para o preparo de amostra com soluções de HNO_3 e HF.

Ensaios	Valores codificados			Valores reais			Concentrações		
	HNO_3	HF	Massa de amostra	HNO_3 (mL)	HF (mL)	Massa de amostra (g)	Cu (mg g^{-1})	Pb (mg g^{-1})	Sn (mg g^{-1})
1	-1	-1	-1	2,00	0,90	0,15	70,39	2,33	0,28
2	1	-1	-1	3,50	0,90	0,15	72,67	2,66	0,31
3	-1	1	-1	2,00	1,30	0,15	73,23	2,84	0,34
4	1	1	-1	3,50	1,30	0,15	71,24	2,70	0,35
5	-1	-1	1	2,00	0,90	0,25	69,83	2,05	0,28
6	1	-1	1	3,50	0,90	0,25	68,58	2,55	0,27
7	-1	1	1	2,00	1,30	0,25	64,51	2,12	0,29
8	1	1	1	3,50	1,30	0,25	70,75	2,66	0,30
9	0	0	0	2,75	1,10	0,20	75,83	2,73	0,30
10	-1,682	0	0	1,50	1,10	0,20	69,36	1,90	0,28
11	1,682	0	0	4,00	1,10	0,20	72,22	2,60	0,25
12	0	-1,682	0	2,75	0,76	0,20	67,55	2,35	0,23
13	0	1,682	0	2,75	1,44	0,20	65,05	2,21	0,25
14	0	0	-1,682	2,75	1,10	0,12	73,63	3,00	0,31
15	0	0	1,682	2,75	1,10	0,28	73,00	2,11	0,24
16	0	0	0	2,75	1,10	0,20	74,32	2,35	0,26
17	0	0	0	2,75	1,10	0,20	71,41	2,22	0,35
18	0	0	0	2,75	1,10	0,20	70,14	2,33	0,29

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 40 -Representação da área sob a curva dos respectivos valores codificados e valores reais do planejamento CCD de 3 variáveis para o método de LA-ICP-MS.

Ensaios	Valores codificados			Valores reais			Área Sob a Curva		
	Distância da tocha	Potencial de RF	Vazão do gás He	Distância da tocha (mm)	Potencial de RF (W)	Vazão do gás He (mL min^{-1})	Cu	Pb	Sn
1	-1	-1	-1	4,00	1180,00	350,00	8,58E+07	1,10E+08	2,15E+06
2	1	-1	-1	12,00	1180,00	350,00	4,99E+07	3,21E+07	6,15E+05
3	-1	1	-1	4,00	1420,00	350,00	2,21E+08	1,31E+08	2,70E+06
4	1	1	-1	12,00	1420,00	350,00	1,28E+08	3,51E+07	9,54E+05
5	-1	-1	1	4,00	1180,00	750,00	1,37E+08	9,87E+07	1,49E+06
6	1	-1	1	12,00	1180,00	750,00	6,31E+07	4,22E+07	8,31E+05
7	-1	1	1	4,00	1420,00	750,00	2,37E+08	1,79E+08	2,76E+06
8	1	1	1	12,00	1420,00	750,00	1,60E+08	6,00E+07	1,35E+06
9	0	0	0	8,00	1300,00	550,00	2,07E+08	1,05E+08	2,45E+06
10	-1,682	0	0	1,30	1300,00	550,00	1,81E+08	1,47E+08	1,87E+06
11	1,682	0	0	14,70	1300,00	550,00	5,12E+07	1,99E+07	3,97E+05
12	0	-1,682	0	8,00	1100,00	550,00	1,05E+08	8,25E+07	1,32E+06
13	0	1,682	0	8,00	1502,00	550,00	3,25E+08	8,87E+07	2,21E+06
14	0	0	-1,682	8,00	1300,00	214,00	2,22E+08	6,29E+07	1,96E+06
15	0	0	1,682	8,00	1300,00	886,00	1,53E+08	1,08E+08	1,51E+06
16	0	0	0	8,00	1300,00	550,00	2,21E+08	8,61E+07	1,94E+06
17	0	0	0	8,00	1300,00	550,00	1,89E+08	8,06E+07	1,59E+06
18	0	0	0	8,00	1300,00	550,00	1,72E+08	7,89E+07	1,44E+06
19	0	0	0	8,00	1300,00	550,00	1,64E+08	7,30E+07	1,54E+06

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.