



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

---



**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA OTIMIZAÇÃO DE  
MÉTODOS USANDO A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA  
COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA VISANDO A ANÁLISE DE  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

**CLEBER GALVÃO NOVAES**

Salvador - BA  
14 de Outubro de 2011

**CLEBER GALVÃO NOVAES**

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA OTIMIZAÇÃO DE  
MÉTODOS USANDO A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA  
COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA VISANDO A ANÁLISE DE  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

**Tese submetida ao Colegiado de Pós-  
Graduação em Química como requisito para a  
obtenção do grau de doutor em Ciências.**

**Área de concentração: Química Analítica**

**Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira**

Salvador - BA

14 de Outubro de 2011

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Corina e Silvanício, que  
foram lutadores e sonhadores,  
dedico esta tese com muito  
carinho e gratidão.*

# Conquistando o Impossível

(Composição: Jamily Oliveira)

*Acredite é hora de vencer  
Essa força vem  
De dentro de você  
Você pode  
Até tocar o céu se crer...*

*Acredite que nenhum de nós  
Já nasceu com jeito  
Prá super-herói  
Nossos sonhos  
A gente é quem constrói..*

*É vencendo os limites  
Escalando as fortalezas  
Conquistando o impossível  
Pela fé...*

*Campeão, vencedor  
Deus dá asas, faz teu vôo  
Campeão, vencedor  
Essa fé que te faz imbatível  
Te mostra o teu valor...*

*Tantos recordes  
Você pode quebrar  
As barreiras  
Você pode ultrapassar  
E vencer...*

*Campeão, vencedor  
Deus dá asas, faz teu vôo  
Campeão, vencedor  
Essa fé que te faz imbatível  
Te mostra o teu valor...*

# *Agradecimentos*

Gostaria de agradecer a Deus por todas as conquistas que tenho tido em minha vida. Por todos os momentos felizes e porque não os tristes? Muitas coisas aprendi com eles. Agradeço por permitir mais esse momento em minha vida, por sempre mostrar uma luz quando tudo parece difícil e por fazer acreditar cada vez mais em ti, com muita fé.

A toda minha família, principalmente meus pais, que sempre estiveram presentes em minha vida, me incentivando, cobrando, rezando, torcendo, lutando para que os meus objetivos fossem sempre alcançados.

Ao grande mestre professor Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira, pela orientação, apoio, incentivo, amizade, confiança, o que o torna o grande ser humano que é, com uma aura e energia que o faz sempre brilhar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia e aos professores do Colegiado de Pós-Graduação, que contribuíram para a realização do trabalho. Aos amigos Cristovão e Paulo, sempre muito competentes e atenciosos.

Aos colegas de laboratório do Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria da UFBA, Adriana, Anderson, Dalita, Daniel, Daniela, Danilo, Danuzza, Débora, Douglas, Edmagnó, Érik, Fábio Alan, Fernanda, Geraldo, Geovani, Giovani (veinho), Jeane, João Victor, Laiana, Lindomar, Lidiane, Márcio, Mário, Pedro, Raildo, Robson e Samuel. E em especial à Juracir (Potência), meu conselheiro e grande amigo.

Aos amigos de outros grupos de pesquisa do Instituto de Química, Airam, Allison, Jeferson, Clayton, Bruno, Neto e outros que sempre estiveram presentes apoiando sempre.

À CETREL, pela concessão do Laboratório de Inorgânica para a realização de parte do trabalho. Aos grandes colegas Nouta, Eduardo, Ivna, Valdeci, Haroldo, Renata, Elenice, Mayara, Camylla e todos os demais funcionários que ajudou e enriqueceu a busca pelo aprendizado.

Aos professores Geraldo Domingues Matos, Maria das Graças Andrade Korn e Neyla Margarida Lopo de Araújo, que contribuíram com sugestões e críticas na apresentação da qualificação, e estas foram levadas em consideração na escrita da tese.

Aos amigos e companheiros de viagens, estudos, congressos, festas, barzinho, futebol, sala de aula, etc.

Ao professor e colega Valfredo Azevedo Lemos, que deu sua enorme contribuição em parte do trabalho, sendo muito prestativo e atencioso. Ao professor Marcos Bezerra, que com sua experiência em Quimiometria contribuiu muito com suas palavras, sugestões e cursos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, exercendo papel importantíssimo na realização deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Baiano, *Campus Itapetinga*, pela liberação para conclusão do Doutorado e aos colegas de trabalho do *Campus* que são sempre muito prestativos e compreensíveis. E ao grande e eterno amigo Roni (*in memoriam*), que morava na mesma república e acompanhou toda a escrita da tese, contribuindo com suas palavras alegres e humoradas. Saudade...

A todos que tiveram participação, mesmo que repentina.

*“Acredite naquele que busca a verdade.  
Duvide daquele que a encontra.”*

*André Gide*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho do Planejamento Doehlert para duas variáveis. (I) desenho regular; (II) desenho deformado.....	11
Figura 2. Desenho tridimensional regular de um Planejamento Doehlert para três variáveis e sua projeção no plano xy.....	11
Figura 3. Planejamento composto central para três fatores. As bolas cinza são a parte cúbica – os ensaios de um fatorial $2^3$ . As bolas pretas representam a parte em estrela.....	12
Figura 4. Obtenção dos pontos experimentais para a matriz Box-Behnken a partir de um planejamento fatorial de três níveis para três variáveis.....	13
Figura 5. Alguns perfis de superfícies de respostas comumente obtidas pela aplicação de um modelo matemático quadrático para otimização de duas variáveis: 5 (a) máximo, 5 (b) patamar, 5 (c) sela, 5 (d) subida íngreme e 5 (e) mínimo.....	18
Figura 6. Esquema da montagem da tocha e espiral de indução.....	27
Figura 7. Formação do plasma: A - gás argônio entrando tangencialmente na tocha; B – corrente RF é aplicada na bobina; C - uma faísca produz alguns elétrons livres no Ar; D - os elétrons são acelerados pelo campo magnético causando ionização e formando o plasma.....	27
Figura 8. Ponto de coleta com dois poços de monitoramento de águas subterrâneas.....	52
Figura 9. Imagem aérea da empresa Cetrel.....	53
Figura 10. Imagem aérea do Pólo Industrial de Camaçari-BA.....	53
Figura 11. Mapa com a localização do Polo Industrial de Camaçari e da Cetrel.	54
Figura 12. Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial $2^4$ – resultados individuais. ....	60
Figura 13. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial $2^4$ usando resposta global.....	64
Figura 14. Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial $2^5$ – resultados individuais. ....	69
Figura 15. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial $2^5$ usando resposta global. ....	75
Figura 16. Superfícies de resposta para o planejamento Box-Behnken usando resposta global.....	78

Figura 17. Valor predito x Valor observado para o modelo quadrático usando resposta global.....	80
Figura 18. Valor predito x Resíduos para o modelo quadrático usando resposta global.....	80
Figura 19. Superfícies de resposta para o planejamento Box Behnken usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.....	81
Figura 20. Valor predito x Valor observado para o modelo quadrático usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.....	82
Figura 21. Otimização do tempo de preflush usando Mg II 280 nm / Mg I 285 nm como resposta.....	85
Figura 22. Resultados comparativos para o tempo total de análise.....	88
Figura 23. Resultados comparativos para a frequência analítica e consumo de argônio.....	88
Figura 24. Estrutura do reagente Br-TAO.....	103
Figura 25. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial $2^3$ .....	106
Figura 26. Valor predito x Valor observado para o planejamento fatorial $2^3$ .....	108
Figura 27. Gráfico de Pareto para avaliação da robustez.....	109
Figura 28. Efeito da concentração do eluente na dessorção de íons $Pb^{2+}$ .....	111
Figura 29. Efeito do volume de solução na pré-concentração de íons $Pb^{2+}$ .....	111
Figura 30. Curva de calibração usando o sistema de pré-concentração proposto. ....	113
Figura 31. Curva de calibração sem pré-concentração.....	114



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Codificação para a matriz de um planejamento hipotético $2^3$ .....	4
Tabela 2. Matriz codificada para um planejamento hipotético $2^3$ .....	5
Tabela 3. Matriz de contraste completa de um planejamento hipotético $2^3$ .....	6
Tabela 4. Aplicação do planejamento Box-Behnken na otimização de métodos espectroanalíticos.....	14
Tabela 5. Aplicação de planejamento Box-Behnken para a otimização de métodos cromatográficos. ....	14
Tabela 6. Comparação da eficiência dos planejamentos Composto central, Box-Behnken e matriz Doehlert.....	16
Tabela 7. Tabela de análise da variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros.....	19
Tabela 8. Compilação de dados de Mg II 280,271 nm / Mg I 285,213 nm para vários ICP's axial e radial usando nebulização convencional e USN, usando diferentes valores de potência de RF e composição da amostra <sup>a</sup> .....	30
Tabela 9. Valores máximos permitidos para chumbo nos diferentes órgãos supervisores.....	41
Tabela 10. Características de diversos métodos para determinação de chumbo em amostras de água usando diferentes técnicas analíticas.....	44
Tabela 11. Condições de operação do ICP OES e outras variáveis no início do trabalho.....	56
Tabela 12. Elementos estudados e suas respectivas linhas analíticas.....	57
Tabela 13. Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial $2^4$ .....	58
Tabela 14. Matriz do planejamento fatorial $2^4$ .....	59
Tabela 15. Matriz e resultados do planejamento fatorial $2^4$ usando resposta global.....	64
Tabela 16. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial $2^5$ .....	67
Tabela 17. Matriz do planejamento fatorial $2^5$ .....	68
Tabela 18. Matriz e resultados do planejamento fatorial $2^5$ usando resposta global.....	74
Tabela 19. Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento Box-Behnken.....	76

Tabela 20. Matriz Box-Behnken para três variáveis.....	77
Tabela 21. Valores críticos obtidos para o planejamento Box-Behnken usando resposta global.....	79
Tabela 22. Análise de variância para o modelo quadrático usando resposta global.....	79
Tabela 23. Valores críticos obtidos para o planejamento Box-Behnken usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.....	82
Tabela 24. Análise de variância para o modelo quadrático usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.....	82
Tabela 25. Condições otimizadas com o planejamento Box-Behnken.....	83
Tabela 26. Combinações para otimização do tempo de preflush.....	84
Tabela 27. Diferentes fases estudadas para a estratégia de medição.....	86
Tabela 28. Condições de operação do ICP OES otimizadas e comparação com as condições anteriores.....	87
Tabela 29. Características analíticas do método e comparação dos limites obtidos com os limites permitidos por diferentes legislações brasileiras.....	91
Tabela 30. Dados da validação usando material de referência certificado SPS-SW2 Batch 117 (água de superfície).....	95
Tabela 31. Dados da validação usando material de referência certificado CRM024-050 (solo).....	96
Tabela 32. Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	105
Tabela 33. Matriz experimental e resultados do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	105
Tabela 34. Análise de variância para o modelo linear.....	107
Tabela 35. Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para avaliação da robustez.....	108
Tabela 36. Matriz experimental e resultados do planejamento 2 <sup>3</sup> para avaliação da robustez.....	109
Tabela 37. Condições otimizadas com o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	110
Tabela 38. Estudo do efeito de outros íons na extração de 50 µg L <sup>-1</sup> de Pb <sup>2+</sup> ....	112
Tabela 39. Determinação de chumbo em material de referência certificado NIST 1643d.....	115
	117

Tabela 40. Comparação de alguns parâmetros usando diferentes volumes de eluente.....

Tabela 41. Condições otimizadas e principais figuras de mérito para o sistema de pré-concentração de  $Pb^{2+}$  usando mini-coluna de XAD-4 / Br-TAO..... 118

## LISTA DE ABREVIATURAS

**2-4-6TBA:** 2-4-6-tribromoanisol;

**2-4-6TCA:** 2-4-6-tricloroanisol;

**AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*;

**ABNT NBR:** Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas;

**ANOVA:** Análise de Variância;

**BBD:** Planejamento Box-Behnken, do Inglês *Box-Behnken Design*;

**BEC:** Concentração equivalente a radiação de fundo, do Inglês *Background Equivalent Concentration*;

**Br-PADAP:** [2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol];

**Br-TAO** 4-(5'-bromo-2'-tiazolilazo)orcinol;

**BTAC:** 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-cresol;

**CCD:** Planejamento Composto Central, do Inglês *Central Composite Design*;

**CETESB:** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo;

**CETREL:** Empresa encarregada da operação dos sistemas de proteção ambiental do Pólo Industrial de Camaçari-BA;

**CFA-C:** Aminas Terciárias Solúveis em Água;

**CG-DCE:** Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons;

**CG-DIC:** Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama;

**CG-MS:** Espectrometria de Massas acoplada a Cromatografia Gasosa;

**CLAE:** Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente;

**CRM:** Material de Referência Certificado;

**DD:** Matriz Doehlert, do Inglês *Doehlert Design*;

**EAM:** Espectrofotometria de Absorção Molecular;

**EFS:** Extração em Fase Sólida;

**ELL:** Extração Líquido-Líquido;

**EPA:** Agência de Proteção Ambiental, do inglês *Environmental Protection Agency*;

**EPN:** Extração em Ponto Nuvem;

**EPU:** Espuma de Poliuretano;

**ET AAS** Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica;

**F AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*;

**FE:** Fator de enriquecimento;

**FIA:** Análise com Injeção em Fluxo, do inglês *Flow Injection Analysis*;

**FUNASA:** Fundação Nacional de Saúde;

**HCA:** Análise de Agrupamento Hierárquico;

**HG AFS:** Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidretos, do inglês *Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry*;

**HR CS AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua de Alta Resolução, do inglês *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*;

**HR CS FAAS:** Espectrometria de Absorção Atômica em Chama com Fonte Contínua de Alta Resolução, do inglês *High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*;

**ICP-MS** Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado;

**ICP OES:** Espectrometria de Emissão Ótica com *Plasma* Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*;

**ICS:** Sociedade Internacional de Quimiometria, do inglês *International Chemometrics Society*;

**INMETRO:** Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;

**IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*;

**KNN:** do inglês *k-nearest Neighbors Algorithm*;

**LD:** Limite de Detecção;

**LQ:** Limite de Quantificação;

**MS:** Ministério da Saúde;

**MSR:** Metodologia de Superfícies de Resposta, do inglês *Response Surface Methodology*;

**NIST:** do inglês *National Institute of Standards and Technology*;

**NPLS:** do inglês *N-way Partial Least Squares*;

**OMS:** Organização Mundial de Saúde;

**PAN:** [1-(2-piridilazo)-2-naftol];

**PARAFAC:** do inglês *Parallel Factor Analysis*;

**PCA:** Análise de Componentes Principais, do inglês *Principal Component Analysis*;

**PCR:** Regressão de Componentes Principais, do inglês *Principal Component Regression*;

**PLS:** do inglês *Partial Least Squares*;

**PTFE:** Politetrafluoretileno;

**PVC** Cloreto de Polivinila;

**QSAR:** do inglês *Quantitative Structure-Activity Relationship*;

**RE:** Reator Enovelado;

**RF:** Radiofrequência;

**RSD:** Desvio Padrão Relativo;

**SBR:** Razão entre a intensidade do sinal líquido e do sinal de fundo, do inglês *Signal to Background Ratio*;

**SIA:** Análise por Injeção Sequencial, do inglês *Sequential Injection Analysis*;

**SINCA:** do inglês *Soft Independent Modeling Class Analogy*;

**TRIS:** (tris(hidroximetil)aminometano);

**USN:** Ultra-sônica.

## RESUMO

Nesta tese é apresentada a aplicação de técnicas quimiométricas na otimização de métodos usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) visando a análise de amostras ambientais.

No primeiro trabalho, variáveis como potência de radiofrequência, vazão do gás do plasma, vazão do fluxo de nebulização, vazão do gás auxiliar, vazão da amostra e concentração de ácido nítrico na amostra foram otimizadas através da aplicação de planejamento fatorial completo e Box-Behnken. Parâmetros analíticos como precisão, robustez, sensibilidade e exatidão mostraram-se adequados para determinação de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V e Zn em amostras de água subterrânea, água de rio, efluente e solo usando ICP OES. A estratégia de medição e o tempo total de análise também foram otimizados. O novo método foi implantado na rotina do laboratório da CETREL e está proporcionando uma enorme redução no consumo do argônio, em torno de 35 %, gerando uma economia de aproximadamente 320 m<sup>3</sup> de argônio anuais, além da redução nos custos associados a outros acessórios do ICP OES.

No segundo trabalho, três variáveis de pré-concentração do chumbo (pH, concentração do tampão e vazão da amostra) foram otimizadas empregando planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>. O método é baseado na sorção de Pb(II) em uma minicoluna recheada com uma resina de Amberlite XAD-4 funcionalizada com 4-(5'-bromo-2'-tiazolilazo)orcinol (Br-TAO). O método apresentou limite de quantificação de 1,7 µg L<sup>-1</sup>, faixa linear de 1,7-200 µg L<sup>-1</sup> e fator de enriquecimento de 36, para 25,0 mL de amostra. A exatidão do método foi verificada pela determinação de chumbo em material de referência certificado de água doce NIST 1643d. O método foi aplicado na determinação de chumbo em amostras de água coletadas na cidade de Jequié-BA usando F AAS. Os teores de chumbo variaram de 4,1 a 5,7 µg L<sup>-1</sup>.

As ferramentas quimiométricas utilizadas nos dois trabalhos foram muito eficazes na otimização de variáveis importantes e permitiu um estudo descritivo das variáveis e suas interações. Os dois métodos apresentaram parâmetros analíticos adequados para determinação de metais e metalóides em amostras ambientais.

*Palavras-chaves: Otimização multivariada, amostras ambientais, ICP OES, F AAS.*

## ABSTRACT

This thesis presents the application of chemometric techniques in optimization methods using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and flame atomic absorption spectrometry (F AAS) aiming at the analysis of environmental samples.

In the first study, variables such as radio frequency power, plasma gas flow, nebulizer gas flow, auxiliary gas flow, sample flow and concentration of nitric acid in the sample, were optimized through the application of full factorial design and Box-Behnken. Analytical parameters such as accuracy, robustness and sensitivity were adequate to determinate Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V and Zn in samples of groundwater, river water, effluent and soil using ICP OES. The measurement strategy and total time of analysis were also optimized. The time of analysis and measurement strategy The new method was implemented in the routine laboratory of CETREL and is providing a large reduction in the consumption of argon, around 35%, generating savings of approximately 320 m<sup>3</sup> of argon annual, beyond reduced costs associated with other accessories of the ICP OES.

In the second study, three variables of preconcentration of lead (pH, buffer concentration and sample flow) were optimized using full factorial design 2<sup>3</sup>. The method is based on the sorption of Pb (II) in a minicolumn packed with a resin Amberlite XAD-4 functionalized with 4 - (5'-bromo-2'-thiazolylazo)orcinol (Br-TAO). The method presented limit of quantification of 1.7 mg L<sup>-1</sup>, range linear from 1.7 to 200 mg L<sup>-1</sup> and enhancement factor of 36 to 25.0 mL of sample. The accuracy of the method was verified by determination of lead in certified reference material NIST 1643d freshwater. The method was applied to the determination of lead in water samples collected in Jequié, Bahia, using F AAS. The lead content ranged from 4.1 to 5.7 mg L<sup>-1</sup>.

The chemometric tools used in both studies were very effective in the optimization of important variables and allowed a descriptive study of variables and their interactions. Both methods showed adequate analytical parameters for determination of metals and metalloids in environmental samples.

*Keywords: Multivariate optimization, environmental samples, ICP OES, FAAS.*



# SUMÁRIO

<b>PARTE I: FUNDAMENTOS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I - Otimização de métodos analíticos usando estratégia multivariada.....</b>	<b>2</b>
1.1 Otimização multivariada .....	2
1.1.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis .....	3
1.1.1.1 Cálculo dos efeitos principais e de interação.....	5
1.1.1.2 Erro padrão de um efeito.....	7
1.1.2 Planejamento fatorial fracionário.....	8
1.1.3 Metodologia de Superfícies de Resposta.....	9
1.1.3.1 Matriz Doehlert.....	10
1.1.3.2 Planejamento composto central.....	11
1.1.3.3 Planejamento Box-Behnken .....	13
1.1.4 Otimização Simplex.....	15
1.1.5 Eficiência dos planejamentos em MSR.....	16
1.1.6 Critério de Lagrange.....	16
1.1.7 Validação do modelo.....	19
1.1.8 Teste da falta de ajuste.....	21
<b>CAPÍTULO II – Determinação de metais em amostras ambientais usando ICP OES.....</b>	<b>22</b>
2.1 Análise de amostras ambientais usando técnicas espectrométricas.....	24
2.1.1 Espectrometria de emissão atômica .....	24
2.1.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) .....	25
2.1.1.1.1 ICP OES: formação do plasma.....	26
2.1.1.1.2 ICP OES: Condições de robustez .....	28
2.1.1.1.3 Condições de operação do ICP OES.....	32
2.2 Aplicação de otimização multivariada em parâmetros do ICP OES.....	32

<b>CAPÍTULO III - Determinação de chumbo em amostras de água usando F AAS</b>	<b>39</b>
3.1 Características gerais do chumbo.....	39
3.2 Aspectos toxicológicos e ambientais do chumbo .....	40
3.3 Determinação de chumbo usando técnicas analíticas.....	42
<b>PARTE II: TRABALHOS EXPERIMENTAIS DESENVOLVIDOS.....</b>	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO IV - Aplicação de técnicas quimiométricas na otimização de parâmetros da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....</b>	<b>49</b>
4.1 Objetivos.....	49
4.1.1 Geral.....	49
4.1.2 Específicos.....	49
4.2 Experimental.....	50
4.2.1 Equipamentos e materiais utilizados.....	50
4.2.2 Preparo de soluções .....	50
4.2.2.1 Solução multielementar de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl e Zn.....	51
4.2.2.2 Solução multielementar de Mo, Si, Sn, Ti e V.....	51
4.2.2.3 Solução padrão multielementar para reperfilamento óptico (ICP-G 478) .....	51
4.2.2.4 Solução de BEC.....	51
4.2.2.5 Solução de Mg para avaliação da robustez.....	51
4.2.3 Amostras.....	51
4.2.3.1 Preparo das amostras .....	54
4.2.4 Condições atuais de operação do ICP OES.....	55
4.3 Resultados e discussão .....	58
4.3.1 Planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para o estudo das condições de operação ótima do ICP OES.....	58
4.3.2 Planejamento fatorial 2 <sup>5</sup> para o estudo das condições de operação ótima do ICP OES.....	66
4.3.3 Otimização usando planejamento Box-Behnken.....	76

4.3.4	Otimização do tempo de preflush.....	83
4.3.5	Otimização da estratégia de medição.....	85
4.3.6	Condições otimizadas no novo método e comparação com as condições anteriores.....	87
4.3.7	Avaliação geral da economia e ganhos gerados pelo novo método.....	87
4.3.8	Características analíticas do método.....	89
4.3.9	Validação do método usando branco, amostra real, spike e padrões.....	93
4.3.10	Validação do método usando material de referência certificado.....	93
4.3.11	Aplicação do método.....	97
4.3.12	Avaliação da robustez do plasma.....	97
4.4	Conclusões.....	98
 <b>CAPÍTULO V – Funcionalização da resina Amberlite XAD-4 com 4-(5'-bromo-2'-tiazolilazo)orcinol (Br-TAO) e aplicação para pré-concentração e determinação de chumbo em amostras de água usando F AAS</b>		99
5.1	Objetivos.....	100
5.1.1	Geral.....	100
5.1.2	Específicos.....	100
5.2	Experimental.....	101
5.2.1	Instrumentação e acessórios .....	101
5.2.2	Preparo de soluções.....	101
5.2.2.1	Soluções de chumbo 50 µg L <sup>-1</sup> .....	102
5.2.2.2	Soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico.....	102
5.2.2.3	Soluções-tampão.....	102
5.2.2.4	Soluções de interferentes.....	102
5.2.3	Material de referência certificado .....	102
5.2.4	Funcionalização da resina Amberlite XAD-4 com o reagente 2-amino-5-bromotiazolilazo-2-orcinol (Br-TAO) .....	103

5.2.5	Preparo da mini-coluna de Amberlite XAD-4 funcionalizada com o reagente Br-TAO.....	104
5.2.6	Coleta das amostras de água.....	104
5.2.7	Sistema de pré-concentração de chumbo.....	104
5.3	Resultados e discussão.....	105
5.3.1	Planejamento fatorial $2^3$ .....	105
5.3.2	Robustez.....	108
5.3.3	Estudo da concentração do eluente.....	110
5.3.4	Estudo do volume de amostra.....	111
5.3.5	Estudo do efeito de outros íons sobre o sistema.....	112
5.3.6	Linearidade.....	112
5.3.7	Precisão.....	114
5.3.8	Exatidão.....	115
5.3.9	Fator de enriquecimento (FE) .....	115
5.3.10	Limite de detecção e limite de quantificação.....	116
5.3.11	Índice de consumo (IC) .....	117
5.3.12	Resumo das condições otimizadas e principais Figuras de Mérito..	117
5.5.13	Aplicação do sistema de pré-concentração na determinação de chumbo em amostras de água.....	118
5.4	Conclusões.....	121
6.	Conclusão Geral.....	122
7.	Perspectivas.....	123
	Referências Bibliográficas.....	124
	Apêndice A.....	141
	Apêndice B.....	147
	Apêndice C.....	156

---

---

*PARTE I*

*FUNDAMENTOS*

---

---

---

# *CAPÍTULO I*

## *OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS USANDO ESTRATÉGIA MULTIVARIADA*

### **1.1 Otimização multivariada**

Na otimização de um procedimento analítico existe a necessidade de ajustar muitas variáveis no estabelecimento das melhores condições para a análise. Para isso, existem duas metodologias de otimização de métodos analíticos: a univariada, onde cada fator é otimizado por vez, fixando-se em um determinado valor e variando os outros fatores envolvidos no processo. Este método é relativamente simples e de fácil interpretação, no entanto, possui a desvantagem de demandar um maior tempo de estudo, um maior gasto de reagentes, além de não considerar as interações que ocorrem entre os fatores. A outra maneira de otimizar um método é através da otimização multivariada, onde todos os fatores são variados simultaneamente, e as condições ótimas de trabalho são encontradas através de recursos matemáticos e estatísticos. Essa otimização multivariada permite reconhecer se existe alguma interação entre os fatores estudados, além de ser mais efetivo e mais econômico, pois o número de experimentos é reduzido. A desvantagem dessa otimização está na maior dificuldade de interpretação dos dados gerados, entretanto muitos softwares possuem recursos que facilitam a interpretação desses dados [1].

Em muitos sistemas analíticos, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse, requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Essas técnicas se constituem na melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informações sobre o sistema. A aquisição de dados, principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o interfaceamento de instrumentos aos computadores, produzindo uma enorme quantidade de informações, muitas vezes complexa e variada. De posse de tal quantidade de dados, a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e

extrair informações relevantes cresceu muito rapidamente, dando origem à Quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada [2]. O termo Quimiometria foi introduzido pelo Suíço Swede Svante Wold e pelo Americano Bruce R. Kowalski, em 1972, e em 1974 a Sociedade Internacional de Quimiometria (*International Chemometrics Society* - ICS) propôs a seguinte definição para Quimiometria: “*Ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos*” [3].

A pesquisa na área de Quimiometria abrange o desenvolvimento e aplicação de diferentes métodos em dados de origem química. Métodos estatísticos ou matemáticos como KNN (*k-nearest neighbors algorithm*), SINCA (*Soft Independent Modeling Class Analogy*), PCA (*Principal Component Analysis*), PCR (*Principal Component Regression*), PLS (*Partial Least Squares*), PARAFAC (*Parallel Factor Analysis*), NPLS (*N-way Partial Least Squares*) e redes neurais são os mais utilizados em Quimiometria. De forma geral, estes métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, planejamento, calibração multivariada, análise exploratória de dados, resolução multivariada de curvas, processamento de sinais, imagens e QSAR (*Quantitative structure-activity relationship*) [3].

### **1.1.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis**

Em um planejamento fatorial [4, 5] são investigadas as influências de todos os fatores experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de  $k$  fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial completo exige a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial  $2^k$  [6].

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre eles, encontra-se a necessidade de realizar repetições dos ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, ou seja, onde todas as etapas do procedimento, incluindo as mais elementares, são repetidas para representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos

experimentos, sendo importante que todos os ensaios e replicatas previstos no planejamento sejam realizados de forma aleatória, para evitar que desvios atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações possíveis. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para os fatores ou mesmo levar a erros de interpretação.

Nos planejamentos fatoriais onde os fatores são explorados em 2 níveis é comum codificar esses níveis usando o sinal (+) para o maior valor de um fator e o sinal (-) para o menor valor desse fator. Um nível zero (0) pode ser também incluído como ponto central no qual todas as variáveis estão em seu valor médio [7]. Desta forma, centros experimentais incluídos em planejamentos fatoriais trazem as seguintes vantagens: identificação de relações não lineares no intervalo estudado e estimativa do erro experimental sem a necessidade de replicata de todo planejamento. Esta codificação de fatores é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência dos fatores estudados e das suas interações no sistema em estudo. A atribuição dos sinais aos níveis superiores (+) ou inferiores (-) é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de contraste, que são tabelas onde são organizados os sinais (+) e (-) e são particularmente úteis quando mais de 2 fatores são estudados conjuntamente. A atribuição desses sinais também pode ser feita para os níveis dos fatores qualitativos. Assim, por exemplo, pode-se admitir que o nível (+) corresponde ao catalisador A e (-) corresponde ao catalisador B [8]. Na Tabela 1 está apresentada uma matriz de um planejamento hipotético  $2^3$  com os seguintes fatores: Fator 1, Fator 2 e Fator 3.

**Tabela 42.** Codificação para a matriz de um planejamento hipotético  $2^3$ .

	Nível alto	Nível baixo
<b>Fator 1</b>	+	-
<b>Fator 2</b>	+	-
<b>Fator 3</b>	+	-

Assim, para confeccionar a matriz completa dos ensaios é necessário realizar experimentos em todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores. Para o caso do planejamento hipotético  $2^3$ , serão necessários no mínimo oito



experimentos. Pode-se querer estimar o erro experimental a partir de ensaios repetidos, nesse caso é necessário mais experimentos. A Tabela 2 mostra a matriz com o conjunto de combinações entre os fatores.

**Tabela 43.** *Matriz codificada para um planejamento hipotético 2<sup>3</sup>.*

<b>Ensaio</b>	<b>Fator 1</b>	<b>Fator 2</b>	<b>Fator 3</b>
<b>1</b>	-	-	-
<b>2</b>	+	-	-
<b>3</b>	-	+	-
<b>4</b>	+	+	-
<b>5</b>	-	-	+
<b>6</b>	+	-	+
<b>7</b>	-	+	+
<b>8</b>	+	+	+

Planejamentos fatoriais de dois níveis são geralmente utilizados em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores tem ou não influência sobre a resposta [9].

#### **1.1.1.1 Cálculo dos efeitos principais e de interação**

Os efeitos são definidos como "*a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)*" e podem ser classificadas em duas categorias: efeito principal (efeito relativo à alteração de nível de um único fator) e efeito de interação (efeito relativo à alteração de nível entre dois ou mais fatores ao mesmo tempo) [10]. Então para o cálculo dos efeitos, além da codificação relativa aos efeitos isolados é necessário também o mesmo para os efeitos de interação. O sinal do efeito de uma interação entre fatores é obtido pela multiplicação de sinais dos fatores envolvidos na interação. Para o caso do planejamento hipotético 2<sup>3</sup> serão necessários, portanto, oito experimentos. A Tabela 2 deve ser estendida para a Tabela 3 que estabelece o sinal (+) para a interação 1 x 2 entre o fator 1 (-) e o fator 2 (-). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma.

**Tabela 44.** Matriz de contraste completa de um planejamento hipotético 2<sup>3</sup>.

Respostas	Efeitos						
	Principais por fator			Interação entre fatores			
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	F.1 x F.2	F.1 x F.3	F.2 x F.3	F.1 x F.2 x F.3
y1	-	-	-	+	+	+	-
y2	+	-	-	-	-	+	+
y3	-	+	-	-	+	-	+
y4	+	+	-	+	-	-	-
y5	-	-	+	+	-	-	+
y6	+	-	+	-	+	-	-
y7	-	+	+	-	-	+	-
y8	+	+	+	+	+	+	+

O efeito principal ( $E_P$ ) é calculado como a diferença entre a média das respostas no nível superior e a média das respostas no nível inferior [10]. Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$E_P = 2 \left( \frac{\sum y^{(+)} }{N} - \frac{\sum y^{(-)} }{N} \right) = 2(\bar{y}^{(+)} - \bar{y}^{(-)}) \quad \text{Equação (01)}$$

Onde  $\bar{y}^{(+)}$ : corresponde à média das respostas individuais de um fator no nível superior,  $\bar{y}^{(-)}$  a média das respostas individuais de um fator no nível inferior e  $N$ , o número total de experimentos planejados.

Considerando ainda o planejamento hipotético da Tabela 3, torna-se claro o cálculo das médias das respostas como a seguir:

$$\sum y^{(+)} = y_2 + y_4 + y_6 + y_8 \quad \text{e} \quad \sum y^{(-)} = y_1 + y_3 + y_5 + y_7 \quad \text{Equação (02)}$$

Neste caso, o efeito de interação de dois fatores ( $E_{I-2}$ ) equivale à diferença entre as médias das respostas dos dois fatores com mesmo nível e as médias das respostas de dois fatores com níveis diferentes é dado por:

$$E_{I-2} = 2 \left[ \left( \frac{\sum y^{(+)} }{N} - \frac{\sum y^{(-)} }{N} \right) - \left( \frac{\sum y^{(++)} }{N} - \frac{\sum y^{(+-)} }{N} \right) \right] = 2(\bar{y}^{(++)} + \bar{y}^{(+-)}) - (\bar{y}^{(++)} + \bar{y}^{(+-)}) \quad \text{Equação (03)}$$

O efeito de uma interação trifatorial ( $E_{I-3}$ ) para este caso pode ser definido como sendo:

$$E_{I-3} = 2(\bar{y}^{(++-)} + \bar{y}^{(+--)}) - (\bar{y}^{(++-)} + \bar{y}^{(+--)}) \quad \text{Equação (04)}$$

### 1.1.1.2 Erro padrão de um efeito

O cálculo do erro padrão de um efeito ( $S_{efeito}$ ), seja de um fator isolado ou de uma interação de fatores, equivale à raiz quadrada da variância do efeito ( $\hat{V}_{efeito}$ ).

$$S_{efeito} = \sqrt{\hat{V}_{efeito}} \quad \text{Equação (05)}$$

A variância de um efeito é a combinação linear das variâncias encontradas nas replicatas de cada experimento e pode ser calculada por:

$$\hat{V}_{efeito} = \sum_{i=0}^N a_i^2 \frac{S_i^2}{n_i}, \quad a = \frac{n_{niveis}}{N} \quad \text{Equação (06)}$$

Onde  $a$  é o coeficiente da relação entre o número de níveis de variação ( $n_{niveis}$ ) e o número de experimentos ( $N$ ),  $S_i^2$  e  $n_i$ , são respectivamente a variância e o número de replicatas do  $i$ ésimo experimento. Porém, para que  $S_i^2$  represente a variância populacional ( $\sigma^2$ ) é necessário que ela seja estimada com o maior número de graus de liberdade e essa estimativa é encontrada na variância conjunta  $S_c^2$ .

$$S_c^2 = \frac{\sum_{i=0}^N \nu_i S_i^2}{\sum_{i=0}^N \nu_i} \quad \text{Equação (07)}$$

Onde  $\nu$  é o número de graus de liberdade do  $i$ ésimo experimento. No final, o erro padrão de um efeito será:

$$S_{efeito} = \sqrt{\sum_{i=0}^N a_i^2 \left( \frac{\sum_{i=0}^N \nu_i S_i^2 / \sum_{i=0}^N \nu_i}{n_i} \right)}, \quad a = \frac{n_{niveis}}{N} \quad \text{Equação (08)}$$

Baseado no  $S_{efeito}$  e, portanto, nas replicatas, podem-se construir intervalos de confiança para os valores dos efeitos a partir da equação a seguir:

$$\hat{E} - t_v \times S_{efeito} < E < \hat{E} + t_v \times S_{efeito} \quad \text{Equação (09)}$$

Onde  $E$  representa o verdadeiro valor de um efeito e  $\hat{E}$ , o valor de um efeito estimado pelo planejamento experimental.

Uma vez construído, o intervalo de confiança poderá ser usado para definir, em valores absolutos, se um efeito é ou não estatisticamente significativo a certo nível de confiança, que usualmente é de 95%.

Além da análise por intervalos de confiança a partir das replicatas, outros dois métodos são conhecidos para distinguir os valores dos efeitos dos valores dos “ruídos”, são eles: o método do cálculo do erro padrão pelo efeito de maior ordem e o método do gráfico normal. Nos planejamentos fatoriais em que pequenas variações nos fatores não causam fortes variações nas respostas, espera-se que os valores dos efeitos de maior ordem se confundam com os valores de variação aleatória (“ruído”) e por isso possam ser usados para estimar o erro padrão dos efeitos. Nesse caso, o cálculo do erro padrão será definido como a raiz quadrada da variância conjunta das variâncias dos efeitos, onde cada variância é tomada como o quadrado do valor do efeito de maior ordem. Veja o exemplo no caso de um planejamento  $2^4$  em que as interações de terceiro e quarto graus são as de maior ordem:

$$\hat{S} = \sqrt{\hat{V}_{\text{efeito}}} = \sqrt{\frac{(\text{efeito}_{123})^2 + (\text{efeito}_{124})^2 + (\text{efeito}_{134})^2 + (\text{efeito}_{234})^2 + (\text{efeito}_{1234})^2}{5}} \quad \text{Equação (10)}$$

Onde  $\hat{S}$  é o erro padrão do efeito,  $\hat{V}_{\text{efeito}}$  é a variância conjunta.

Uma vez determinado o erro padrão dos efeitos basta utilizá-lo nos resultados do planejamento para definir quais efeitos são, estatisticamente, significantes para o estudo em questão.

### 1.1.2 Planejamento fatorial fracionário

O planejamento fatorial completo necessita de  $2^k$  ensaios para sua execução, portanto, sua principal desvantagem é o grande número de ensaios que devem ser realizados quando vários fatores serão estudados [11]. Por exemplo, para sete fatores um planejamento completo exigiria  $2^7 = 128$  ensaios. Entretanto, a informação desejada muitas vezes pode ser obtida a partir de um número de ensaios bem menor, usando planejamentos fracionários, correspondente a uma fração do número de ensaios do planejamento completo. Estes tipos de planejamentos são possíveis e válidos por dois motivos: (1) apesar do número de efeitos de interações de ordem aumentar drasticamente com o número de fatores, esses efeitos têm valores pequenos e são destituídos de qualquer importância prática. Os efeitos principais (isto é, de primeira ordem) tende a ser maiores do que as interações de dois fatores (de segunda ordem), que por sua vez são mais importantes do que as interações de três fatores, e assim por diante. Essa

tendência, naturalmente, se acentua para efeitos de ordem mais alta. Assim, se esses efeitos não são significativos, determinar o seu valor não é motivo suficiente para realizar todos os ensaios de um planejamento completo e (2) quando o número de fatores aumenta, crescem as chances de que um ou mais fatores não afetem significativamente a resposta, seja por meio dos efeitos principais, seja por meio de efeitos de interações [8]. Portanto, quando se deseja apenas fazer uma triagem inicial de muitos fatores é vantajoso aplicar um planejamento fatorial incompleto (fracionário).

Como exemplos de planejamento fracionário podem ser citados os planejamentos  $2^{6-2}$ , com seis fatores e número de ensaios equivalente a 16 ( $2^{6-2} = 2^4 = 16$ ) e  $2^{5-1}$ , com cinco fatores e número de ensaios equivalente a 16 ( $2^{5-1} = 2^4 = 16$ ) [12].

### **1.1.3 Metodologia de Superfícies de Resposta**

A metodologia de superfícies de resposta (MSR, do inglês *Response Surface Methodology*) [13, 14, 15] é uma técnica de otimização desenvolvida pelo inglês George Edward Pelham Box na década de 50 e consiste em um grupo de técnicas matemático-estatística utilizada para análise e modelagem de problemas, onde uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta.

A MSR tem duas etapas distintas - modelagem e deslocamento -, que são repetidas tantas vezes quanto forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada [8].

As superfícies representam uma boa maneira de ilustrar graficamente a relação entre diferentes variáveis experimentais e as respostas, oferecendo valiosas informações sob o comportamento das variáveis na região estudada. O primeiro passo para aplicação da MSR é a obtenção de uma estimativa apropriada da relação funcional entre a resposta e os fatores estudados. A função polinomial deve

representar uma boa descrição da relação entre os fatores e a resposta dentro de um domínio experimental delimitado [16].

Na MSR o número de fatores não é uma restrição, nem o número de respostas, podendo ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo. Essa é uma característica importante, porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como, por exemplo, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações.

### **1.1.3.1 Matriz Doehlert**

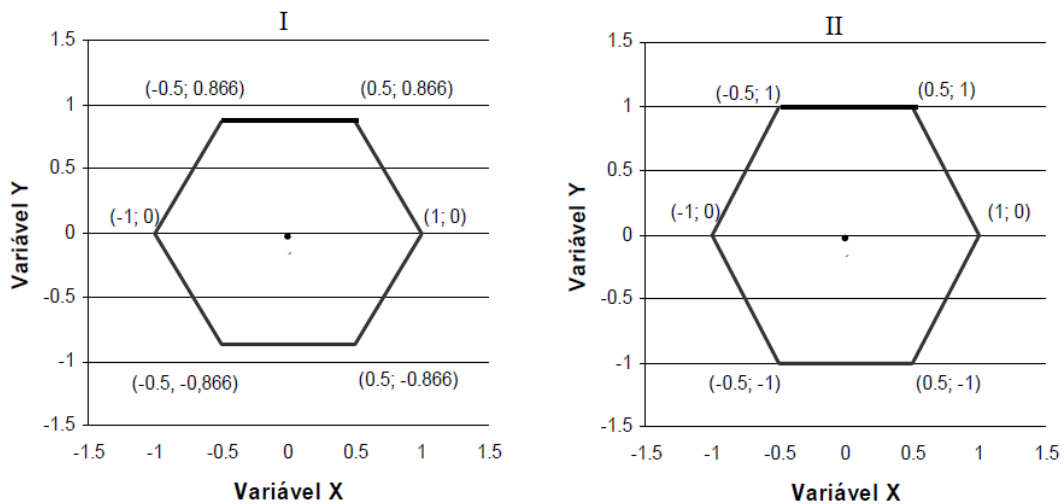
O planejamento Doehlert ou Matriz Doehlert foi apresentado por David H. Doehlert em 1970, sendo uma alternativa bastante útil e atrativa aos planejamentos experimentais de segunda ordem. O planejamento por matriz Doehlert é um planejamento uniforme onde seus pontos experimentais são igualmente espaçados em círculos, esferas ou hiperesferas concêntricas (um hexágono no caso de dois fatores). O planejamento Doehlert tem uma estrutura propícia para a aplicação da MSR permitindo a estimativa dos parâmetros do modelo quadrático e a construção de planejamentos sequenciais [17]. A extensão do domínio experimental é explorada com um número de ensaios,  $N$ . Sendo assim,  $k$  fatores ( $2 \leq k \leq 10$ ) necessitam de  $k^2 + k + 1$  experimentos e um mínimo de três níveis é assegurado para cada fator. Para um planejamento de dois fatores, as dimensões da matriz de Doehlert são (5,3) [18].

Apesar dos planejamentos Doehlert e Box-Behnken apresentarem a mesma eficiência, o primeiro permite o estudo das variáveis em quantidades de níveis diferentes. Esta propriedade permite a livre escolha dos fatores para um grande ou pequeno número de níveis. Esta característica particular é relevante quando alguns fatores são sujeitos a certas restrições como o custo ou limitações instrumentais, de forma que, seu estudo com pequeno número de níveis seja necessário [19].

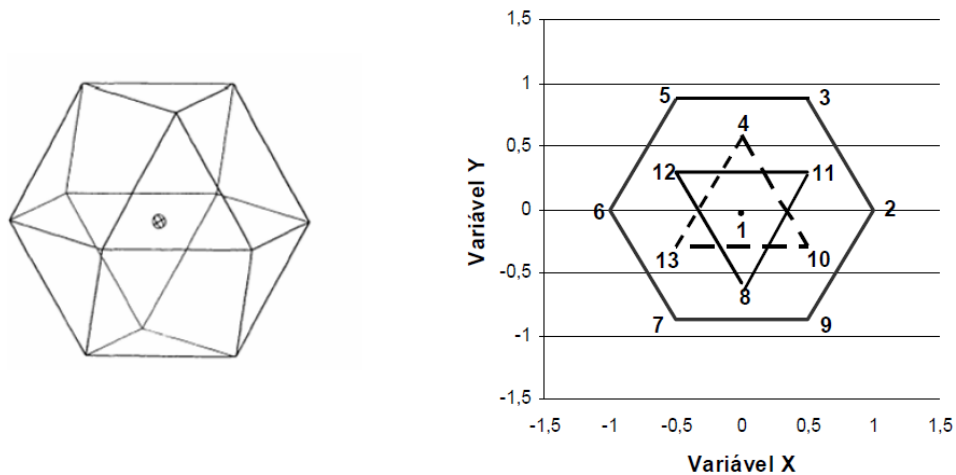
O planejamento Doehlert mostra-se adequado e vantajoso por vários motivos: (a) ele é facilmente aplicado as variáveis experimentais e necessita de poucos experimentos; (b) permite a construção de planejamentos sequenciais em direção à região onde a resposta máxima é esperada, e (c) a quantidade de níveis

relacionados a cada fator pode ser selecionada de forma a obter maiores informações sobre os fatores mais significantes ou problemáticos.

A Figura 1 representa o desenho regular e o deformado para o planejamento Doehlert com duas variáveis e as respectivas coordenadas de seus pontos. Na Figura 2 encontram-se representados o cuboctaedro e sua projeção no plano xy [20].



**Figura 1.** Desenho do Planejamento Doehlert para duas variáveis. (I) desenho regular; (II) desenho deformado.



**Figura 2.** Desenho tridimensional regular de um Planejamento Doehlert para três variáveis e sua projeção no plano xy.

### 1.1.3.2 Planejamento composto central

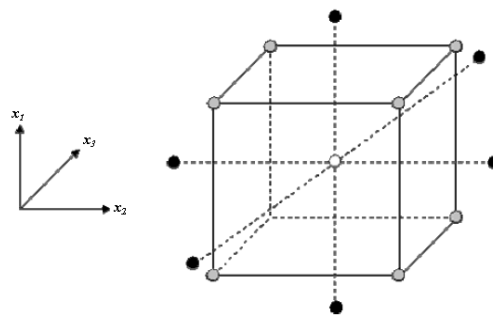
Os planejamentos compostos centrais foram apresentados por Box e Wilson [21], em 1951, como uma evolução dos planejamentos  $3^3$ , que necessitavam de muitos experimentos para um pequeno número de fatores, mesmo para

planejamentos fracionários. O número de experimentos a ser realizado é dado por  $2^k + 2k + 1$  [19].

Em geral, um planejamento composto central para  $k$  fatores, devidamente codificados como  $(x_1, \dots, x_k)$ , é formado de três partes:

1. Uma parte chamada fatorial (ou cúbica), contendo um total de  $n_{fat}$  pontos de coordenadas  $x_i = -1$  ou  $x_i = +1$ , para todos os  $i = 1, \dots, k$ ;
2. Uma parte axial (ou em estrela), formada por  $n_{ax} = 2k$  pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a um certo valor  $\alpha$  (ou  $-\alpha$ );
3. Um total de  $n_{centr}$  ensaios realizados no ponto central, onde  $x_1 = \dots = x_k = 0$ .

Para realizar um planejamento composto central é necessário definir como será cada uma dessas três partes. É preciso definir quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de  $\alpha$  e quantas repetições serão feitas no ponto central. As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista. Para estabilizar a variância, uma regra prática é fazer de 3 a 5 ensaios repetidos se  $\alpha$  estiver próximo de  $k^{1/2}$ , e somente um ou dois a mais se estiver perto de 1. Para obter uma estimativa do erro, quanto mais repetições, melhor. O planejamento composto central com três fatores é mostrado na Figura 3 [22].



**Figura 32.** Planejamento composto central para três fatores. As bolas cinza são a parte cúbica – os ensaios de um fatorial  $2^3$ . As bolas pretas representam a parte em estrela.

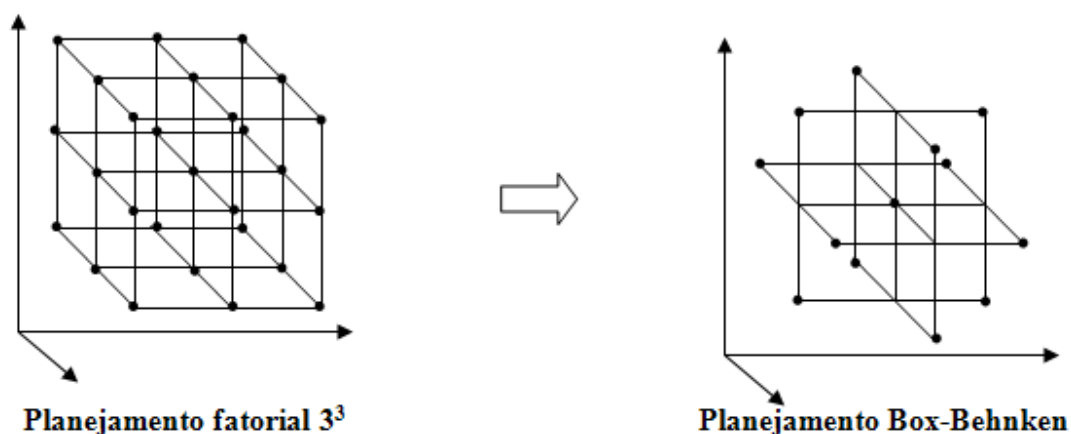
Os planejamentos compostos centrais podem ser executados usando um número reduzido de ensaios. Além disso, apresentam vantagens como rotabilidade e blocagem ortogonal. O conceito de rotabilidade foi proposto por Box e Hunter em 1957 como critério para escolher o valor de  $\alpha$ . Um planejamento é chamado de rodável se a variância de suas estimativas,  $V(\hat{y})$ , só depender da distância em relação ao ponto central, isto é, se a precisão da resposta prevista for a mesma em



todos os pontos situados numa dada (hiper) esfera com centro no próprio centro do planejamento [8]. Outra vantagem é que, por eles serem formados de três partes distintas, é possível construí-los de forma sequencialmente, conforme a necessidade.

### 1.1.3.3 Planejamento Box-Behnken

Este desenho foi estabelecido por Box e Behnken, em 1960 [23]. O planejamento Box-Behnken é uma das mais conhecidas em metodologia de superfícies de resposta e são obtidos pela subtração de pontos de um planejamento fatorial de três níveis original [24], como pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4.** Obtenção dos pontos experimentais para a matriz Box-Behnken a partir de um planejamento fatorial de três níveis para três variáveis.

As principais características do planejamento Box-Behnken estão relacionadas abaixo [25]:

- ✓ É aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três;
- ✓ O número de experimentos (N) necessários à aplicação do planejamento é dado por  $N = 2k(k-1) + C$ , onde  $k$  é o número de variáveis e  $C$  é o número de replicatas do ponto central;
- ✓ Os intervalos entre os níveis dos fatores estudados são uniformes;
- ✓ Todos os fatores são estudados a três níveis (-1, 0, +1);
- ✓ Não há ensaios onde as variáveis estejam todas em condições extremas, ou seja, todas em seu nível positivo ou todas em seu nível negativo.

Existem diversos trabalhos na literatura usando planejamento Box-Behnken em Química Analítica. As tabelas abaixo resumem algumas das

aplicações para a otimização de sistemas químicos envolvendo técnicas espectroanalíticas (Tabela 4) e métodos cromatográficos (Tabela 5) [26].

**Tabela 45.** *Aplicação do planejamento Box-Behnken na otimização de métodos espectroanalíticos.*

<b>Analito</b>	<b>Amostra</b>	<b>Técnica analítica</b>	<b>Parâmetros otimizados</b>	<b>Ref.</b>
Sulfato	Etanol	SIA / EAM	Fatores instrumentais	[27]
Cromo VI	Água	EAM	Fatores químicos	[28]
Amicacina	Formulações farmacêuticas	Quimiluminescência	Fatores químicos	[29]
Arsênio e selênio	Carvão	HG AFS	Fatores químicos	[30]
Cádmio	Água	RE / F AAS	Fatores químicos	[31]
Chumbo	Água	RE / F AAS	Fatores químicos	[32]
Chumbo	Água	EFS / ICP OES	Fatores químicos	[33]
Formaldeído	---	EAM	Fatores químicos	[34]

SIA - Análise por injeção sequencial; EAM - Espectrofotometria de absorção molecular; HG AFS - Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos; RE – Reator envelado; F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama; EFS - Extração em fase sólida; ICP OES - Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

**Tabela 46.** *Aplicação de planejamento Box-Behnken para a otimização de métodos cromatográficos.*

<b>Analito</b>	<b>Amostra</b>	<b>Técnica cromatográfica</b>	<b>Processo otimizado</b>	<b>Ref.</b>
2-4-6 TCA	Vinho	CG-DCE	Etapa de extração	[35]
2-4-6 TBA				
Aldeídos alifáticos	---	CLAE	Reação de derivatização	[36]
Pesticidas organoclorados	Sedimentos	CG-MS	Etapa de extração	[37]
Ácidos graxos	Óleo	CG-DIC	Etapa de extração	[38]
Captopril	Comprimidos	CLAE	Etapa de separação	[39]
Antibióticos aminoglicosídicos	---	CG-MS	Reação de derivatização	[40]

2-4-6TCA: 2-4-6-tricloroanisol; 2-4-6TBA: 2-4-6-tribromoanisol; CG-DCE: Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons; CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência; CG-MS: Cromatografia gasosa – espectrometria de massas; CG-DIC: Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

O planejamento Box-Behnken se aplica ainda a outras áreas da Química, como os processos que usam eletroforese capilar, métodos eletroanalíticos,

processos de sorção, sistemas que envolvem oxidação fotocatalítica, processos de oxidação eletroquímica, além de ter aplicação em outras áreas como a Biologia, Medicina, Engenharia, etc.

#### **1.1.4 Otimização Simplex**

Nos métodos de otimização vistos até o momento, a resposta do sistema era expressa como uma função matemática dos fatores a serem otimizados, e a otimização propriamente dita começava pela obtenção de valores numéricos para os parâmetros dessa função. Existe outra classe de métodos que permite otimizar um sistema sem precisar conhecer ou postular qualquer relação matemática entre a resposta e as variáveis independentes, os métodos simplex. Eles funcionam bem na presença de erros experimentais e são capazes de otimizar sistemas controlados por um grande número de variáveis independentes. Além disso, não exigem o emprego de testes de significância (como os testes t e F).

Os métodos simplex se baseiam em algoritmos muito simples, que podem ser facilmente implementados em instrumentos analíticos, transformando a otimização do funcionamento desses aparelhos em um procedimento automático [41]. Por outro lado, numa otimização simplex só é possível passar para a etapa seguinte depois de conhecer a resposta da etapa imediatamente anterior. Enquanto na MSR é possível realizar vários experimentos em conjunto para completar um planejamento fatorial, nos métodos simplex só é possível fazer um experimento de cada vez. Essa característica faz com que o emprego do simplex seja mais conveniente em instrumentos de resposta rápida, como os sistemas de fluxo. Este método tem ainda outras limitações, que é preciso levar em consideração na hora de escolher um método de otimização. Eles só podem ser empregados com variáveis quantitativas. Fatores qualitativos, como o tipo de catalisador e presença/ausência de determinado componente, por exemplo, não podem fazer parte de uma otimização simplex, pelas próprias características do algoritmo. Além disso, só é possível otimizar uma resposta de cada vez. Se houver várias respostas de interesse, é preciso decidir em qual delas a aplicação será baseada. Essa restrição pode ser contornada usando como resposta uma combinação das verdadeiras respostas experimentais. Entre os métodos de otimização simplex existem o simplex básico, o simplex modificado e o simplex supermodificado [8].

### 1.1.5 Eficiência dos planejamentos em MSR

Dentre as matrizes de planejamentos já comentadas, as do tipo Composto Central são as que apresentam menor eficiência. A eficiência de um planejamento ( $\phi$ ) é calculada pela divisão do número de coeficientes,  $p$ , necessários para descrever a equação quadrática, pelo número de experimentos necessários para realização do planejamento,  $N$ . Sendo assim, para os planejamentos Doehlert e Box-Behnken, para três variáveis, tem-se  $p = 10$  e  $N = 13$  e, portanto  $\phi = 0,77$ , enquanto para o planejamento composto central ( $p = 10$  e  $N = 15$ ),  $\phi = 0,67$  [42]. A Tabela 6 estabelece uma comparação entre as eficiências do planejamento Box-Behnken e outros planejamentos de superfícies de resposta para o modelo quadrático [26].

**Tabela 47.** Comparação da eficiência dos planejamentos Composto central, Box-Behnken e matriz Doehlert.

Fatores ( $k$ )	Número de coeficientes ( $p$ )	Número de experimentos ( $f$ )			Eficiência ( $p/f$ )		
		CCD	DD	BBD	CCD	DD	BBD
2	6	9	7	---	0,67	0,86	---
3	10	15	13	13	0,67	0,77	0,77
4	15	25	21	25	0,60	0,71	0,60
5	21	43	31	41	0,49	0,68	0,61
6	28	77	43	61	0,36	0,65	0,46
7	36	143	57	85	0,25	0,63	0,42
8	45	273	73	113	0,16	0,62	0,40

CCD: Planejamento composto central, do Inglês *central composite design*; DD: Matriz Doehlert, do Inglês *Doehlert design*; BBD: Box-Behnken, do Inglês *Box-Behnken design*.

### 1.1.6 Critério de Lagrange

O critério de Lagrange [42] é usado para caracterizar o ponto crítico da superfície de resposta que pode ser um ponto de máximo, um ponto de mínimo ou um ponto de sela. O ponto de sela representa o ponto de inflexão entre o máximo relativo a um fator e o mínimo relativo à outro fator. Se a intenção for obter uma resposta máxima ou mínima de um sistema, as coordenadas do ponto de sela não servem como valores ótimos. As funções quadráticas normalmente usadas em MSR

exibem apenas um ponto crítico. Este cálculo baseia-se no determinante Hessiano da função. A matriz Hessiana é a matriz simétrica das segundas derivadas.

Para uma função quadrática de duas variáveis tem-se [43]:

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 R}{\partial A^2} & \frac{\partial^2 R}{\partial A \partial B} \\ \frac{\partial^2 R}{\partial B \partial A} & \frac{\partial^2 R}{\partial B^2} \end{vmatrix}$$

Onde,

- Existe máximo se:  $H(A_0 B_0) > 0$  e  $\partial^2 R / \partial A^2 (A_0 B_0) < 0$
- Existe mínimo se:  $H(A_0 B_0) > 0$  e  $\partial^2 R / \partial A^2 (A_0 B_0) > 0$
- Existe ponto de sela se:  $H(A_0 B_0) < 0$

Para uma função quadrática de três variáveis tem-se [43]:

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2 R}{\partial A^2}$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 R}{\partial A^2} & \frac{\partial^2 R}{\partial A \partial B} \\ \frac{\partial^2 R}{\partial B \partial A} & \frac{\partial^2 R}{\partial B^2} \end{vmatrix}$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 R}{\partial A^2} & \frac{\partial^2 R}{\partial A \partial B} & \frac{\partial^2 R}{\partial A \partial C} \\ \frac{\partial^2 R}{\partial B \partial A} & \frac{\partial^2 R}{\partial B^2} & \frac{\partial^2 R}{\partial B \partial C} \\ \frac{\partial^2 R}{\partial C \partial A} & \frac{\partial^2 R}{\partial C \partial B} & \frac{\partial^2 R}{\partial C^2} \end{vmatrix}$$

Onde,

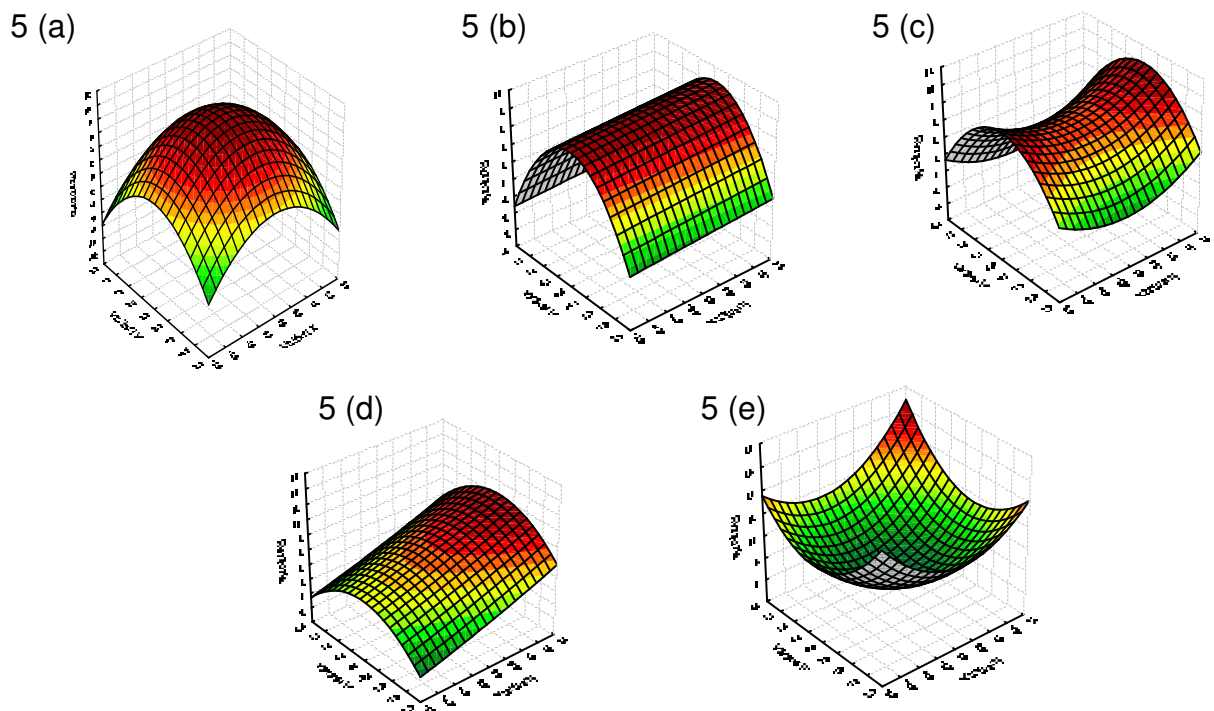
- Não há nenhuma informação:  $\Delta_2 = 0$
- Existe máximo se:  $\Delta_1 < 0$ ,  $\Delta_2 > 0$  e  $\Delta_3 < 0$
- Existe mínimo se:  $\Delta_1 > 0$ ,  $\Delta_2 > 0$  e  $\Delta_3 > 0$
- Existe ponto de sela se nenhuma das situações acima for aplicada.

Se a superfície de resposta apresentar um ponto crítico (máximo, mínimo ou sela) suas coordenadas são encontradas pela resolução do sistema de equações formado pela primeira derivada em relação a cada variável [42]. Sendo assim, no

caso de três variáveis ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ) e tendo-se  $Y$  como resposta, as coordenadas são dadas por:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial Y}{\partial X_3} = 0 \quad \text{Equação (11)}$$

A Figura 5 ilustra alguns perfis de superfícies de respostas comumente obtidos na otimização de duas variáveis [44]. As Figuras 5 (a) e (b) representam superfícies onde o ponto de máximo localiza-se dentro da região experimental estudada. A superfície 5 (c) apresenta um ponto de sela. A superfície 5 (d) indica que a resposta mínima ou máxima está fora da região experimental estudada, assim como na superfície de sela. Por último, a superfície 5 (e) apresenta um ponto de mínimo.



**Figura 533.** Alguns perfis de superfícies de respostas comumente obtidas pela aplicação de um modelo matemático quadrático para otimização de duas variáveis: 5 (a) máximo, 5 (b) patamar, 5 (c) sela, 5 (d) subida íngreme e 5 (e) mínimo.

### 1.1.7 Validação do modelo

A validade do modelo e a significância estatística podem ser testadas por meio da Análise de Variância (ANOVA), cujos elementos estão reunidos na Tabela 7 [8].

**Tabela 48.** Tabela de análise da variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática
<b>Regressão</b>	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = SQ_R / p - 1$
<b>Resíduos</b>	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_R = SQ_R / n - p$
<b>Falta de ajuste</b>	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / m - p$
<b>Erro puro</b>	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / n - m$
<b>Total</b>	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	

% de variação explicada:  $SQ_R / SQ_T$

% máxima de variação explicável:  $(SQ_T - SQ_{ep}) / SQ_T$

$n_i$  = número de repetições no nível  $i$ ;  $m$  = número de níveis distintos da variável independente;  
 $n = \sum n_i$  = número total de observações;  $p$  = número de parâmetros do modelo.

As expressões mostradas nessa tabela se aplicam ao ajuste, por mínimos quadrados, de um modelo geral com  $p$  parâmetros. A única restrição é que o modelo deve ser linear nos parâmetros, isto é, os parâmetros só podem figurar na equação do modelo como coeficientes de um polinômio. Na Tabela 7 está sendo admitida a possibilidade de que haja determinações repetidas do sinal analítico num mesmo nível da concentração. Cada resposta individual é, portanto, identificada com dois índices:  $i$ , que indica o nível da concentração, e  $j$ , que distingue as repetições feitas em cada nível.

O ponto de partida da análise da variância é a decomposição da soma quadrática dos desvios de todas as observações em relação à média,  $SQ_t$ , em duas parcelas,  $SQ_{reg}$  e  $SQ_r$  [44]:

$$SQ_t = SQ_{reg} + SQ_r; \quad \text{Equação (12)}$$

O termo  $SQ_r$  nada mais é que a soma quadrática dos resíduos deixados pelo modelo. O termo  $SQ_{reg}$  é calculado a partir dos valores estimados pelo modelo, e representa a parcela da variação das observações em torno da média global que o

modelo consegue reproduzir. O índice *reg* apenas reflete o fato de que o ajuste por mínimos quadrados também é conhecido como análise de regressão.

Poderia esperar que uma boa maneira de avaliar a qualidade do modelo seria comparar a soma quadrática explicada pelo modelo com a soma quadrática residual. Quanto maior fosse o valor de  $SQ_{reg}$  em relação ao valor de  $SQ_r$ , melhor seria o modelo. É um fato da matemática que quanto maior o número de termos de um modelo maior a variação que ele consegue explicar. Se apenas isso fosse importante, o melhor modelo seria automaticamente o que tivesse a equação mais longa. Acontece que há outro aspecto a ser considerado: cada termo acrescentado tira do modelo um grau de liberdade, e o número de graus de liberdade sempre precisa ser levado em conta nos argumentos estatísticos. Em cada caso é preciso avaliar se o grau de liberdade retirado por um termo adicional é compensado pelo aumento na quantidade de variação que passou a ser explicada pelo modelo. A maneira de fazer isso é comparar não as somas quadráticas, e sim as médias quadráticas que são obtidas dividindo-se essas somas por seus respectivos graus de liberdade [45], cujas expressões são dadas na última coluna da Tabela 7. Quanto maior o valor da razão  $MQ_{reg} / MQ_r$ , melhor será o modelo.

Quando há determinações repetidas no mesmo valor da concentração, nenhum modelo, por mais termos que tenha, poderá explicar toda a variação dos valores em torno da média. A razão é que a curva do modelo não pode passar por mais de um valor de  $y$  em cada valor de  $x$ . Nesses casos, então, há uma parte da variação total que não pode ser explicada, que é chamada de soma quadrática devida ao erro puro ( $SQ_{ep}$ ) e está contida na soma quadrática residual. Na verdade, pode-se demonstrar que a soma quadrática residual é a soma de  $SQ_{ep}$  com a soma quadrática devida à falta de ajuste do modelo,  $SQ_{faj}$ :

$$SQ_r = SQ_{faj} + SQ_{ep} \quad \text{Equação (13)}$$

Dividindo-se esses dois novos somatórios pelos seus graus de liberdade, obtêm-se duas novas médias quadráticas,  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$ . São essas médias que permitem fazer uma avaliação estatística da qualidade do ajuste do modelo.



### 1.1.8 Teste da falta de ajuste

Se o modelo está bem ajustado, a média quadrática devida à falta de ajuste reflete apenas os erros aleatórios. Como a média quadrática devida ao erro puro também é uma estimativa dos erros aleatórios, nesse caso tanto  $MQ_{faj}$  quanto  $MQ_{ep}$  estariam estimando a mesma grandeza, a variância populacional  $\sigma^2$ . É de se esperar, portanto, que os seus valores numéricos não sejam significativamente diferentes. Isto pode ser testado comparando-se a razão entre as duas médias com o ponto da distribuição F correspondente aos mesmos números de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido. Se  $MQ_{faj} / MQ_{ep}$  for maior do que  $F_{v_{faj}, v_{ep}}$ , conclui-se que há evidência de falta de ajuste, e que o modelo pode ser melhorado. Se a razão entre as duas médias quadráticas for inferior ao valor de F, o ajuste do modelo pode ser considerado satisfatório. Esta é a melhor forma de verificar se o modelo é ou não adequado [45].

---

## ***CAPÍTULO II***

### ***DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS USANDO ICP OES***

O estudo dos níveis de metais em amostras ambientais tem tomado um interesse crescente nos últimos anos devido ao fato de que tais informações podem revelar muito sobre o grau de contaminação dos solos, sedimentos, rios, lagos e outros ambientes aquáticos. Através dessa informação pode-se determinar o grau de acumulação e de risco para as plantas e animais [46]. Além disso, alguns elementos presentes no ambiente entram facilmente na cadeia alimentar podendo se tornar um risco para a saúde humana.

A liberação contínua de contaminantes metálicos e não-metálicos no ambiente natural de uma infinidade de fontes antropogênicas, que podem incluir fluxos de processo industrial de resíduos e emissões atmosféricas, queima de combustíveis fósseis, escavações de mineração, barragens de rejeitos e habitação urbana, tem levado a uma exigência para desenvolver metodologias analíticas cada vez mais sensíveis e seletivas para análise elementar em diferentes tipos de amostras [47, 48].

A contaminação dos sedimentos, solos e outras matrizes por metais tóxicos constituem um grave problema de poluição ambiental, porque as espécies ali presentes podem ser liberadas atingindo corpos d'água e, portanto, outros sistemas ambientais. Esta contaminação pode ocorrer por um período muito longo de tempo, com consequências que podem persistir mesmo quando os ativos das fontes de poluição já foram eliminados. Os sedimentos, por exemplo, constituem um reservatório de metais em quantidades traço, mas as concentrações de várias ordens de magnitude maior do que aqueles encontrados em águas intersticiais fazem com que a migração dessas espécies para ambientes aquáticos seja inevitável. Isso ocorre porque os sedimentos não podem fixar permanentemente metais. Uma vez presente nesses ambientes, os metais podem sofrer uma variedade de processos, entre eles, a interação com as partículas, associação com

ligantes orgânicos e inorgânicos e ingestão de organismos planctônicos [49]. Assim, a determinação de metais traço em sedimentos torna possível detectar o acréscimo de contaminação que a água está sujeita, bem como aos organismos bentônicos.

A análise de solos, sedimentos e águas permite uma investigação histórica dos seus reservatórios ou terrenos, pois eles registram mudanças que podem ter ocorrido naquele ambiente, como contaminação por elementos tóxicos. Permite também a determinação de teores e a especificação de elementos presentes naquele meio, o que é de grande importância para uma avaliação ambiental [50].

O solo possui uma grande capacidade de retenção de metais, contudo, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou são lixiviados, colocando em risco a qualidade do sistema de água subterrânea. A retenção desses metais no solo pode ocorrer de diferentes formas, pois os argilominerais possuem sítios negativos onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas [51].

As fontes de contaminação antropogênica em águas subterrâneas são em geral diretamente associadas a despejos domésticos, industriais e ao chorume oriundo de aterros de lixo que contaminam os lençóis freáticos com microorganismos patogênicos. Além de promoverem a mobilização de metais naturalmente contidos no solo, como alumínio, ferro e manganês, também são potenciais fontes de nitrato e substâncias orgânicas extremamente tóxicas ao homem e ao meio ambiente. Os constituintes químicos das águas subterrâneas podem ser influenciados por vários fatores, entre os quais deposição atmosférica, processos químicos de dissolução e/ou hidrólise no aquífero e mistura com esgoto e/ou águas salinas por intrusão, fatores esses que modificam as características qualitativas e quantitativas dos mananciais subterrâneos.

A disposição de efluentes industriais contendo metais em fontes hídricas é o maior fator antropogênico, responsável pela poluição em vários ambientes aquáticos. A natureza geoquímica do solo também é um fator causador de poluição por metais, particularmente em fontes de águas subterrâneas, pois metais em água persistem por mais tempo que outros poluentes e percolam da superfície para a camada subterrânea de água [52].

## 2.1 Análise de amostras ambientais usando técnicas espectrométricas

A determinação de baixas concentrações de metais e metalóides requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis e versáteis, podendo ser realizadas usando uma variedade de técnicas analíticas [53]. Entretanto, para o propósito deste capítulo será discutido somente a espectrometria de emissão atômica.

### 2.1.1 Espectrometria de emissão atômica

Na espectrometria de emissão atômica os átomos são excitados por uma energia externa na forma de calor ou energia elétrica. A energia é suprida por um plasma, uma chama, uma descarga a baixa pressão ou um laser de potência. Antes da aplicação da fonte de energia externa, os átomos estão normalmente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental ( $E_0$ ). A energia aplicada leva momentaneamente os átomos a um estado de energia mais alto ou estado excitado ( $E_1$ ), onde o elétron mais externo é promovido para uma configuração menos estável, ocorrendo assim o processo de absorção. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados relaxam para o estado fundamental, fornecendo suas energias como fótons de radiação visível ou ultravioleta. A transição para ou de um estado fundamental é denominada transição de ressonância e a linha espectral resultante é chamada linha de ressonância [54].

Os estados de energia possíveis (transições) são previstos pelas leis da mecânica quântica, bem como a quantidade de energia envolvida, que pode ser estimada pela equação:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad \text{Equação (14)}$$

Onde:  $\Delta E$  é a variação de energia envolvida entre o átomo no estado fundamental ( $E_0$ ) e o átomo no estado excitado ( $E_1$ ),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação e  $\lambda$  é o comprimento de onda da mesma.

Como o estado excitado é instável, o átomo após absorver a radiação retorna ao estado de energia mais estável, liberando a energia adquirida sob a forma de radiação (luz), com o comprimento de onda diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu. Esse processo é denominado emissão atômica e, assim sendo, a espectrometria de emissão baseia-se, então, na propriedade dos

átomos neutros ou íons, em estado gasoso, de emitir, quando excitados termicamente ou eletricamente, radiações com comprimento de onda característico nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A radiação emitida em cada comprimento de onda permite a determinação da concentração do elemento presente na amostra. O conjunto das radiações emitidas por uma espécie constitui os sinais de todas as radiações provocadas pelas transições de energia e apresenta um conjunto de comprimentos de onda denominado linhas de emissão. A intensidade de uma linha de emissão aumenta com o aumento do número de átomos ou íons excitados do elemento. O processo de emissão é devido às transições eletrônicas, produzindo linhas espectrais, sendo que as transições mais prováveis produzem linhas mais intensas, denominadas de linhas de ressonância [55].

#### **2.1.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)**

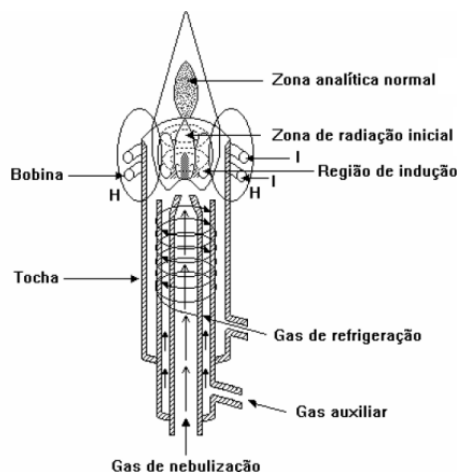
A espectroscopia de emissão atômica usando plasma indutivamente acoplado foi desenvolvida em meados dos anos 60 como uma técnica rápida, sensível e conveniente para a determinação de metais em águas e águas residuais [56]. A técnica é bastante utilizada por possuir boa sensibilidade e fazer medições precisas, proporcionando baixos limites de detecção [57]. A capacidade multielementar da técnica de ICP OES é uma das mais importantes características, podendo ser utilizada para a determinação de mais de 40 elementos em uma ampla variedade de amostras. É utilizada no Brasil desde a década de setenta, quando foram instalados os primeiros equipamentos de ICP OES. Desde então, seus componentes ópticos e sistemas de detecção vem sendo aprimorados, a fim de se obter resultados mais precisos. Por exemplo, a incorporação do detector de estado sólido permitiu melhorar os limites e a faixa de resposta linear à radiação incidente. Outra característica marcante do software dos novos instrumentos é a correção simultânea do sinal de emissão de fundo e a dinâmica estabilização do comprimento de onda, o que melhora a reprodutibilidade e precisão dos resultados. Há também a possibilidade de interfaceamento do ICP OES com outras técnicas, destacando-se a geração de hidretos [58, 59], vaporização eletrotérmica [60], nebulização com alta pressão, nebulização ultrassônica [61] e nebulização com injeção direta da amostra

no plasma. Graças a sua versatilidade, a técnica de ICP OES é usada em diferentes aplicações nos mais variados tipos de amostras. Particularmente em amostras ambientais, a faixa de trabalho para muitos elementos corresponde à concentração normalmente encontrada nas amostras, sendo uma das razões pela qual essa técnica é atualmente muito utilizada [62].

#### **2.1.1.1.1 ICP OES: formação do plasma**

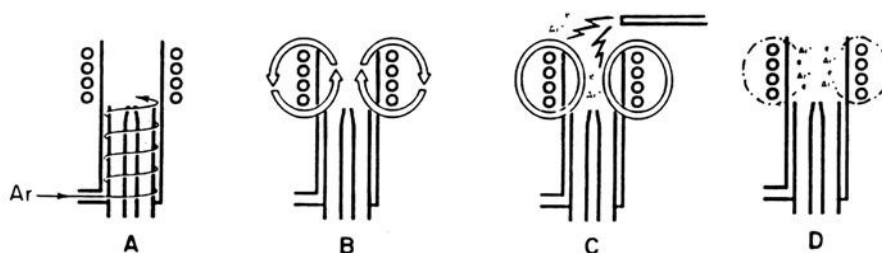
O plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento. É produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte, mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência (RF), operando com frequência e potência apropriadas. Para transformar um gás em plasma é necessário fornecer energia para produzir íons. O mecanismo de ionização pode ser térmico, por radiação ou por descarga elétrica [55].

O plasma é formado na tocha, a qual é constituída por três tubos concêntricos de quartzo, com entradas independentes para cada seção anular. Na seção anular externa, o gás é introduzido tangencialmente. Na seção anular intermediária entra o gás auxiliar, necessário para estabilizar o plasma. Na seção interna ou tubo injetor, entra o aerossol da amostra. O tipo de gás e as vazões podem modificar a forma do plasma, seu tamanho e a nitidez do contorno. Quando se emprega argônio, obtém-se um plasma comprido e semi-difuso; ao utilizar nitrogênio o plasma é menor e com margens bem definidas. O nitrogênio tem que ser dissociado para depois ionizar-se, o que requer aproximadamente 1000 Kcal/mol, enquanto o argônio requer menos que 500 Kcal/mol. Esta diferença energética dificulta a formação do plasma e, em geral, o gás utilizado pelos equipamentos comerciais é o argônio [55]. Um esquema da montagem da tocha e da espiral é apresentado na Figura 6 [63].



**Figura 6.** Esquema da montagem da tocha e espiral de indução.

A energia para formação e manutenção do plasma é proporcionada pela fonte externa geradora de RF, a qual induz um campo magnético oscilante com linhas de força (H) orientadas axialmente à tocha. Os primeiros elétrons são obtidos pela centelha gerada através da bobina tesla, e a ação do campo magnético permite a aceleração dos elétrons em trajetórias perpendiculares ao campo, descrevendo uma helicóide. O campo magnético é oscilante e por ser induzido por uma corrente alternada de RF, isto leva à aceleração dos elétrons e íons em contra fluxo em ambos os sentidos, facilitando a transferência de energia cinética para os átomos, produzindo ionização e um grande número de elétrons, entrando em um processo de cascata, até atingir o equilíbrio dinâmico, como pode ser visto na Figura 7 [64].



**Figura 7.** Formação do plasma: A - gás argônio entrando tangencialmente na tocha; B - corrente RF é aplicada na bobina; C - uma faísca produz alguns elétrons livres no Ar; D - os elétrons são acelerados pelo campo magnético causando ionização e formando o plasma.

Para iniciar o processo de formação do plasma, usa-se uma bobina de Tesla que proporciona descarga elétrica na região de entrada do argônio do plasma. Estes elétrons provocam as primeiras ionizações do argônio. Aumentando-se a energia na fonte de RF, os elétrons produzidos são acelerados pelo campo magnético, atingindo energia cinética elevada. Esta energia é transferida para outros

átomos através de colisões, produzindo mais íons do gás e elétrons. Assim, inicia-se um processo em cascata até a formação do plasma [65]. Neste período, até atingir o ajuste entre a energia cedida pela fonte de RF e a utilizada no plasma, ocorre o processo de sintonização do acoplamento. A técnica denomina-se “*plasma com acoplamento indutivo*” e o dispositivo que garante o acoplamento é chamado de matching box [55].

#### **2.1.1.1.2 ICP OES: Condições de robustez**

A robustez é a capacidade do sistema em suportar mudanças na natureza ou concentração dos componentes da matriz sem, no entanto, modificar significativamente os sinais analíticos [66]. É uma alternativa usada para minimizar os efeitos da matriz em ICP OES, onde as interferências de excitação são menos frequentes. A robustez do plasma é avaliada através da razão dos sinais de emissão do Mg (linha iônica em 280,271 nm e linha atômica em 285,213 nm). O plasma é considerado robusto se a razão Mg (II) / Mg (I) for  $\geq 10$  [67], a qual depende, principalmente, de parâmetros como potência de RF e vazão do gás de nebulização. Silva *et al.* [67] estudaram efeitos do emprego das vistas axial e radial, em condições robustas e não robustas do plasma. Eles observaram que a robustez do plasma foi alcançada mediante uso de baixa vazão do gás de nebulização, elevada potência de RF e diâmetro do tubo injetor  $\geq 2\text{mm}$ , quando soluções contendo elementos facilmente ionizáveis (Na, Ca e K) em concentrações a 0,1 % (m/v) foram introduzidas no plasma.

O conceito de robustez foi proposto por Mermet [68] para representar a eficiência de transferência de energia e resposta do plasma a mudanças nas condições de atomização e de excitação decorrentes da composição química de uma solução aspirada [69, 70]. A razão Mg II / Mg I tem sido empregada na maioria dos trabalhos realizados visando o diagnóstico de condições de operação do ICP OES.

De acordo com critérios estabelecidos por Mermet e Poussel [71], os equipamentos de ICP OES operam em condições robustas quando a razão Mg II / Mg I é maior do que 8 para equipamentos com configuração axial e maior que 10 para equipamentos com configuração radial [72].



Em outros trabalhos da literatura encontra-se que para um plasma estar em condições robustas a razão Mg II / Mg I deve ser  $\geq 8$ . Esse valor teórico é calculado de acordo com a equação de Saha-Boltzman (Equação 15) considerando os valores de densidade eletrônica normalmente observada no plasma e que sob equilíbrio termodinâmico local as temperaturas de excitação e do elétron são iguais ( $> 6500$  K) [66, 73].

$$\frac{I_i}{I_a} = \left( \frac{1,76 \times 10^{21}}{n_e} \right) T^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{88732}{T} \right) \quad \text{Equação (15)}$$

A escolha da razão Mg II / Mg I foi adotada principalmente porque os dois comprimentos de onda são relativamente próximos, as intensidades de emissão das linhas iônica e atômica são da mesma magnitude e os valores da probabilidade de transição são conhecidos com exatidão aceitável para o cálculo da razão teórica. [66]. A Tabela 8 mostra uma compilação de resultados para a razão Mg II / Mg I em diferentes instrumentos de ICP, com vista axial e radial, extraído de um artigo de revisão publicado em 2000 por Brenner e Zander [74].

**Tabela 49.** Compilação de dados de Mg II 280,271 nm / Mg I 285,213 nm para vários ICP's axial e radial usando nebulização convencional e USN, usando diferentes valores de potência de RF e composição da amostra<sup>a</sup>.

Potência de referência do instrumento (kW)	Solução	Liberty 36 Radial	Optima 34 Radial	IRIS 79 Radial	Liberty 36 Axial	Optima 37 Axial	Optima 34 Axial	Optima 40 Axial	EOP 77 Axial	EOP 89 Axial
<i>Nebulização convencional</i>										
0,75	Água			6,5						
0,9-1,0	Água	10,5	5,2	9,5	10	7,1	5,9	8,5	6,2	
1,1-1,15	Água			10,3					7,9	
1,2-1,25	Água				11,4			9,0	9,1	9,5
1,3-1,35	Água			12,7		9,1			9,9	10,3
1,4-1,5	Água	12	7,3		11,9	9,7	5,9	10,5		11
0,9	Ácido acético 10 %							9,8		
1,2	Ácido acético 10 %							10,3		
1,5	Ácido acético 10 %							12,2		
1,0	Na 0,1 %	10,5			7,0	5,6				
1,0	Ca 0,1 %	10,1			7,0	5,8				
1,0	Na Cl 5 %	6,0-7,0			6,0-7,0					
0,95	Na Cl 10 %		3,6				2,0			
1,35	Na 0,1 %					7,4				
1,35	Ca 0,1 %					7,6				
1,5	Na 0,1 %					8,0				
1,5	Ca 0,1 %					8,1				

<sup>a</sup>Os dados do Original Optima 3000 XL foram multiplicados por 1,86; USN: Nebulização ultra-sônica.

**Tabela 8.** Compilação de dados de Mg II 280,271 nm / Mg I 285,213 nm para vários ICP's axial e radial usando nebulização convencional e USN, usando diferentes valores de potência de RF e composição da amostra<sup>a</sup>. Continuação.

Potência de referência do instrumento (kW)	Solução	Liberty 36 Radial	Optima 34 Radial	IRIS 79 Radial	Liberty 36 Axial	Optima 37 Axial	Optima 34 Axial	Optima 40 Axial	EOP 77 Axial	EOP 89 Axial
<i>USN</i>										
1,0	Água					5,3				
1,2	Água					7,1				
1,35	Água	7,5			7,0	7,5				
1,0	Na 0,1 %	7,0			5,5	2,7				
1,0	Ca 0,1 %					2,2				
1,35-1,4	Na 0,1 %	8,0			7,0	4,1				
<i>K</i>										
1,35	Na 0,1 %									
1,35	Ca 0,1 %					3,5				

<sup>a</sup>Os dados do Original Optima 3000 XL foram multiplicados por 1,86; USN: Nebulização ultra-sônica.

### **2.1.1.1.3 Condições de operação do ICP OES**

A intensidade de uma linha de emissão em ICP OES depende do número de átomos ou íons emitindo sob as condições experimentais usadas. Os principais parâmetros possíveis de ajustar são: a potência incidente fornecida pela fonte de RF, as vazões dos gases na tocha, a pressão do gás de nebulização e o local de observação do plasma para efetuar as medidas espectroscópicas. O efeito no ajuste dos parâmetros do plasma é dependente da natureza da linha a ser detectada, ou seja, das energias requeridas para excitar o átomo, ionizar e excitar o íon. Estes parâmetros são interdependentes, e ao mudar um deles os demais também são afetados [55].

Para efetuar o ajuste dos parâmetros diversos trabalhos tem sido realizados usando o método univariado (varia-se um parâmetro de cada vez, mantendo-se os outros constantes) ou o método multivariado, seguindo um esquema de otimização aplicando planejamento fatorial.

## **2.2 Aplicação de otimização multivariada em parâmetros do ICP OES**

Alguns trabalhos são relatados na literatura para otimização multivariada de condições instrumentais do ICP OES. Entre eles, Fróes *et al.* [75] utilizaram planejamento fatorial completo  $2^3$  para avaliar o efeito das variáveis potência de RF aplicada (1100 - 1400 W), fluxo do gás de nebulização (0,4 - 1,1 L min<sup>-1</sup>) e vazão de fluxo da amostra (1,0 - 1,5 mL min<sup>-1</sup>). Amostras de suco foram diluídas 1:1 com HNO<sub>3</sub> 2% e dopadas com 0,5 mg L<sup>-1</sup> de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn antes de realizar a otimização. Os resultados do planejamento fatorial foram avaliados por análise exploratória (Análise de Agrupamento Hierárquico – HCA e Análise de Componentes Principais – PCA) para determinar as condições analíticas ótimas para análise das amostras. Os gráficos de HCA e PCA mostraram a formação de três diferentes grupos, sendo um deles, o de maior sinal, formado pela condição intermediária do experimento, ou seja, nas condições do ponto central. Outro grupo foi formado quando a condição do ensaio continha o maior nível da vazão de nebulização e por final um terceiro grupo foi formado com a condição que apresentava os menores valores da vazão de nebulização. A explicação para a formação desses grupos de menor sinal é por que a vazão de nebulização está associada com a formação do aerossol e o tempo de residência do analito [76]. Com

isso a condição com maior vazão de nebulização promove a formação de um aerossol com pequenas gotículas, que favorecem o processo de dessolvatação e, conseqüentemente, resulta em melhor atomização, excitação e ionização. No entanto, se a vazão de nebulização é muito alta, o tempo de residência do analito diminui, assim como a eficiência dos processos que ocorrem no plasma. Já para baixas vazões de nebulização o tempo de residência do analito aumenta, aumentando também o fenômeno de auto-absorção, com conseqüente redução do sinal analítico. As condições otimizadas foram aquelas situadas próximas à região central, com potência de RF em 1300 W, fluxo do gás de nebulização em 0,75 L min<sup>-1</sup> e vazão de fluxo da amostra em 1,25 mL min<sup>-1</sup>. O método foi aplicado na determinação de microelementos em diferentes sucos de frutas comercializados no Brasil.

Em outro trabalho, Trevizan *et al.* [77] utilizaram planejamento composto central para avaliar condições do plasma, através da razão de intensidade do Mg II 280 nm / Mg I 285 nm em um ICP OES com vista axial usando diferentes sistemas de introdução de amostras (nebulizador concêntrico, nebulizador V-groove, câmara de nebulização ciclônica e câmara de nebulização Sturman-Masters). A potência foi avaliada de 700 a 1400 W e o fluxo do gás de nebulização foi avaliado de 0,6 a 1,4 L min<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados usando solução de Mg 2,0 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados demonstraram que as condições de robustez foram dependentes do tipo de nebulizador usado. Para o nebulizador concêntrico, tanto com a câmara ciclônica quanto com a Sturman-Masters, condições de robustez foram alcançadas com alta potência de RF e baixa vazão de nebulização. No entanto, para o nebulizador V-groove com a câmara Sturman-Masters foi necessário usar alta vazão de nebulização e alta potência para garantir a condição de robustez e elevar a intensidade de emissão do Mg. As análises de recuperação de material de referência certificado de leite em ambas as condições, robustas e não-robustas, demonstraram a necessidade de usar maior vazão de nebulização. Os dados obtidos pela ANOVA indicaram que o fluxo do gás de nebulização foi um parâmetro mais importante do que a potência de RF estudada.

Chirinos *et al.* [78] usaram planejamento multivariado para avaliar a influência dos parâmetros de operação do ICP OES em amostras dissolvidas em solvente orgânico para avaliação das linhas de Al, Cu, Mg, Cr e Fe. Planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> foi utilizado para avaliar quatro fatores: potência de RF (1350 –

1550 W), vazão de fluxo do gás auxiliar (0,5 – 1,5 L min<sup>-1</sup>), pressão do nebulizador (18 – 25 psi) e vazão da amostra (1,6 – 2,1 mL min<sup>-1</sup>). A potência de RF teve efeito negativo no sinal, assim como a vazão do gás auxiliar. O efeito negativo nas linhas iônicas causado pela vazão do gás auxiliar pode ser explicado pela diminuição na temperatura de excitação, afetando as linhas iônicas pelo fato de que estas linhas são excitadas principalmente por mecanismos térmicos [79]. Por causa disso, estes parâmetros foram fixados em seus valores mínimos, sendo estabelecidos os valores de 0,5 L min<sup>-1</sup> para a vazão do gás auxiliar e 1350 W para a potência de RF. Já a pressão do nebulizador foi o fator que apresentou maior efeito positivo, afetando em maior grau a razão sinal ruído dos elementos em estudo. A vazão da amostra também apresentou efeito positivo, porém em menor proporção. Após otimização preliminar usando planejamento fatorial completo, foi utilizado planejamento composto central para definir condições ótimas para a pressão de nebulização e vazão da amostra. Estes fatores foram estudados no intervalo de 14,3 a 25,7 psi e 1,3 a 2,8 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. A função *R* de Sadler [80] foi usada como resposta. Os valores otimizados através do planejamento usando superfícies de resposta foram: pressão do nebulizador, em 21 psi, e vazão da amostra, em 2,0 mL min<sup>-1</sup>. A exatidão do método foi comprovada através da análise multielementar de material de referência certificado de petróleo NIST (*National Institute of Standards and Technology*) 1085. Os resultados obtidos no planejamento fatorial mostraram que a pressão do nebulizador tem um efeito maior em ambos os tipos de linhas, atômica e iônica. Além disso, as linhas iônicas foram mais afetadas quando as condições de operação do plasma foram mudadas na presença de um solvente orgânico volátil. Por esta razão a pressão do nebulizador é um fator que deve ser cuidadosamente otimizado.

Etxebarria *et al.* [81] desenvolveram um método de geração de hidretos com injeção em fluxo para determinação de selênio em manganês eletrolítico usando ICP OES. Foi utilizado planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> para otimizar 3 fatores: potência aplicada, no intervalo de 1150 a 1350 W, vazão da amostra, de 140 a 180 rpm e vazão de fluxo do gás auxiliar, de 0,6 a 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Um total de 12 ensaios foram realizados, sendo 8 ensaios do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> + 4 replicatas do ponto central. A análise dos efeitos foi realizada com auxílio do programa “Unscrambler”, que mostrou que todos os fatores em estudo no planejamento apresentaram efeito significativo, principalmente potência aplicada e vazão do gás

auxiliar. Após este estudo preliminar foi realizado um planejamento composto central, usando superfícies de resposta. Nessa etapa os fatores foram estudados no seguinte intervalo: potência, de 950 a 1750 W, vazão da amostra, de 140 a 180 rpm e vazão de fluxo do gás auxiliar, de 0,6 a 1,0 mL min<sup>-1</sup>. As condições definidas como ótimas foram: potência, em 1550 W, vazão da amostra, em 180 rpm (4,75 mL min<sup>-1</sup>) e vazão de fluxo do gás auxiliar, em 0,6 mL min<sup>-1</sup>. Somente esses três fatores foram considerados na otimização, entretanto existem outras variáveis importante no sistema, como a concentração de borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) e ácido clorídrico (HCl), mas valores de concentração maiores do que 1,0 % para NaBH<sub>4</sub> e 0,6 mol L<sup>-1</sup> para HCl pode extinguir o plasma e por isso não foram consideradas. Nenhuma outra variável crítica foi encontrada para a geração do hidreto de selênio. O método mostrou desempenho analítico adequado para a determinação direta de selênio em manganês eletrolítico.

Em outro trabalho, Oliveira [82] fez um estudo multivariado para avaliação das condições operacionais de ICP OES com configuração axial e com configuração radial para determinar iodo em amostras de frutos do mar e sal de cozinha. Foram realizados dois planejamentos fatoriais 2<sup>3</sup>. No caso do ICP OES com configuração axial, três variáveis foram estudadas: (1) vazão do gás de nebulização (intervalo de 0,5 a 1,4 L min<sup>-1</sup>), (2) potência aplicada de RF (intervalo de 700 a 1400 W) e (3) vazão de introdução da amostra (intervalo de 0,5 a 4,5 mL min<sup>-1</sup>). Já para a configuração radial, a variável vazão de introdução de amostra foi substituída pela variável altura de observação (intervalo de 4 a 20 mm). Todos os experimentos foram realizados em 5 níveis utilizando-se solução de ácido iodídrico (HI) como padrão de iodo (100 mg L<sup>-1</sup>) em meio de solução de amins terciárias solúveis em água (CFA-C) 10 % v/v, pH 8. Os níveis avaliados tiveram como base os limites operacionais típicos dos equipamentos. Dois planejamentos 2<sup>3</sup> + Ponto Central + Estrela foram efetuados totalizando 17 experimentos cada. Os cálculos dos planejamentos fatoriais foram realizados utilizando o programa computacional Microsoft Excel (versão 2003). O programa computacional Surfer 5.0 foi utilizado para a obtenção dos gráficos de contorno após realização de todos os experimentos propostos nos planejamentos experimentais. Os resultados obtidos a partir dos planejamentos 2<sup>3</sup> + Ponto Central + Estrela indicaram que para a configuração axial os fatores mais significativos foram vazão do gás de nebulização e potência aplicada de RF. Já para a configuração radial, além dos fatores citados anteriormente, a

altura de observação também mostrou-se como um parâmetro relevante. O intervalo estudado para a vazão de introdução da amostra não se mostrou importante para os experimentos realizados. Nesses modelos, pode-se observar que as variáveis mostraram-se independentes, pois os coeficientes de interação entre os fatores não foram significativos. Assim, as condições de operação para máxima sensibilidade do ICP OES com configuração tanto axial quanto radial foram: vazão do gás de nebulização ( $0,8 \text{ L min}^{-1}$ ), potência aplicada ( $1300 \text{ W}$ ) e vazão de introdução da amostra ( $2,8 \text{ mL min}^{-1}$ ). Como a altura de observação foi estudada somente para configuração radial, esta foi otimizada em  $8 \text{ mm}$ . Foi utilizada vazão de introdução de amostra de  $2,8 \text{ mL min}^{-1}$  porque, apesar do intervalo estudado dessa variável não ser significativo, o planejamento indicava a aplicação de uma vazão maior. Esse fato observado pode ser proveniente do uso de nebulizador com ranhura em V. Em termos de sensibilidade, a configuração axial mostrou-se cinco vezes mais sensível do que a configuração radial, demonstrando que o método pode ser perfeitamente aplicado na determinação de iodo por ICP OES utilizando as condições operacionais otimizadas.

Froes *et al.* [83] usaram planejamento fatorial  $2^3$  e planejamento composto central para otimizar condições de operação no ICP OES para determinação de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Na, Ni, Pb e Zn em amostras de refrigerantes. Três fatores foram estudados usando planejamento fatorial completo  $2^3$  nos seguintes intervalos: vazão do gás de nebulização ( $0,4$  a  $1,1 \text{ L min}^{-1}$ ), potência aplicada ( $1100$  a  $1500 \text{ W}$ ) e vazão de introdução da amostra ( $1,0$  a  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ). O gráfico de Pareto indicou que a melhor razão Mg II / Mg I pode ser obtida pelo uso de baixa vazão de nebulização, baixa vazão da amostra e maiores valores de potência. Como os três fatores foram significativos no planejamento fatorial, planejamento composto central foi usado para determinar os níveis ótimos desses fatores. Os novos intervalos estudados foram: vazão do gás de nebulização ( $0,3$  a  $0,9 \text{ L min}^{-1}$ ), potência aplicada ( $1081$  a  $1519 \text{ W}$ ) e vazão de introdução da amostra ( $0,7$  a  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ ). A razão das linhas Mg II / Mg I foi usada para avaliar a robustez e foi usada como resposta em ambos os planejamentos. O planejamento composto central revelou que somente a vazão de nebulização apresentou efeito significativo. A resolução da equação quadrática mostrou que uma melhor razão Mg II / Mg I é obtida com vazão de nebulização de  $0,556 \text{ L min}^{-1}$  e potência de  $1430 \text{ W}$ . Os resultados das amostras analisadas foram tratados usando HCA, onde gerou um



dendograma, que revelou a presença de quatro diferentes classes de refrigerantes, de acordo com o sabor e com suas características (light, diet, baixa caloria e normal). Os dados também foram avaliados usando PCA, onde as quatro primeiras componentes principais explicaram 99,8 % da variância total dos dados e comprovou a existência dos quatro diferentes grupos de amostras.

Porfírio *et al.* [84] desenvolveram um trabalho usando planejamento fatorial  $2^2$  visando a determinação de macro e micro elementos presentes em adoçantes artificiais por ICP OES em 26 amostras coletadas no mercado de São Paulo. No planejamento foram avaliadas a razão de intensidade das linhas iônica e atômica do Mg (Mg II / Mg I) para verificar se alguma mudança no sinal analítico era consequência de variações nas propriedades do plasma. Os fatores avaliados foram potência de RF e fluxo do gás de nebulização. Com o resultado do planejamento definiram-se as novas condições de operação dos dois parâmetros estudados, sendo a potência fixada em 1400 W e vazão do gás de nebulização fixada em  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ , valores que minimizaram as interferências de matriz para a determinação desejada. O planejamento fatorial mostrou que aumentando a potência de RF e diminuindo o fluxo do gás de nebulização há uma melhora na resposta Mg II / Mg I, indicando que nestas condições as linhas atômicas ficam menos suscetíveis a variações do sinal analítico com a presença da matriz. Essa informação está de acordo com o estudo de Dubuisson *et al.* [85], que diz que a condição mais robusta para minimizar os efeitos no plasma causados por amostras com altas concentrações de sódio no sistema de introdução de amostra é a alta potência de RF e baixo fluxo de gás carregador. A técnica de ICP OES com vista axial mostrou-se adequada para determinação dos macronutrientes Na, K, Ca, Mg, dos microelementos essenciais Fe, Cu, Zn, Cr, Mn e Se, e dos potencialmente tóxicos Al, Ni, As, Cd e Pb em adoçantes sólidos e líquidos, atendendo as exigências da legislação brasileira. Neste trabalho, os valores definidos no domínio experimental do planejamento não foram divulgados, o que impediu uma avaliação mais criteriosa das condições do ICP OES estudadas. Além disso, outros fatores poderiam ser avaliados juntamente com a potência e vazão de nebulização, o que poderia fornecer informações mais detalhadas sobre as condições de robustez do sistema.

Em um trabalho de dissertação feito por Crispino [86] foi utilizado planejamento fatorial  $2^3$  para avaliar 3 fatores instrumentais do ICP OES para determinação simultânea de hidretos de As, Sb e Se. Os fatores estudados foram:

potência de RF (intervalo de 1000 a 1300 W), vazão de nebulização do argônio (intervalo de 0,5 a 1,2 L min<sup>-1</sup>) e a altura de observação do plasma (intervalo de 8,0 a 12,0 mm). Através do gráfico de Pareto observou-se que os três fatores independentes apresentaram efeito significativo para os três elementos analisados, assim como as interações entre os fatores também apresentaram efeito significativo, indicando que o controle desses fatores é importante para uma eficiente determinação dos hidretos. Os valores otimizados ficaram estabelecidos em: potência de RF em 1300 W, vazão de nebulização do argônio em 0,6 L min<sup>-1</sup> e altura de observação do plasma em 8,0 mm. Na dissertação não foi discutido nada relacionado com a validação do planejamento, como resíduos gerados pelo planejamento ou ANOVA, por exemplo.

---

## CAPÍTULO III

### DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE ÁGUA USANDO F AAS

#### 3.1 Características gerais do chumbo

O chumbo (do latim *plumbum*) é um elemento químico de símbolo Pb, número atômico 82 e massa atômica igual a 207,2 u. À temperatura ambiente, o chumbo encontra-se no estado sólido, com densidade de 11340 kg m<sup>-3</sup>. Seu ponto de fusão é 327,4 °C enquanto o de ebulição é 1749 °C [87]. É um metal conhecido e usado desde a antiguidade. Suspeita-se que este metal já fosse trabalhado há 7000 anos. Apesar de o chumbo ter quatro elétrons em sua camada de valência, somente dois ionizam-se rapidamente. Nos compostos inorgânicos apresenta os estados de oxidação +2 e +4, sendo que o +2 ocorre predominantemente [88].

Cerca de 55 % do chumbo produzido são utilizados na fabricação de baterias e acumuladores de chumbo/ácido. Em 1985 foram fabricadas mais de 158 milhões de baterias de carro. Nas baterias as placas de suporte para os eletrodos são fabricadas com uma liga constituída de 91% de Pb e 9 % de Sb. Cerca de 15% da produção de chumbo são empregadas na fabricação de placas, tubulações e soldas. A fabricação de chumbo tetraetila (PbEt<sub>4</sub>) como aditivo na gasolina já consumiu de 10 a 20% da produção de chumbo, mas vem diminuindo rapidamente. Cerca de 10% são consumidos na fabricação de tintas e pigmentos. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é usado como pigmento vermelho em tintas antiferrugem (zarcão) e Pb(OH)<sub>2</sub> era antigamente muito usado para tornar as tintas “opacas”, entretanto seu uso vem declinando por causa da toxicidade do chumbo. Plumbato de cálcio (Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>) é usado para a proteção antiferrugem de chapas de aço onduladas e cromato de chumbo (PbCrO<sub>4</sub>) é o pigmento amarelo intenso usado em tintas para sinalização de rodovias. Compostos de chumbo também são empregados na fabricação dos “vidros cristal” e vidros lapidados, bem como para vitrificar materiais cerâmicos [89].

No Brasil, uma das maiores aplicações do chumbo foi na utilização de encanamentos domésticos à base de chumbo para distribuição de água. Apesar da proibição atual deste metal para confecção de tubos, muitas construções antigas ainda mantêm seu sistema de encanamento original, normalmente deteriorado em função do longo tempo de exposição à água [90].

### **3.2 Aspectos toxicológicos e ambientais do chumbo**

O chumbo não apresenta nenhuma função fisiológica no organismo. Além disso, atua como um veneno metabólico cumulativo e os efeitos adversos mais comuns decorrentes da presença de chumbo em órgãos humanos incluem mutagenicidade e teratogenicidade. Quando absorvido em quantidades excessivas, pode atuar com suas propriedades carcinogênicas e interferir no sistema imunológico frente a doenças infecciosas [91]. Há também relatos de prejuízos causados ao sistema reprodutivo masculino, abortos espontâneos e osteoporose associados à exposição de chumbo [92, 93].

A maior parte do chumbo que percorre o organismo humano está inicialmente presente no sangue, porém esta quantidade vai se elevando até alcançar um platô, e o excesso penetra nos tecidos macios, inclusive os órgãos, entre os quais destaca-se o cérebro. Finalmente o chumbo deposita-se nos ossos, nos quais substitui o cálcio, já que os íons  $Pb^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  são similares em tamanho. De fato, a absorção de chumbo pelo organismo aumenta em pessoas que tem deficiência de cálcio (ou ferro) e é muito mais elevada em crianças do que em adultos. O chumbo permanece no corpo humano durante vários anos, podendo, assim, acumular-se no organismo. A dissolução dos ossos, que pode ocorrer em enfermos ou idosos, resulta na remobilização do chumbo estocado, que volta para a corrente sanguínea, onde pode produzir efeitos tóxicos [94].

As formas orgânicas do chumbo, como o  $PbEt_4$  anteriormente usado na gasolina, apresentam uma forma de intoxicação mais rápida, já que são lipossolúveis. Após absorção, estes compostos tendem a se transformar liberando o chumbo na forma inorgânica, que inicia o ataque ao sistema nervoso central. Dentre as formas inorgânicas, as mais solúveis em água são as mais facilmente absorvidas.

Chumbo é um dos metais que tem sido detectado em praticamente todas as fases do meio ambiente (ar, solo, sedimentos, águas de superfície e subterrânea)

e em sistemas biológicos, podendo sua ocorrência ser tanto natural como consequência de atividade humana. O chumbo proveniente de fontes de contaminação, quando em contato com solos e sedimentos, pode formar complexos com outros compostos, e embora neste caso haja redução de sua biodisponibilidade, há o perigo de absorção para as plantas através de suas raízes [95].

A contaminação da água pelo chumbo tem sido avaliada em diversas pesquisas. A água potável com baixo pH e baixas concentrações de sais dissolvidos podem carrear quantidades destes, vindas de soldas, encanamentos e ferragens, cisternas e reservatórios. Com base na toxicidade dos elementos, os órgãos estabelecem os valores de tolerância em água de acordo com a política de saúde ocupacional do país. Na Tabela 9 [96] estão relacionados os valores das concentrações máximas permitidas para chumbo nas diferentes classes de água, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), Ministério da Saúde (MS), por meio da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

**Tabela 50.** *Valores máximos permitidos para chumbo nos diferentes órgãos supervisores.*

Elemento	OMS	MS	CONAMA						
	AP	AP	AD*	AD**	AS*	AS**	ASB*	ASB**	LE
Chumbo ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10	10	10	33	10	210	10	210	500

AP-Água potável; AD-Água doce; AS-Água Salina; ASB-Água salobra; LE-Lançamento de efluentes; \*Classe 1 ; \*\* Classe 2;  
Tabela adaptada de Lima, D. C.

Apesar da utilização de chumbo e seus compostos em vários setores já ter sido proibida, seu alto grau de toxicidade e os efeitos causados ao ecossistema e, conseqüentemente, ao homem exigem que o monitoramento das atividades que envolvam este metal seja muito rígido. Para tal, é necessário o desenvolvimento de procedimentos analíticos sensíveis a baixos níveis de concentração de chumbo, para que a presença deste metal seja detectada a partir dos primeiros níveis de contaminação.

### 3.3 Determinação de chumbo usando técnicas analíticas

A grande diversidade de métodos para a determinação de chumbo, a nível de traços, em diversas matrizes, demonstra a importância que este elemento apresenta. Diferentes técnicas têm sido aplicadas para medir a quantidade de Pb, incluindo espectrofotometria, fluorescência de Raios X, espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de massas (ICP-MS). As técnicas eletroquímicas também têm sido relatadas e exploradas na literatura para determinação de chumbo e outras espécies metálicas alcançando baixos limites de detecção e sendo muito útil na especificação química. Outra grande vantagem das técnicas eletroquímicas é o baixo consumo de reagentes que propicia menor custo nas análises e pequeno impacto ambiental causado pelos resíduos químicos.

Técnicas espectroanalíticas, tais como espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e ICP OES não apresentam limites de detecção suficientemente baixos para determinação de quantidades traços. Usualmente essas técnicas são utilizadas em conjunto com etapas prévias de pré-concentração/separação antes da análise. A técnica de ICP OES tem sido usada em muitos trabalhos devido a sua capacidade multielementar, boa sensibilidade, larga faixa linear dinâmica e alta precisão.

As técnicas que envolvem a AAS são extensamente empregadas para a quantificação de chumbo e outras espécies metálicas. Entre essas técnicas, a F AAS apresenta características desejáveis, devido à relativa rapidez da análise, robustez do equipamento, baixo custo, facilidade de operação, alta frequência analítica e boa seletividade [97]. No entanto, a determinação direta de metais traços por essa técnica é geralmente dificultada devido à baixa concentração dos metais nas amostras. Esses problemas podem ser superados usando um procedimento de separação e pré-concentração antes do procedimento de detecção. Para isso, vários métodos, tais como extração em fase sólida (EFS), extração líquido-líquido (ELL), extração em ponto nuvem (EPN), co-precipitação, deposição eletroanalítica e troca iônica têm sido largamente usadas. Diversos autores têm escolhido a extração em fase sólida devido ao alto fator de pré-concentração, simplicidade, apresentar baixo custo, possibilitar a utilização no campo, usar pouco solvente, quando necessário, e facilidade em adaptação automatizada [98].

A extração em fase sólida é um método efetivo e sensível para a pré-concentração de traços de chumbo e outros metais, o qual tem sido desenvolvido intensamente nos últimos anos, na análise de uma grande variedade de amostras ambientais (tais como água, solo e material particulado na atmosfera) e em alimentos.

Outra técnica bastante utilizada é a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). A determinação direta de baixas concentrações de elementos sólidos usando ET AAS é altamente atrativa devido a fatores como alta sensibilidade, simples preparação da amostra e não envolve alto risco de contaminação.

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) apresenta a capacidade para determinação multielementar rápida e o alto poder de detecção, no mínimo comparado ao ET AAS, tornando este método muito atrativo na área de análises ambientais.

Vários trabalhos foram realizados usando essas e outras técnicas para determinar chumbo em amostras ambientais. A Tabela 10 apresenta alguns desses trabalhos.

**Tabela 51.** Características de diversos métodos para determinação de chumbo em amostras de água usando diferentes técnicas analíticas.

Amostra	Concentração encontrada	Limite de detecção	Técnica analítica	FE	VA (mL)	IC (mL)	Outras informações	Ref.
Água de rio e água de torneira	1,69 – 3,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP OES	100	200	2,0	Pré-concentração usando resina de carvão ativado modificado com 4-(8-hidroxiquinolina-azo)benzamidina	[99]
Água de torneira e água mineral	ND	0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	250	500	2,0	Pré-concentração usando resina de alumina modificada com dodecil sulfato de sódio-1-(2-piridilazo)-2-naftol	[100]
Águas naturais	1,78 – 2,08 $\mu\text{g}$	4,30 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	10	50	5,0	Co-precipitação usando brometo de cetil trimetil amônio	[101]
Água mineral e água de lago	4,70 – 18,10 $\mu\text{g L}^{-1}$	14,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	FIA - F AAS	46	24	0,52	Pré-concentração usando casca de arroz	[102]
Água de lagoa e água de torneira	ND	22,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	---	100	---	Pré-concentração usando sílica gel quimicamente modificada com aminotioamida-antraquinona Capacidade de sorção = 0,56 mmol/g	[103]
Água de rio	12,56 – 18,40 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP OES	20	200	10,0	Co-precipitação com dióxido de manganês	[104]

FE – Fator de enriquecimento; VA – Volume de amostra; IC – Índice de consumo; ND – Não detectado; FIA – Análise com injeção em fluxo;



**Tabela 10.** Características de diversos métodos para determinação de chumbo em amostras de água usando diferentes técnicas analíticas. Continuação.

Amostra	Concentração encontrada	Limite de detecção	Técnica analítica	FE	VA (mL)	IC (mL)	Outras informações	Ref.
Água de rio	4,0 µg L <sup>-1</sup>	1,8 µg L <sup>-1</sup>	F AAS	131	100	0,76	Pré-concentração usando espuma de poliuretano / Pirrolidina ditiocarbamato de amônio	[105]
Águas naturais	ND	1,56 µg L <sup>-1</sup>	F AAS	250	500	2,0	Micro extração líquido-líquido usando complexação com ditizona dissolvida em xileno	[106]
Água de rio, de mar e de lago	3,2 – 7,1 µg L <sup>-1</sup>	1,2 µg L <sup>-1</sup>	FIA - F AAS	220	18	0,082	Pré-concentração usando policlorotrifluoroetileno / Pirrolidina ditiocarbamato de amônio	[107]
Água de rio, de mar e de torneira	1,4 – 3,2 µg L <sup>-1</sup>	2,6 µg L <sup>-1</sup>	FIA - F AAS	170	13	0,076	Pré-concentração usando politetrafluoroetileno / Pirrolidina ditiocarbamato de amônio	[108]
Água de torneira, de mar, de lago e de chuva / águas residuais	2,4 – 2,9 µg L <sup>-1</sup>	2,3 µg L <sup>-1</sup>	F AAS	150	10	0,067	Co-precipitação usando N-benzoil-N-fenil-hidroxilamina	[109]
Água de consumo	0,77 – 6,98 µg L <sup>-1</sup>	0,4 µg L <sup>-1</sup>	F AAS	51	20	0,39	Pré-concentração usando espuma de poliuretano (EPU) / 4-(2-piridilazo)-resorcinol	[110]

FE – Fator de enriquecimento; VA – Volume de amostra; IC – Índice de consumo; ND – Não detectado; FIA – Análise com injeção em fluxo.

**Tabela 10.** Características de diversos métodos para determinação de chumbo em amostras de água usando diferentes técnicas analíticas. Continuação.

Amostra	Concentração encontrada	Limite de detecção	Técnica analítica	FE	VA (mL)	IC (mL)	Outras informações	Ref.
Água de rio, de mar e de torneira	3,5 – 4,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	FIA - F AAS	180	12	0,067	Pré-concentração usando <i>O,O</i> -dietilditiofosfato de amônio / poli(divinilbenzeno- <i>N</i> -vinilpirrolidina)	[111]
CRM de água estuarina e água de lago	1,88 – 6,40 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,88 $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP OES	5	14	2,8	Pré-concentração usando polímero de impressão iônica / 8-hidroxiquinolina	[112]
Água de rio	ND	0,37 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	100	500	5,0	Pré-concentração usando Amberlite XAD-1180 / violeta de pirocatecol	[113]
Água superficial, de rio e de mar	3,5 – 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,32 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	110	22	0,20	Pré-concentração usando Policetonas / dietil-ditiofosfato de amônio	[114]
Água de mar, residual, mineral	3,5 – 38,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	---	50	---	Co-precipitação usando ácido violúrico-Cobre II	[115]
Água de torneira, de mar e de rio	ND	1,63 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	200	2000	10,0	Pré-concentração usando Amberlite XAD-4 funcionalizada com <i>N,N</i> -bis( <i>o</i> -vanilina)etilenodiamino	[116]
Águas naturais	ND	3,75 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	37	15	0,41	Pré-concentração usando EPU / ácido 2-(6'-metil-2'-benzotiazolilazo)cromotrópico	[117]

FE – Fator de enriquecimento; VA – Volume de amostra; IC – Índice de consumo; ND – Não detectado; FIA – Análise com injeção em fluxo; EPU – espuma de poliuretano; CRM – Material de referência certificado.

**Tabela 10.** Características de diversos métodos para determinação de chumbo em amostras de água usando diferentes técnicas analíticas. Continuação.

Amostra	Concentração encontrada	Limite de detecção	Técnica analítica	FE	VA (mL)	IC (mL)	Outras informações	Ref.
Água de consumo	2,1 – 6,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	26,5	9,0	0,34	Pré-concentração usando reator enovelado / PAN	[32]
Água de rio e de torneira	ND	0,066 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	167	1000	6,0	Pré-concentração usando EPU / 2-aminoacetiltiofenol	[118]
Água mineral e de mar	17 – 30, $\mu\text{g L}^{-1}$	1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	ET AAS	---	0,010	---	Pré-concentração usando polivinilpirrolidina	[119]
Água de consumo	2,26 – 8,66 $\text{mg Kg}^{-1}$	1,05 $\mu\text{g L}^{-1}$	F AAS	26,5	50	1,9	Pré-concentração usando EPN com o reagente 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol	[120]
Água de rio, mineral e de torneira	0,05 – 0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,2 $\text{ng L}^{-1}$	ET AAS	32	---	---	Micro-extração usando cloreto de tributiltetradecilfosfônio / Br-PADAP	[121]
CRM de água	18,58 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$	ET AAS	76	---	---	Pré-concentração usando pirrolidina ditiocarbamato de amônio	[122]
Água de rio, de torneira e potável	4,1 – 5,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	F AAS	56	25,0	0,45	Pré-concentração usando Amberlite XAD-4 funcionalizada com Br-TAO	[123]

FE – Fator de enriquecimento; VA – Volume de amostra; IC – Índice de consumo; CRM – Material de referência certificado; ND – Não detectado; PAN – [1-(2-piridilazo)-2-naftol]; EPU – espuma de poliuretano; EPN – Extração em ponto nuvem; Br-PADAP – [2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol]; Br-TAO - 4-(5'-bromo-2'-tiazolilazo)orcinol.

---

---

*PARTE II*

*TRABALHOS EXPERIMENTAIS DESENVOLVIDOS*

---

---

---

# *CAPÍTULO IV*

## *APLICAÇÃO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO*

### **4.1 Objetivos**

#### **4.1.1 Geral**

Desenvolver uma nova estratégia analítica para determinação de metais e metalóides em amostras ambientais empregando otimização multivariada aplicada a parâmetros da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

#### **4.1.2 Específicos**

- Estabelecer uma estratégia analítica para determinação de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V e Zn em amostras de água subterrânea, água de rio, efluente e solo usando ICP OES;
- Otimizar parâmetros instrumentais do ICP OES e parâmetros químicos utilizando planejamento fatorial completo e planejamento Box-Behnken;
- Validar o novo método utilizando diferentes maneiras de validação;
- Aplicar a nova estratégia desenvolvida em procedimentos de rotina para análise e monitoramento de amostras ambientais na Cetrel S.A., empresa encarregada da operação dos sistemas de proteção ambiental do Pólo Industrial de Camaçari-BA;
- Reduzir custos operacionais e aumentar a produtividade do laboratório, garantindo a qualidade e eficiência dos métodos já existentes;

- Avaliar os resultados com base nas Normas vigentes que regulamentam limites permitidos do ponto de vista ambiental e toxicológico;
- Identificar fenômenos que ocorrem no ICP OES;

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Equipamentos e materiais utilizados

- ✓ Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido de argônio com configuração axial (SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup>, Alemanha) simultâneo com arranjo axial e detector de estado sólido, que permite medida de 125 a 770 nm;
- ✓ Amostrador automático / auto sample Spectro acoplado ao ICP OES;
- ✓ No Break de 18 kva, CM Dominion DOM 18000 – Série 23784;
- ✓ Balança analítica (Denver Instrument Company, Modelo: APX-200)
- ✓ Sistema de purificação de água Eliv(Osmose Reversa), Millipore, Modelo Elix 10, Série: B6DN59480A e Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, USA);
- ✓ Chapa de aquecimento (JUNG) com controlador de temperatura digital;
- ✓ Microondas Provecto Analítica Sistemas DGT 100 PLUS;
- ✓ Moinho AMEF modelo AMP1-M;
- ✓ Peneira de 10 mesh;
- ✓ Pistilo e almofariz de porcelana;
- ✓ Câmara de refrigeração (cooling Neslab Instruments CFT 75).

### 4.2.2 Preparo de soluções

Para o preparo das soluções foram usados reagentes de grau analítico. Água deionizada foi usada para preparação de todas as soluções, obtida de um sistema de purificação Mili-Q, com resistência específica de 18 M $\Omega$  cm. A vidraria utilizada foi mantida em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 10 % (v/v) durante 12 horas. A seguir, a vidraria foi enxaguada três vezes com água deionizada.

#### **4.2.2.1 Solução multielementar de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl e Zn**

Mediu-se em micropipetas volumétricas quantidades apropriadas de solução multielementar 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck) contendo os elementos citados acima e diluiu-se a 100 mL com água ultra-pura em meio de HNO<sub>3</sub> de 1 a 5 %.

#### **4.2.2.2 Solução multielementar de Mo, Si, Sn, Ti e V.**

Mediu-se, separadamente, quantidades apropriadas de solução unielementar 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck) de Mo, Si, Sn, Ti e V e diluiu-se a 100 mL com água ultra-pura em meio de HNO<sub>3</sub> de 1 a 5 %.

#### **4.2.2.3 Solução padrão multielementar para reperfilamento óptico (ICP-G 478)**

Mediu-se em micropipeta volumétrica quantidade apropriada de solução padrão multielementar de 0,1 g L<sup>-1</sup> de Fe, K, La, P, Sc e Ti; 0,05 g L<sup>-1</sup> de Mg e 0,5 g L<sup>-1</sup> de S (SpecSol) e diluiu-se a 100 mL com água ultra-pura em meio de HNO<sub>3</sub> de 1 a 5 %.

#### **4.2.2.4 Solução de BEC**

Mediu-se em micropipeta volumétrica quantidade apropriada de solução padrão de Mn e P 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck) e diluiu-se a 100 mL com água ultra-pura em meio de HNO<sub>3</sub> 1 % para preparo de solução contendo Mn 1,0 mg L<sup>-1</sup> e P 5,0 mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.2.2.5 Solução de Mg para avaliação da robustez**

Mediu-se em micropipeta volumétrica quantidade apropriada de solução padrão de Mg 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck) e diluiu-se a 100 mL com água ultra-pura em meio de HNO<sub>3</sub> 1 % para preparo de solução contendo Mg 2,0 mg L<sup>-1</sup>.

### **4.2.3 Amostras**

Para os testes iniciais foram utilizadas soluções preparadas em laboratório e de concentrações conhecidas. Dentre as amostras reais, as de água subterrânea e de água de rio foram coletadas em frascos de polietileno de 0,5 L,

previamente lavados. Após a coleta as amostras foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  e conservadas em geladeira até o momento da análise. As amostras de efluentes e solos foram coletadas seguindo o manual da empresa (LAB-MNU-08 e EFL-02-02) referente ao manual de coleta, preservação, acondicionamento, transporte e validade de amostras e preparação de frascos.

Todas as amostras foram coletadas e identificadas por pessoal especializado da empresa. A quantidade de amostras mensais que chega ao laboratório para análise no ICP OES é em torno de 700, sendo a maior quantidade delas de águas subterrâneas e superficiais. Para observar o processo de coleta foi feito o acompanhamento dos profissionais responsáveis nessa atividade durante dois turnos, onde foram visitados 06 diferentes pontos de coleta, situados na região do Polo Industrial de Camaçari-BA, sendo estes pontos principalmente de poços de água subterrânea. A Figura 8 mostra um destes pontos de coleta. A Figura 9 mostra uma imagem aérea da empresa Cetrel, onde foi utilizado o Laboratório de Inorgânica para a realização do trabalho experimental, a Figura 10 mostra uma imagem aérea do Pólo Industrial de Camaçari-BA, região onde está localizada a Cetrel e a Figura 11 ilustra um mapa, onde se encontra localizado o Polo Industrial, a Cetrel e a região ao redor do Polo industrial [124].



**Figura 8.** Ponto de coleta com dois poços de monitoramento de águas subterrâneas.





**Figura 9.** *Imagem aérea da empresa Cetrel.*



**Figura 10.** *Imagem aérea do Pólo Industrial de Camaçari-BA.*

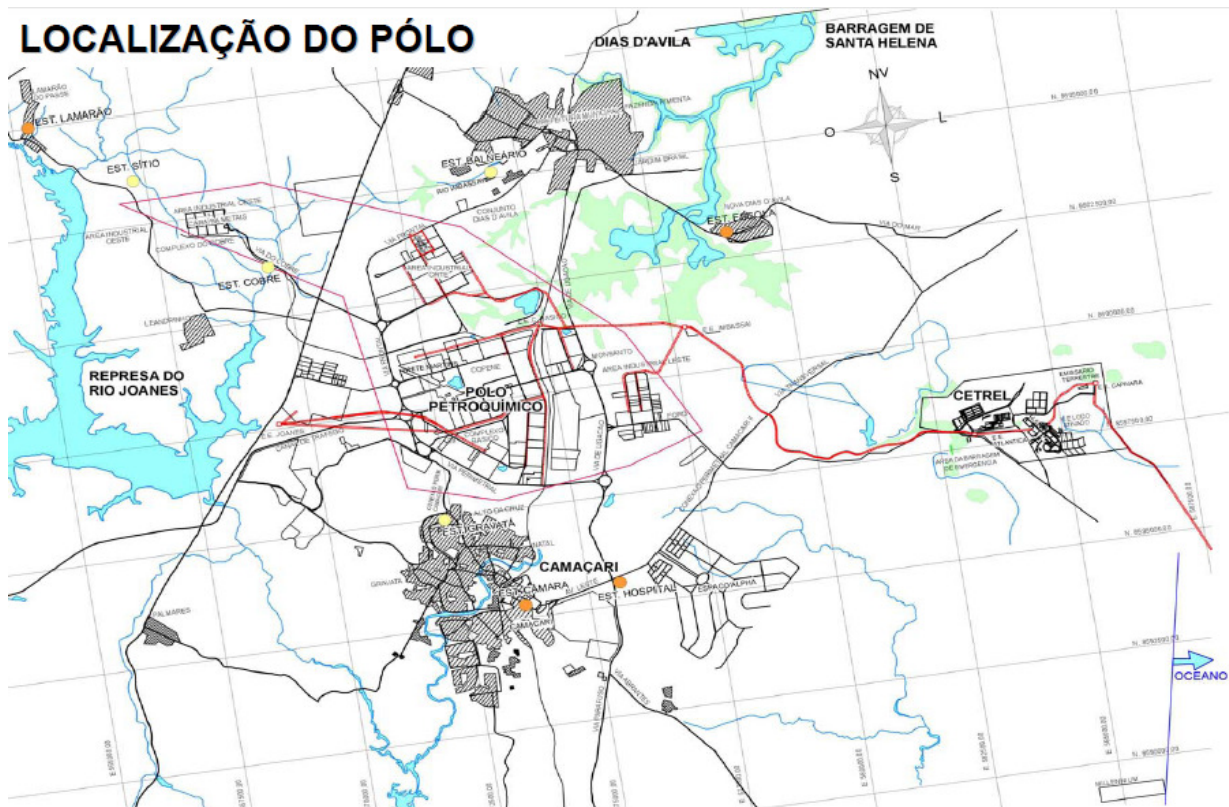


Figura 11. Mapa com a localização do Polo Industrial de Camaçari e da Cetrel.

#### 4.2.3.1 Preparo das amostras

Para análise total em água (subterrânea ou superficial), as amostras foram transferidas para um vial de 50 mL e levadas para o amostrador automático para serem analisadas no ICP OES. No caso da análise dos constituintes dissolvidos em água, a amostra foi filtrada em papel filtro de 0,45 micra, adicionou 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (MERCK) e posteriormente foram transferidas para vial de 50 mL e levadas para análise no ICP OES.

Para análise do efluente total, colocou 50 mL da amostra em um Becker de 400 mL de capacidade, adicionou 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (MERCK), cobriu com um vidro de relógio e colocou sobre a chapa de aquecimento, em temperatura em torno de 300 °C até o volume diminuir para ± 30 mL, lavou as paredes do becker com água ultra-pura e transferiu para um balão volumétrico de 50 mL. Diluiu em balão volumétrico de 50 mL com água ultra-pura e homogeneizou. Para cada batelada de amostra processada, o branco (água + reagentes) foi submetido a todo processo analítico da amostra. Posteriormente foram feitas as análises no ICP OES.

Para o efluente dissolvido, a amostra foi filtrada e seguiu o mesmo procedimento para o efluente total [125].

Para análise de solo, seguiu o método de digestão de amostras *EPA (Environmental Protection Agency) 3050* [126] ou *EPA 3051* [127]. No *EPA 3050*, secou a amostra a temperatura ambiente, transferiu para o moinho, previamente limpo e seco. Moeu a amostra (para amostras com presença de óleo, utilizou almofariz e depois passou na peneira de 10 mesh), pesou aproximadamente 0,5000 gramas da amostra e transferiu para um becker de 400 mL. Adicionou 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1:1, misturou, cobriu com vidro de relógio e deixou reagir durante 10 minutos. Aqueceu em placa de aquecimento durante 15 minutos ( $\pm 110$  °C). Esfriou e adicionou 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, cobriu com vidro de relógio e colocou em refluxo durante 60 minutos, ou o suficiente para a solução evaporar para  $\pm 5$  mL, sem deixar secar. Esfriou, lavou as paredes do becker com água deionizada ( $\pm 2$  mL) e adicionou 3 mL de água oxigenada, vagorosamente. Cobriu com o vidro de relógio, aqueceu até a reação com a água oxigenada ser completada e deixou esfriar. Continuou adicionando água oxigenada em alíquotas de 1 mL e aqueceu até a reação diminuir ou até que a aparência da amostra não se alterasse. Esfriou, lavou as paredes do becker com  $\pm 10$  mL de água deionizada e adicionou 5 mL de HCl concentrado. Cobriu com vidro de relógio e aqueceu em placa de aquecimento durante 20 minutos ( $\pm 110$  °C) ou o suficiente para eliminar o excesso de  $\text{NO}_x$ . Esfriou e transferiu quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, filtrando caso necessário (usando papel de filtro Whatman N.º 41 ou similar). Transferiu a amostra para vial de 50 mL e fez a leitura no instrumento. No *EPA 3051*, secou a amostra a temperatura ambiente, transferiu para o moinho. Pesou aproximadamente 0,5000 gramas da amostra e transferiu para o vaso digestor do microondas. Adicionou 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e deixou reagir durante 10 minutos. Fechou o vaso digestor e aplicou o programa do microondas. Esfriou e transferiu quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL. Transferiu a amostra para vial de 50 mL e fez a leitura no instrumento.

#### **4.2.4 Condições atuais de operação do ICP OES**

Algumas condições de operação do ICP OES e de outras variáveis que estavam sendo utilizadas nos métodos em rotina para análise e monitoramento de

amostras ambientais foram avaliadas no decorrer do trabalho. Essas condições iniciais estão apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 52.** Condições de operação do ICP OES e outras variáveis no início do trabalho.

<b>Parâmetros</b>	<b>Condição</b>
Potência de RF	1200 W
Vista	Axial
Gerador de RF	27 MHz
Nebulizador	Fluxo cruzado
Vazão de argônio do plasma	12 - 14 L min <sup>-1</sup>
Vazão de nebulização	0,70 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio auxiliar	0,90 L min <sup>-1</sup>
Vazão de amostragem	1,40 mL min <sup>-1</sup>
Tempo de preflush	100 s
Estratégia de medição	76 s
Tempo total por análise	6 min 20 s
Frequência analítica	9 - 10 h <sup>-1</sup>
Concentração de HNO <sub>3</sub> na calibração	5,0 %

O trabalho foi conduzido após levantamento e estudo dessas informações e viabilidade de estudo de algumas variáveis, levando sempre em consideração as limitações do equipamento. Por exemplo, um valor elevado de uma variável como a potência de RF pode proporcionar melhor sinal, entretanto a partir de determinados valores pode-se criar também valores elevados de *background*, o que prejudica principalmente a determinação de elementos em quantidades traço. Em razão disso o próprio software impede que valores indevidos sejam utilizados. O mesmo acontece para outras variáveis, como as vazões de argônio. Outro fator levado em consideração foi a matriz em análise, pois matrizes com alta concentração salina, como água do mar por exemplo, requerem condições diferentes comparadas às amostras mais diluídas, como água de rio, de lago ou potável. Os elementos estudados e suas respectivas linhas analíticas estão apresentados na Tabela 12.



**Tabela 53.** *Elementos estudados e suas respectivas linhas analíticas.*

<b>Linha do elemento</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Linha do elemento</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Linha do elemento</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
Al I	394,401	Fe II	238,204	Pb II	168,215
Al I	396,152	Fe II	261,187	Pb II	220,353
B I	182,641	K I	766,491	Si I	212,412
B I	249,773			Si I	251,612
Ba II	233,527	Li I	670,780	Sn II	175,790
Ba II	455,404			Sn II	189,991
Ca II	393,366	Mg II	280,270	Sr II	407,771
Ca I	422,673	Mg I	285,213		
Cd II	226,502	Mn II	257,611	Ti II	323,452
Cd I	228,802	Mn II	293,930	Ti II	334,941
Co II	228,616	Mo I	379,825	Tl II	132,171
Co II	237,862	Mo I	386,411	Tl II	190,864
Cr II	283,563	Na I	588,995	V II	309,311
Cr II	284,325	Na I	589,592	V II	311,071
Cu I	324,754	Ni II	231,604	Zn II	202,548
Cu I	327,396	Ni I	341,476	Zn I	213,856

I – Linha atômica e II – Linha iônica

### 4.3 Resultados e discussão

#### 4.3.1 Planejamento fatorial $2^4$ para o estudo das condições de operação ótima do ICP OES

Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial  $2^4$  para observar o comportamento das variáveis relacionadas ao consumo do gás argônio, visto que a principal necessidade do laboratório era compreender a influência de cada variável que envolvesse a vazão do gás argônio e otimizar melhores condições do instrumento que não exigisse maior consumo deste gás e se possível que se reduzisse esse consumo, mas de uma forma que não prejudicasse a eficiência do método. Além das variáveis relacionadas às vazões do gás argônio foi escolhida também a potência de RF, pois esta variável está diretamente relacionada com a energia do plasma. Os níveis estabelecidos (mínimo, máximo e ponto central) para as variáveis em estudo foram escolhidos de maneira que as condições utilizadas em rotina estivessem dentro do domínio experimental estudado e observando também outros estudos realizados e publicados na literatura. Os fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial  $2^4$  estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 54.** *Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial  $2^4$ .*

<b>Fatores</b>	<b>(-1)</b>	<b>Ponto central (0)</b>	<b>(+1)</b>
Potência (W)	1200	1300	1400
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,70	0,85	1,00
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	12,0	13,0	14,0
Vazão do fluxo de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,50	0,75	1,0

A matriz experimental está apresentada na Tabela 14. As replicatas no ponto central foram realizadas para validar o modelo por meio da estimativa da variância experimental. Os ensaios foram realizados de forma aleatória.

**Tabela 55. Matriz do planejamento fatorial 2<sup>4</sup>.**

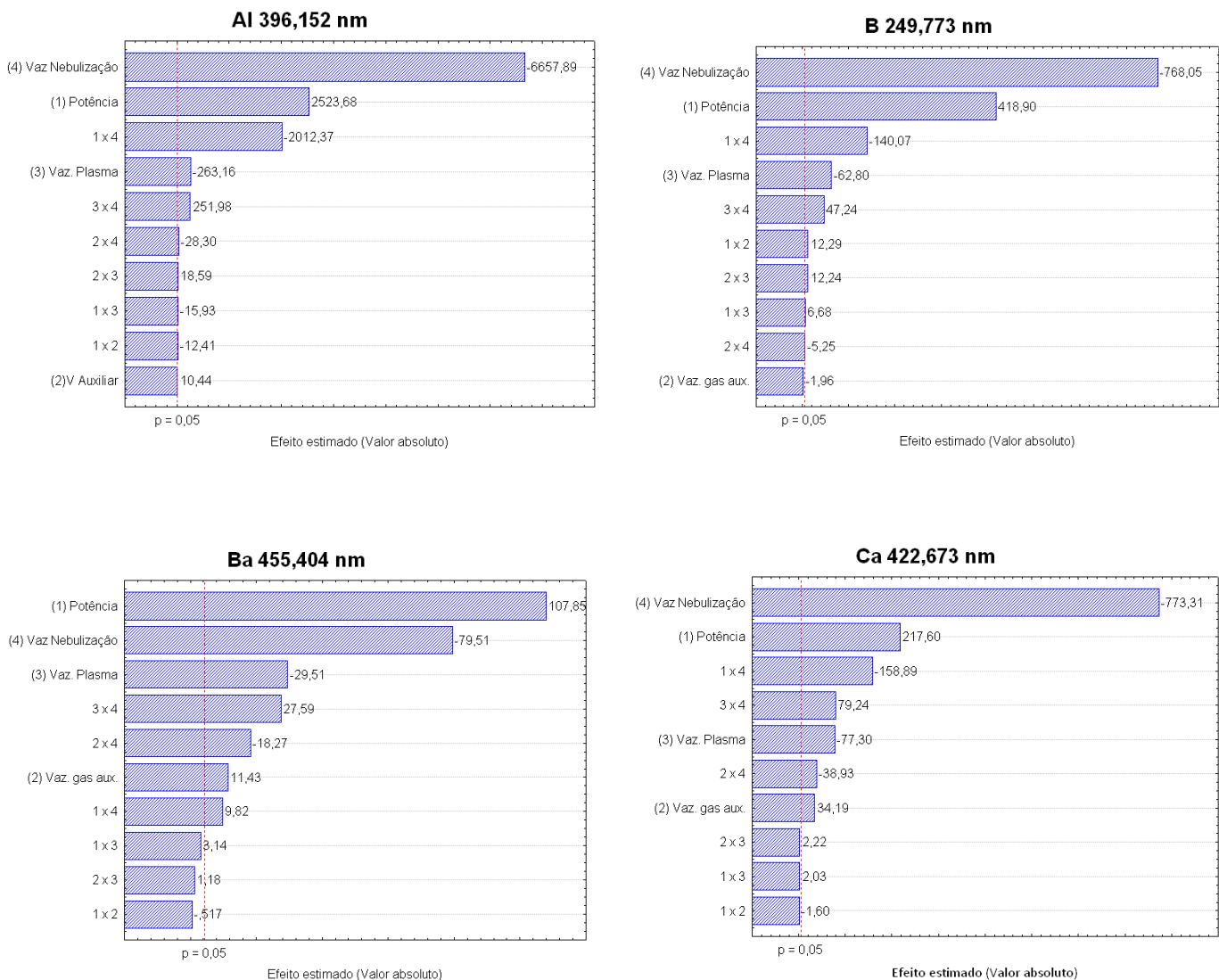
Ensaio	Potência (W)	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do fluxo de nebulização (L min <sup>-1</sup> )
1	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)
2	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)
3	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)
4	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)
5	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)
6	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)
7	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)
8	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)
9	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)
10	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)
11	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)
12	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)
13	+ (1400)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)
14	+ (1400)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)
15	+ (1400)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)
16	+ (1400)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)
17	PC (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)
18	PC (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)
19	PC (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)

PC – Ponto central

Neste planejamento serão apresentados os resultados individualmente e também usando resposta global, e as duas formas serão comparadas entre si. As respostas individuais na forma de intensidade estão apresentadas no Apêndice A. Como foram avaliadas uma grande quantidade de elementos, com suas respectivas linhas, e cada elemento apresenta uma resposta diferente, com magnitudes diferentes foi necessário apresentar uma maneira de trabalhar simultaneamente com várias respostas transformando em uma resposta única (geral) que combinasse todos os resultados obtidos e permitisse sua fácil otimização. Desta forma, foi utilizado uma Resposta Global, que é o somatório das respostas simples (individuais), após devida normalização dessas respostas [26]. A normalização é feita dividindo-se os valores das intensidades em um determinado comprimento de onda pelo maior valor obtido nas intensidades. O valor deve estar compreendido entre 0 e 1. Após realizar esse procedimento para todas as linhas, fez-se o somatório dos valores. A concentração da solução em estudo nos ensaios foi de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de solução multielementar.

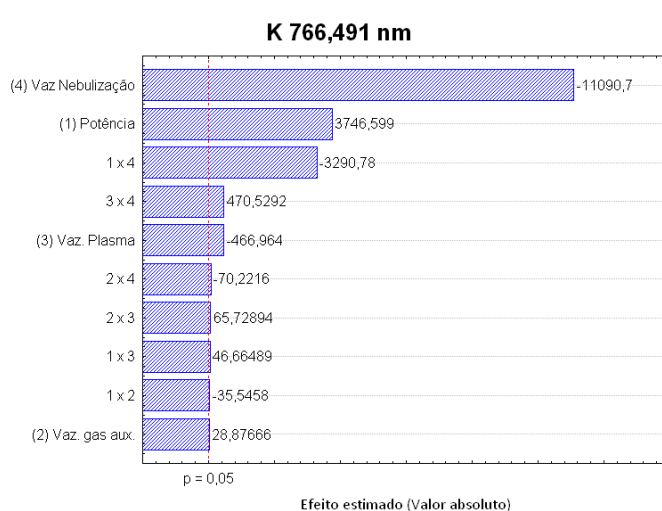
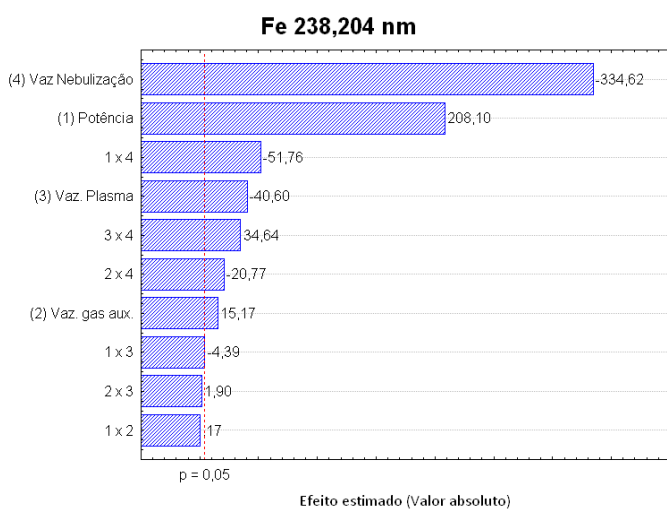
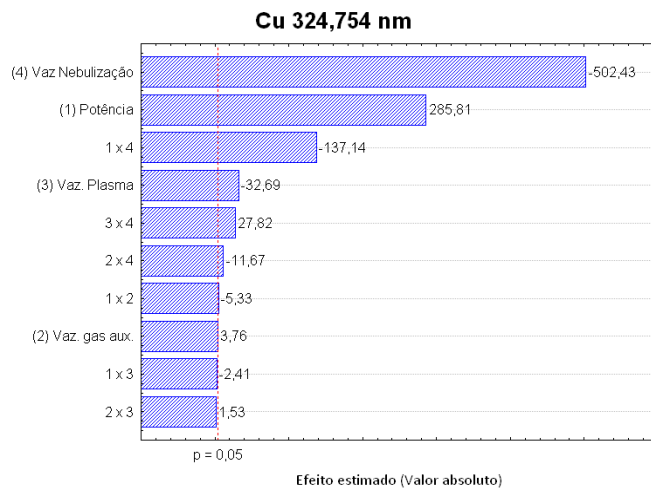
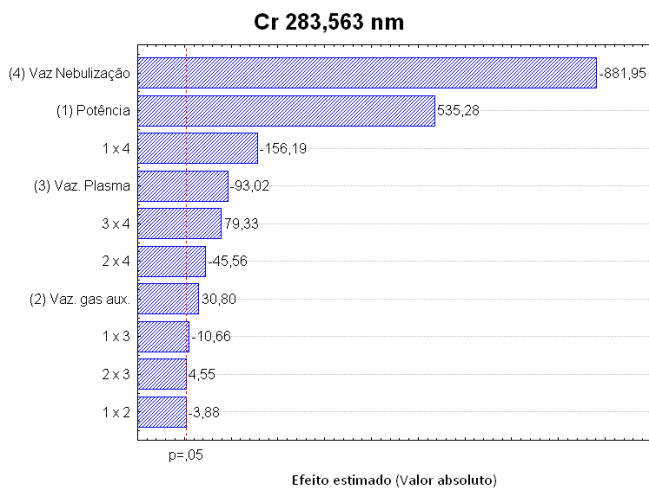
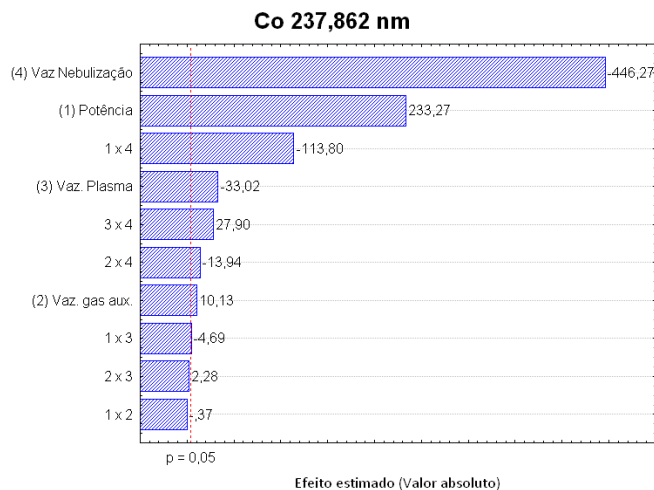
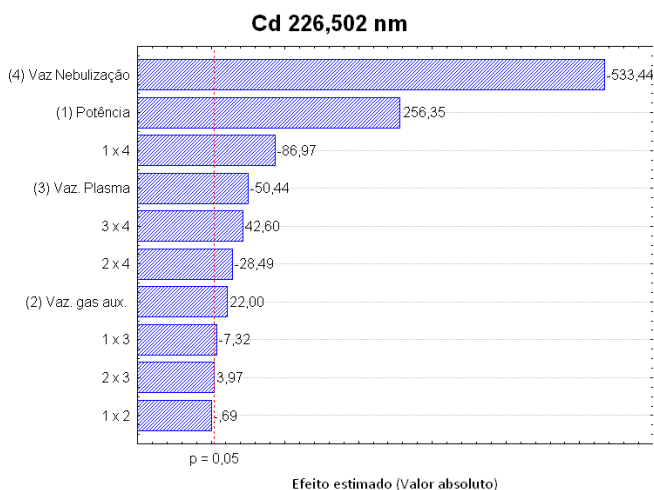
Inicialmente foram tratados os resultados individuais usando o programa Statistica 6.0 [128] e uma das representações gráficas geradas pelo programa é o

gráfico de Pareto, no qual se pode avaliar a significância de cada fator estudado, em determinado nível de confiança (geralmente 95 %) e a interação entre os fatores. Os gráficos de Pareto para todos os elementos estão apresentados na Figura 12. A análise pelo gráfico de Pareto foi feita para todas as linhas utilizadas, entretanto serão apresentados os resultados da intensidade referente a apenas uma linha de cada elemento, pois os resultados foram muito semelhantes e demonstraram a mesma tendência.



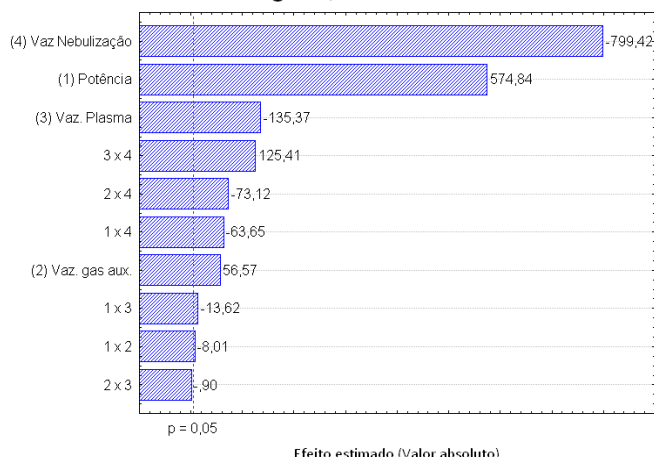
**Figura 12.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^4$  – resultados individuais.



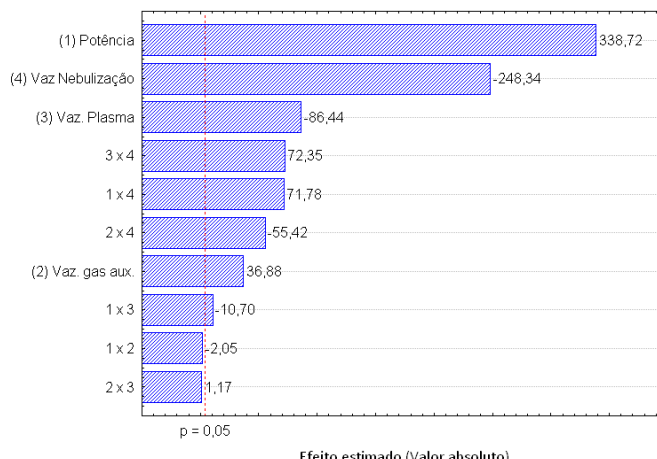


**Figura 12.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^4$  – resultados individuais. Continuação.

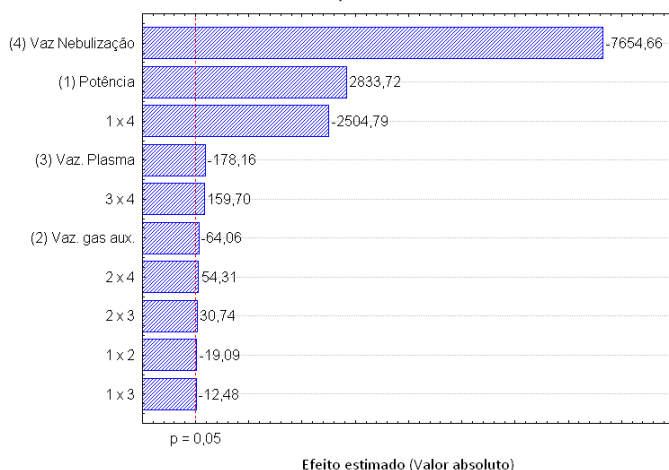
**Mg 285,213 nm**



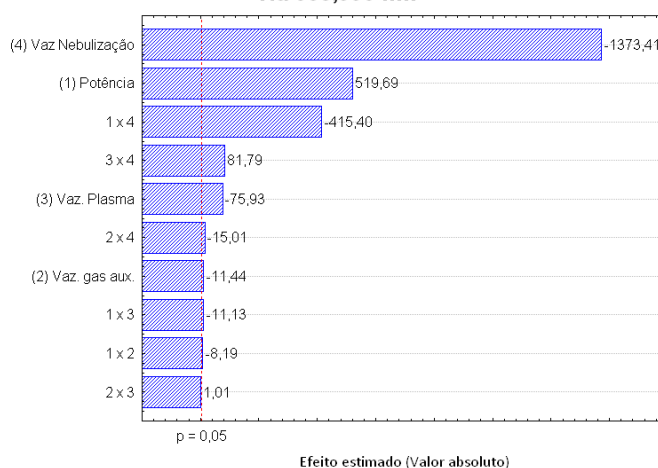
**Mn 257,611 nm**



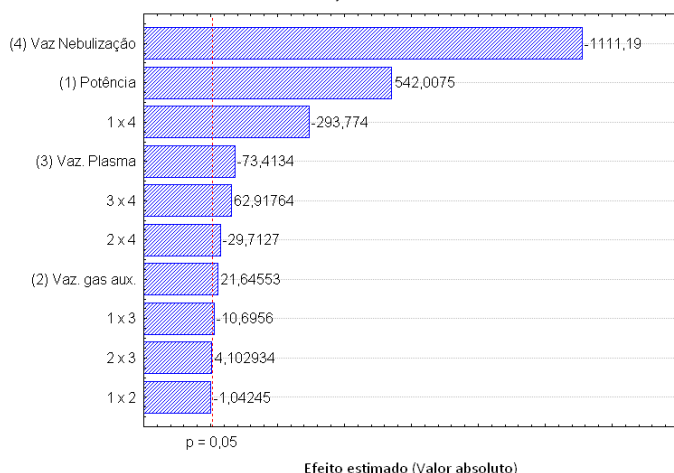
**Mo 379,825 nm**



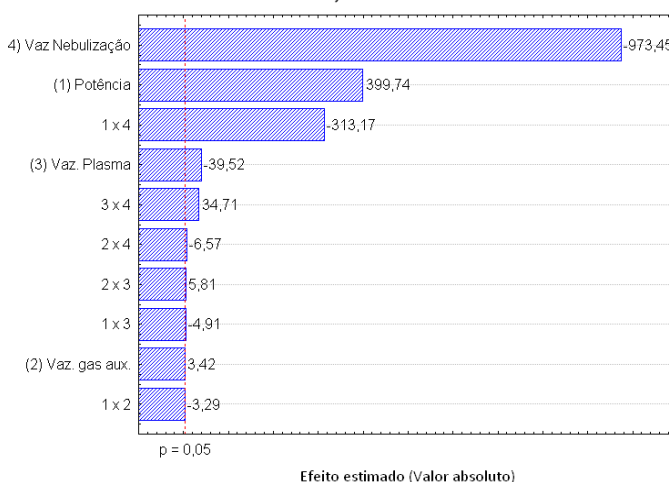
**Na 588,995 nm**



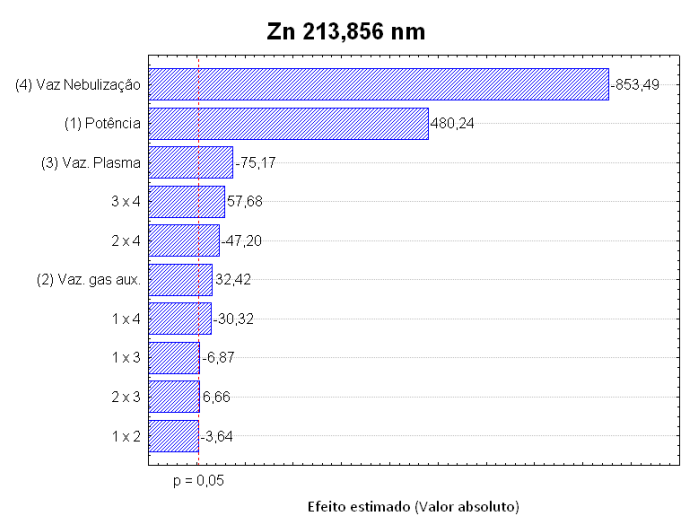
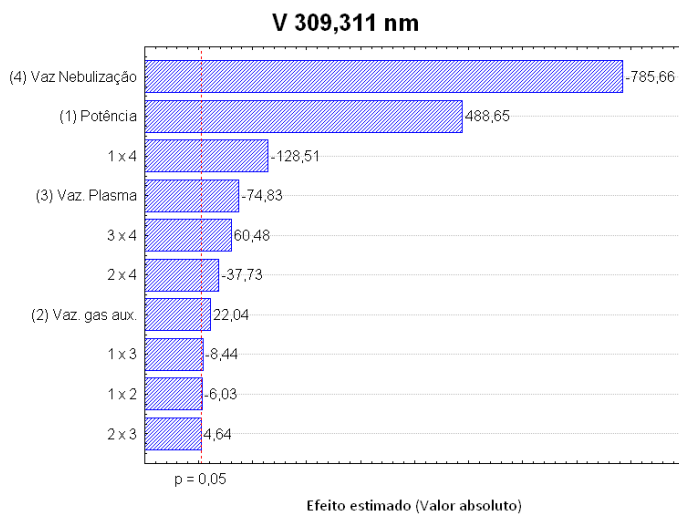
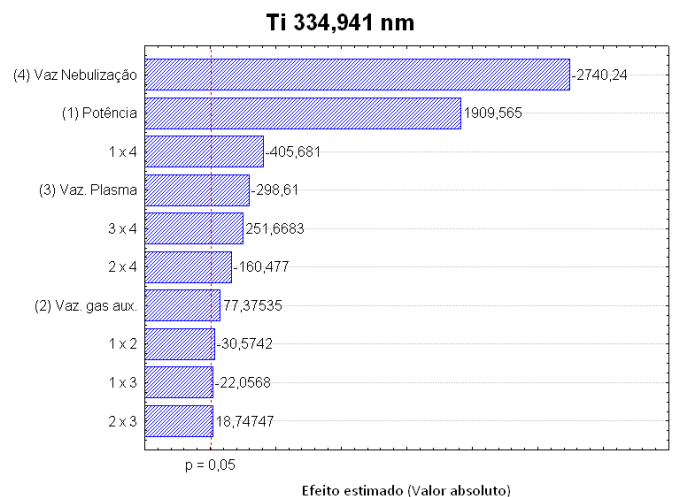
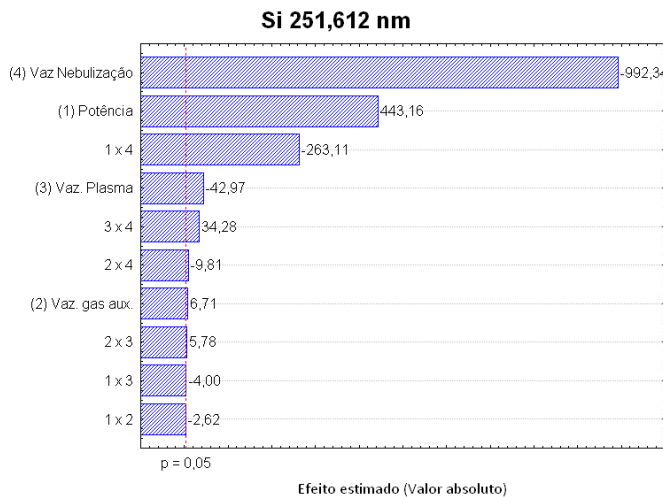
**Ni 231,604 nm**



**Pb 220,353 nm**



**Figura 12.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^4$  – resultados individuais. Continuação.



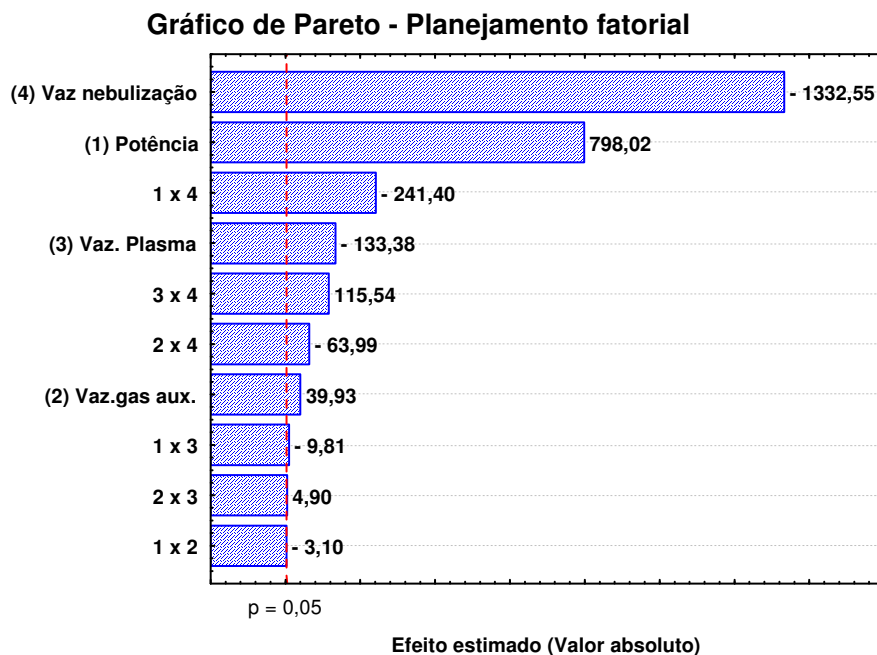
**Figura 12.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^4$  – resultados individuais. Continuação.

Após a análise do comportamento individual dos elementos foi feita a análise dos resultados usando a resposta global. A matriz experimental e os resultados para esta avaliação estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 56.** Matriz e resultados do planejamento fatorial  $2^4$  usando resposta global.

Ensaio	Potência (W)	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do fluxo de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	Resposta Global
1	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	22,03
2	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	4,34
3	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	18,22
4	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	4,14
5	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	23,19
6	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	4,26
7	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	19,94
8	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	3,97
9	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	37,96
10	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	13,10
11	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	33,75
12	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	12,87
13	+ (1400)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	39,56
14	+ (1400)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	12,56
15	+ (1400)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	35,62
16	+ (1400)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	12,19
17	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)	19,54
18	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)	19,52
19	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)	19,58

Os dados também foram tratados no programa Statistica 6.0 [128]. O gráfico de Pareto obtido usando a resposta global está apresentado na Figura 13.



**Figura 13.** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial  $2^4$  usando resposta global.

Comparando os gráficos de Pareto obtido usando as respostas individuais (intensidade) com o obtido com a resposta global é possível perceber que ambos

demonstram a mesma tendência e apresentam as mesmas características experimentais, onde todos os fatores apresentaram o mesmo perfil, inclusive nos sinais (+) e (-), demonstrando que a resposta global representa bem o comportamento do instrumento. Dessa forma, as conclusões seguintes foram feitas baseadas tanto nos resultados individuais quanto no resultado global.

Analisando os gráficos das Figuras 12 e 13 observa-se que a vazão de nebulização (VazNeb) apresenta-se como o fator mais significativo, com exceção apenas para o bário (Ba 455,404 nm) e manganês (Mn 257,611 nm), que apresentaram a potência como o fator mais significativo e a vazão de nebulização como sendo o segundo fator mais significativo. Entretanto, todos os elementos apresentaram valor negativo para a vazão de nebulização, o que significa que com níveis menores desse fator o sinal aumenta. O segundo fator mais significativo foi potência (Pot) utilizada, apresentando valor positivo, indicando que quanto maior for o valor utilizado nesse fator maior o sinal analítico obtido. A vazão do plasma (VazPla) apresentou significância negativa e a vazão do gás auxiliar (VazAux) apresentou significância positiva. Entretanto, o nível de significância deles foi muito menor do que os outros.

O fator VazNeb mostrou ser mais significativo no planejamento. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que, ao se utilizar vazões mais altas, o tempo de residência dos analitos no plasma diminui e também ocorre o esfriamento do plasma, reduzindo a quantidade de átomos e espécies ionizadas [129]. Assim, ao se utilizar vazões menores do gás de nebulização aumenta o tempo de residência do analito no plasma, possibilitando eficientes processos de atomização, excitação e ionização.

O aumento do sinal em função da potência ocorre porque o plasma se torna mais energético e mais quente quando se utilizam potências mais altas, resultando em maiores quantidades de átomos ou íons ionizados, o que provoca aumento da emissão de radiação e da intensidade do sinal [130]. Entretanto, para alguns casos pode-se verificar o decréscimo do sinal com altos valores de potência, devido ao aumento do sinal de fundo. Outro aspecto a ser considerado é que trabalhar com plasma operando em condições de elevada potência aplicada (> 1300 W, por exemplo) implica em desgastes de componentes do instrumento [131]. Portanto, diminuindo a vazão do gás de nebulização e mantendo uma potência intermediária é possível se trabalhar com um plasma relativamente robusto.

Ocorreu no experimento que a vazão do gás auxiliar exerceu menor influência sobre o sinal analítico, se comparada com a vazão do gás de nebulização. Este fato pode ser explicado provavelmente pela função que ambos desempenham no equipamento, enquanto o gás auxiliar tem por função dar um formato adequado ao plasma mantendo-o na ponta da tocha, evitando assim que a mesma sofra processo de fusão [132]. O gás de nebulização, no entanto, tem a importante função de transportar por arraste o aerossol da amostra até o centro do plasma [62].

Avaliando-se a interação entre os fatores envolvidos no processo, observa-se que a interação mais significativa ocorre entre VazNeb x Pot, sendo estes os dois fatores mais significativos isoladamente. As outras interações apresentadas no gráfico de Pareto são também significativas, mas ocorrem em proporção menor.

O comportamento apresentado pelos fatores e suas interações no planejamento fatorial  $2^4$  está de acordo com outros trabalhos usando planejamento fatorial reportados na literatura [77, 133].

A avaliação do modelo foi feita pela análise de variância (ANOVA), tanto para a análise individual quanto global, onde foi verificado que o modelo linear utilizado apresenta falta de ajuste significativa. A avaliação do modelo foi feita também pela correlação entre os valores preditos e os valores observados, demonstrando uma boa correlação entre eles. Ainda assim, para que um modelo esteja bem ajustado aos dados experimentais é necessária a realização de outro modelo, como por exemplo, o modelo quadrático.

#### **4.3.2 Planejamento fatorial $2^5$ para o estudo das condições de operação ótima do ICP OES**

Com o objetivo de avaliar outros fatores e outras interações foi realizado um segundo planejamento fatorial completo, agora com 5 fatores ( $2^5$ ), alguns destes já estudados no planejamento  $2^4$ , realizado anteriormente. Enquanto o planejamento fatorial  $2^4$  teve como objetivo demonstrar informações relacionadas principalmente às vazões de argônio, sendo três das quatro variáveis estudadas se tratando do argônio, este planejamento  $2^5$  foi realizado para demonstrar a interação entre diferentes variáveis e também porque havia a necessidade em demonstrar para a empresa informações que mostrasse também a correlação entre variáveis

diferentes, como vazão do gás do plasma e concentração de ácido nítrico, por exemplo, e não somente informações relacionadas ao argônio. Novamente, os níveis estabelecidos (mínimo, máximo e ponto central) para as variáveis estudadas foram selecionadas de maneira que as condições utilizadas em rotina estivessem dentro do domínio experimental estudado e observando também outros trabalhos publicados na literatura. Os fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial  $2^5$  estão apresentados na Tabela 16.

**Tabela 57.** *Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial  $2^5$ .*

<b>Fatores</b>	<b>(-1)</b>	<b>Ponto central (0)</b>	<b>(+1)</b>
Potência (W)	1200	1300	1400
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,70	0,85	1,00
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	12,0	13,0	14,0
Vazão de fluxo da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	1,40 (Step 2)	2,05 (Step 3)	2,70 (Step 4)
Concentração de HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	0,16	0,48	0,80

A matriz experimental para o planejamento fatorial  $2^5$  está apresentada na Tabela 17. Nesse planejamento também foi realizada as replicatas do ponto central e os ensaios foram realizados de forma aleatória.

**Tabela 58. Matriz do planejamento fatorial 2<sup>5</sup>.**

Ensaio	Potência (W)	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do fluxo da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	Conc. HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )
1	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
2	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
3	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
4	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
5	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
6	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
7	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
8	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
9	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
10	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
11	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
12	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
13	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
14	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
15	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
16	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
17	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
18	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
19	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
20	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
21	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
22	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
23	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
24	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
25	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
26	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
27	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
28	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
29	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
30	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
31	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
32	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
33 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)
34 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)
35 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)

PC – Ponto central



Novamente, os resultados foram avaliados de forma individual e também usando resposta global. As respostas individuais na forma de intensidade estão apresentadas no Apêndice B.

Os resultados individuais foram avaliados e estão apresentados nos gráficos de Pareto na Figura 14. Novamente foi escolhida apenas uma única linha para cada elemento, pois os resultados também foram muito semelhantes e evidenciaram a mesma tendência.

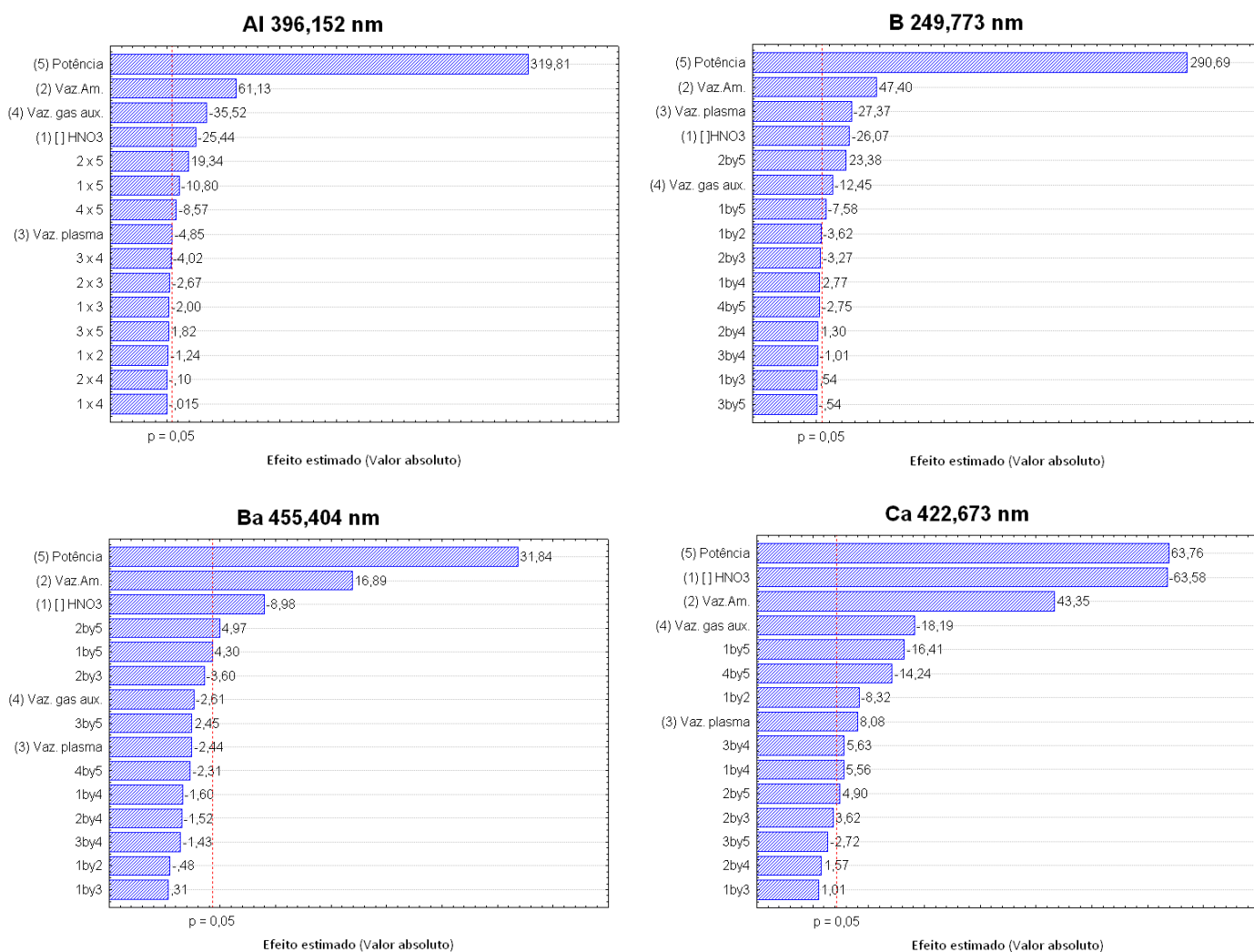
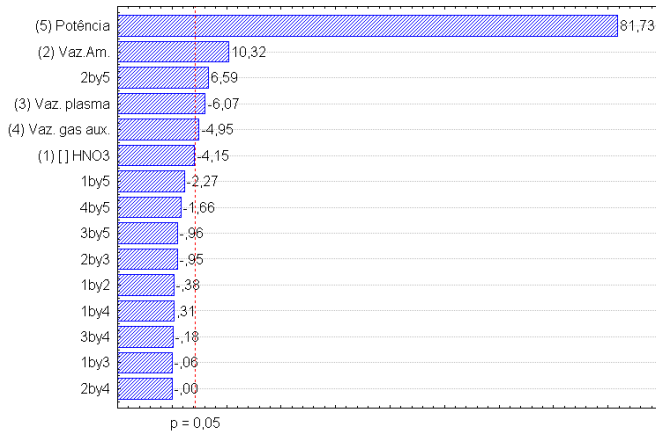


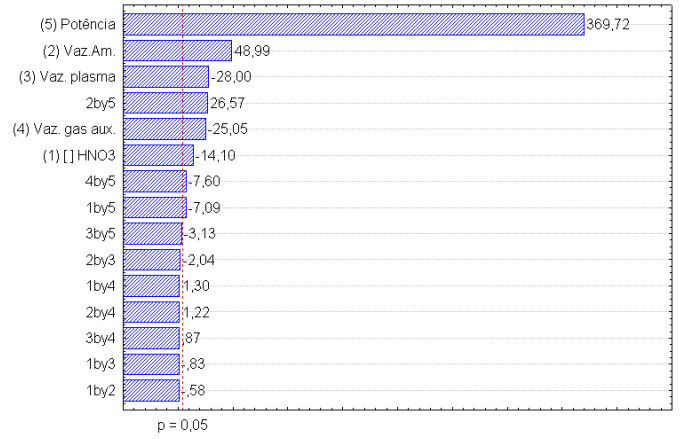
Figura 14. Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^5$  – resultados individuais.

**Cd 226,502 nm**



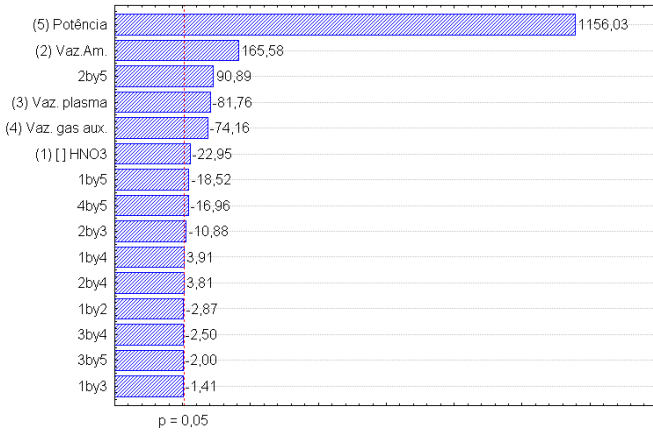
Efeito estimado (Valor absoluto)

**Co 237,862 nm**



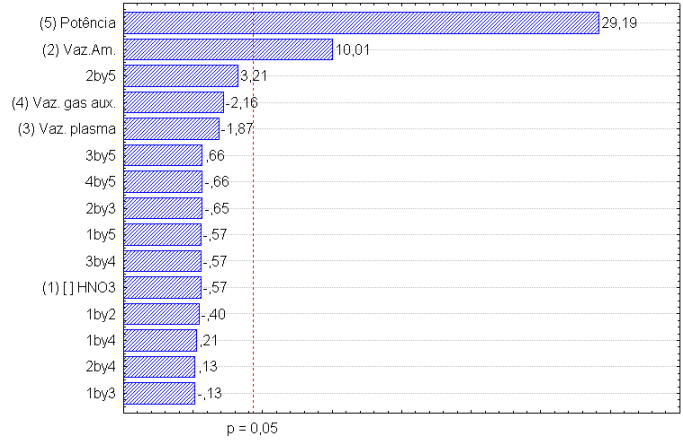
Efeito estimado (Valor absoluto)

**Cr 283,563 nm**



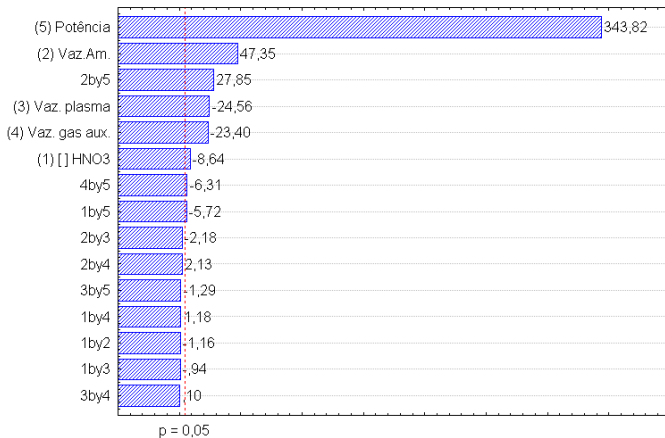
Efeito estimado (Valor absoluto)

**Cu 324,754 nm**



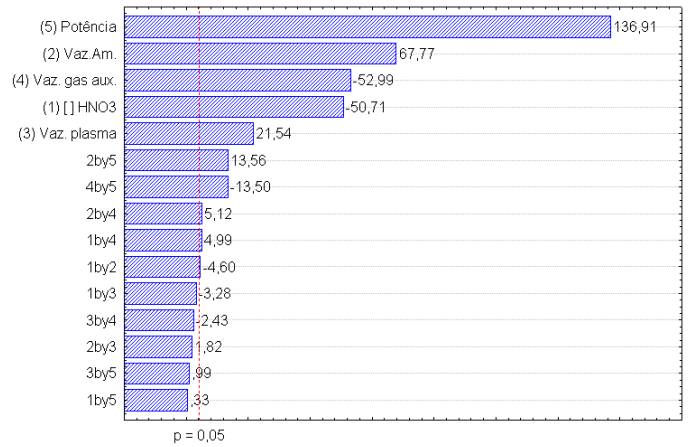
Efeito estimado (Valor absoluto)

**Fe 238,204 nm**



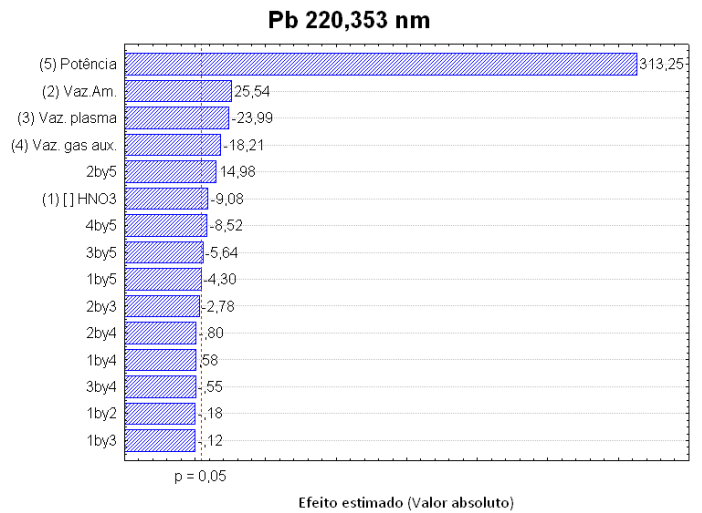
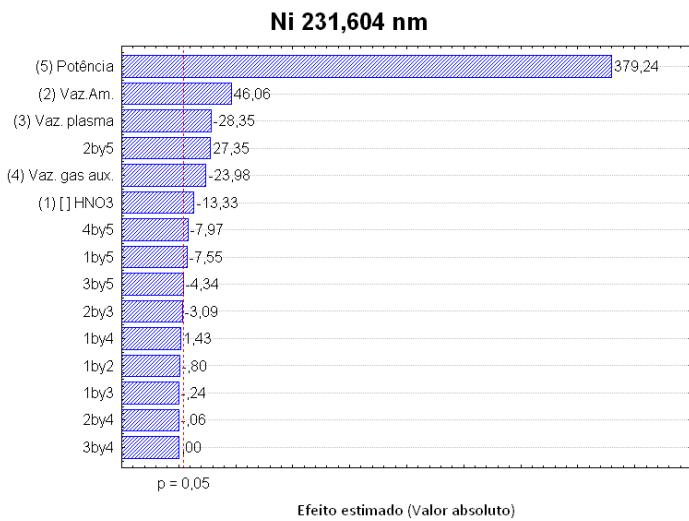
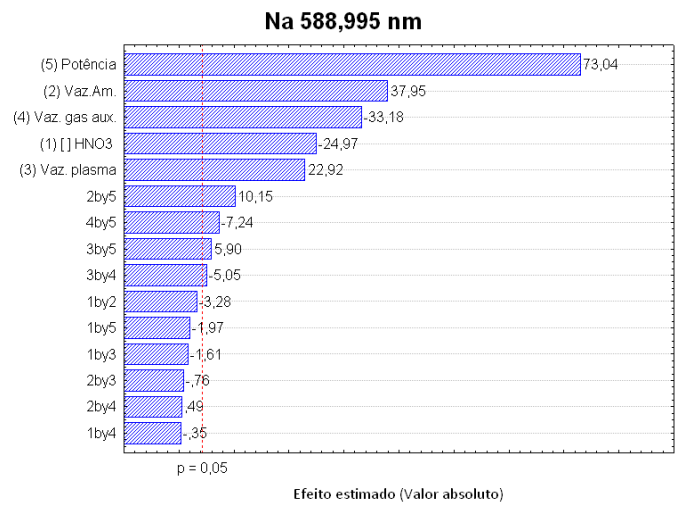
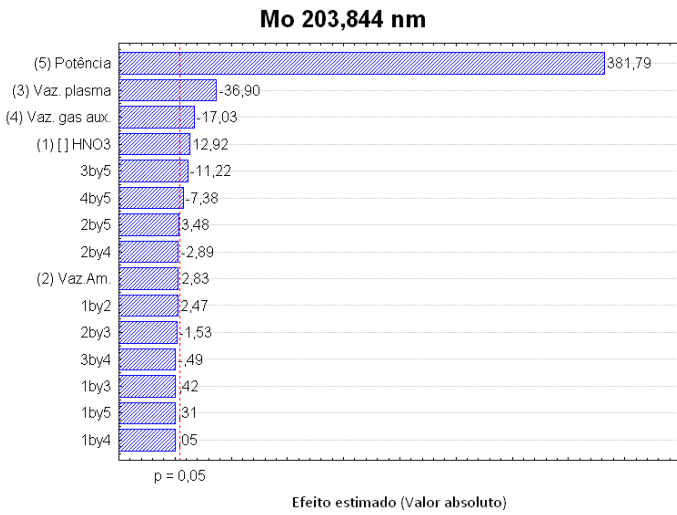
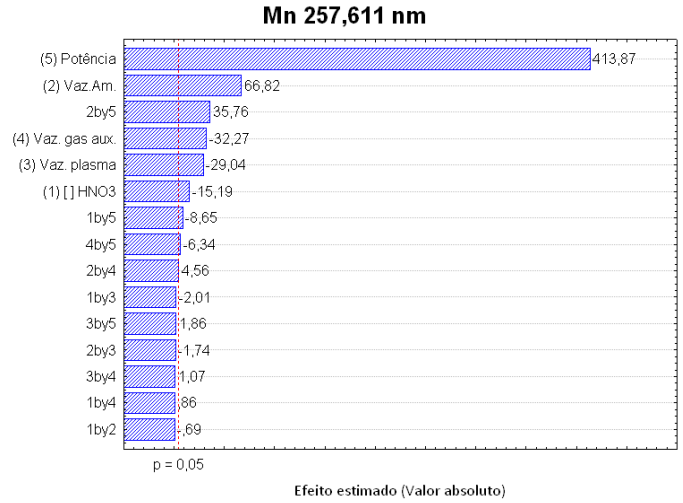
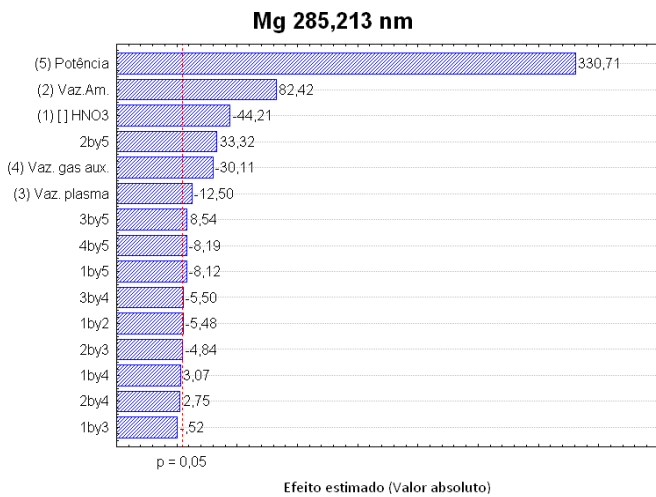
Efeito estimado (Valor absoluto)

**K 766,491 nm**

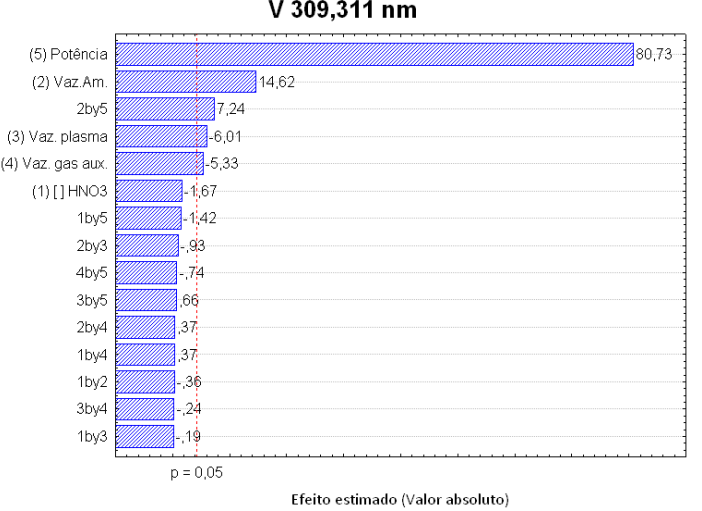
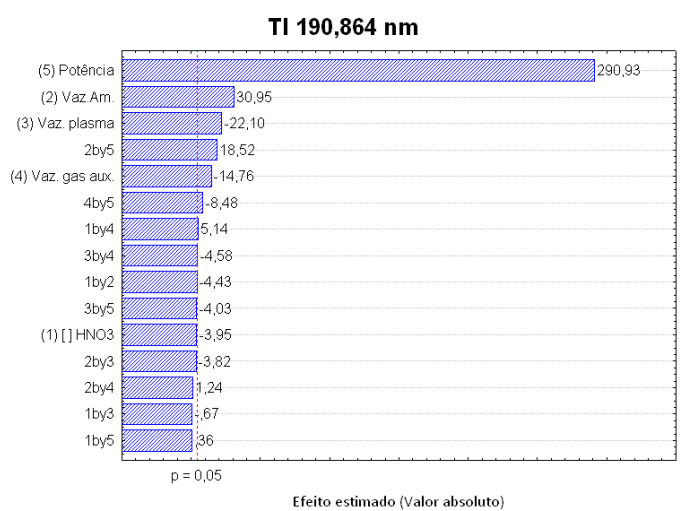
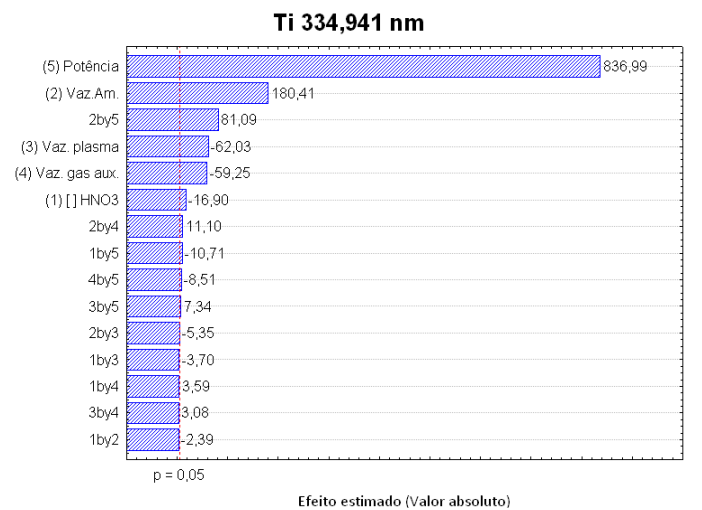
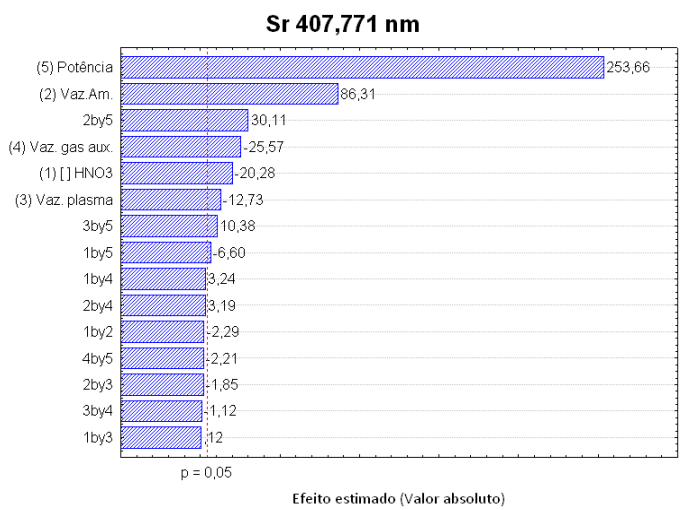
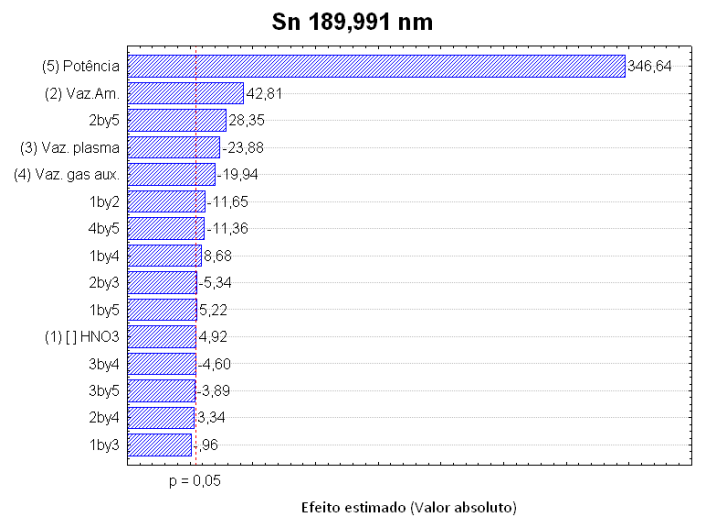
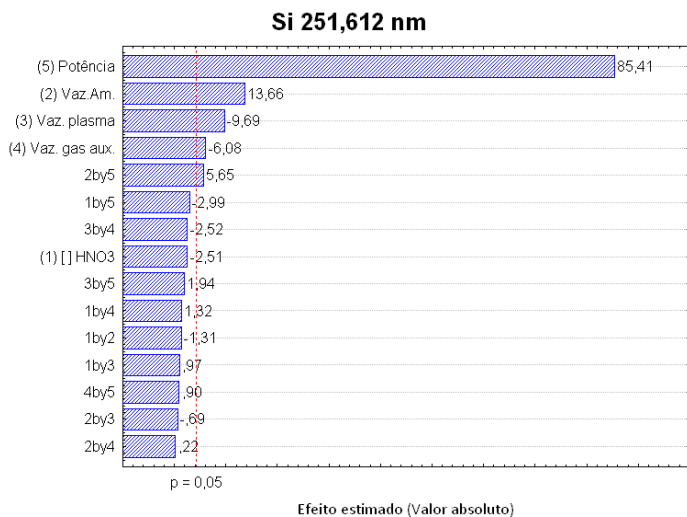


Efeito estimado (Valor absoluto)

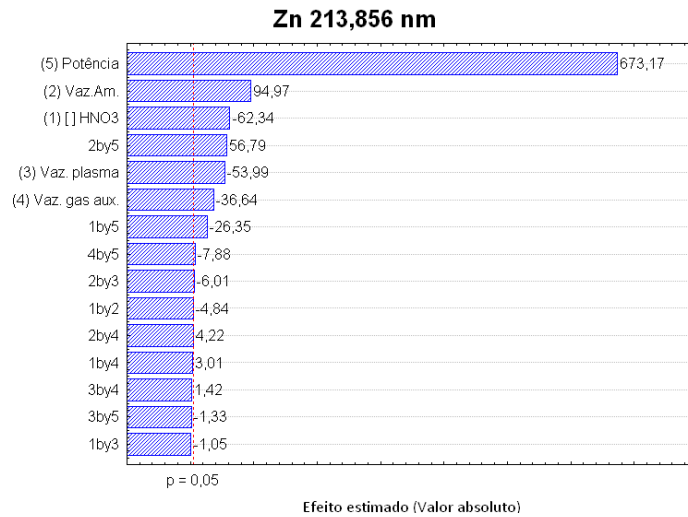
**Figura 14.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^5$  – resultados individuais. Continuação.



**Figura 14.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^5$  – resultados individuais. Continuação.



**Figura 14.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^5$  – resultados individuais. Continuação.



**Figura 14.** Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial  $2^5$  – resultados individuais. Continuação.

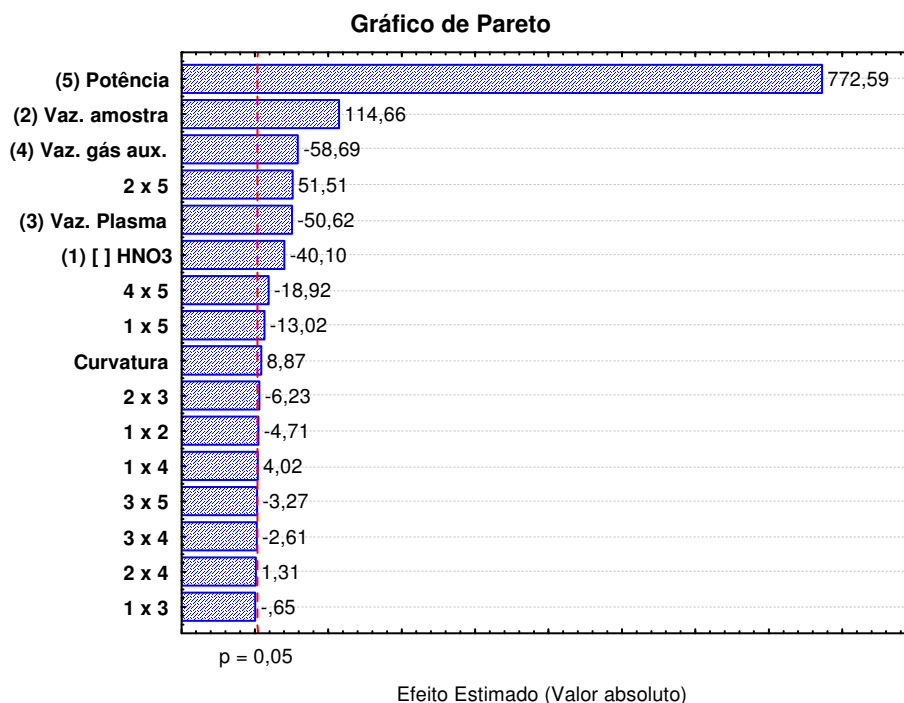
Após a análise do comportamento individual dos elementos foi feita a análise dos resultados usando a resposta global. A matriz experimental e os resultados para esta avaliação estão apresentados na Tabela 18.

**Tabela 59.** Matriz e resultados do planejamento fatorial  $2^5$  usando resposta global.

Ensaio	Potência (W)	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do fluxo da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	Conc. HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Resposta global
1	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	19,71
2	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	19,26
3	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	21,85
4	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	21,03
5	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	19,07
6	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	18,20
7	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	20,55
8	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	19,96
9	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	19,18
10	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	18,56
11	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	20,69
12	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	20,10
13	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	18,08
14	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	17,48
15	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	19,26
16	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	18,48
17	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	38,81
18	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	37,40
19	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	42,70
20	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	41,25
21	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	37,56
22	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	36,17
23	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	41,37
24	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	39,70
25	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	36,30
26	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	35,45
27	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	41,14
28	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	39,59
29	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)	35,06
30	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)	34,30
31	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)	39,61
32	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)	38,28
33 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)	29,39
34 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)	29,28
35 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)	29,26

PC – Ponto Central

Os dados também foram tratados no programa Statistica 6.0, onde foi gerado o gráfico de Pareto, apresentado na Figura 15.



**Figura 15.** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial  $2^5$  usando resposta global.

Comparando os gráficos de Pareto da Figura 14 com o gráfico da Figura 15 é possível perceber novamente que ambos demonstram a mesma tendência e evidenciam as mesmas características experimentais. Dessa forma, as conclusões para o planejamento fatorial  $2^5$  também foram feitas baseadas tanto nos resultados individuais quanto no resultado global.

Nos gráficos de Pareto (Figuras 14 e 15) é possível perceber que a potência é o fator mais significativo, apresentando valor positivo, assim como no planejamento  $2^4$  e a vazão da amostra é o segundo fator mais significativo, também com valor positivo. Apenas a linha 422,673 nm do cálcio apresentou como segundo fator mais significativo a concentração de ácido nítrico e a vazão da amostra apresentou-se como terceiro fator, entretanto os sinais apresentados (+ para vazão da amostra e – para concentração de ácido nítrico) permaneceram para todos os elementos. De fato, esse fator (vazão da amostra) controla a massa de analito que entra na câmara de nebulização, e quanto mais amostra se chega à câmara por unidade de tempo maior é a quantidade de átomos que chegará ao plasma, resultando em maiores quantidades de átomos ou íons ionizados, aumentando a

emissão de radiação. As vazões relacionadas com o argônio (vazão do gás auxiliar e vazão do argônio do plasma) e a concentração de HNO<sub>3</sub> na solução foram significativas, porém com valores negativos e em proporções menores.

A avaliação do modelo foi feita pela ANOVA, tanto para a análise individual quanto global, e este modelo linear utilizado não apresentou falta de ajuste. A avaliação do modelo foi feita também pela correlação entre os valores preditos e os valores observados, demonstrando uma boa correlação entre eles.

#### 4.3.3 Otimização usando planejamento Box-Behnken

Após a avaliação preliminar realizada com os planejamentos fatoriais (2<sup>4</sup> e 2<sup>5</sup>), obtendo informações de quais variáveis e interações apresentaram maiores efeitos na resposta do sistema, optou-se por fazer um planejamento usando metodologia de superfície de resposta. Então foi escolhido o planejamento Box-Behnken para estudar 3 fatores. Os fatores e os níveis experimentais estabelecidos para os mesmos estão apresentados na Tabela 19. Outros fatores, de menor influência, foram fixados em condições previamente utilizadas com base em seus comportamentos nos planejamentos iniciais, como é o caso da vazão do gás auxiliar, que apresentou efeito pouco significativo, por isso foi fixado em 0,70 mL min<sup>-1</sup>. A concentração do ácido na solução foi fixada em 0,32 mol L<sup>-1</sup> (2,0 % v/v) em virtude desse fator apresentar pouca significância no planejamento fatorial e ainda apresentar efeito negativo. Esses valores foram definidos também levando em consideração outros trabalhos reportados na literatura [75, 134]. A vazão da amostra, apesar de apresentar efeito positivo, foi fixada em 1,7 mL min<sup>-1</sup>, visto que esse valor já estava sendo utilizado em rotina e consumia menos solução.

**Tabela 60.** Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento Box-Behnken.

Fatores	(-1)	Ponto Central (0)	(+1)
Potência (W)	1250	1325	1400
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	11,0	12,0	13,0
Vazão do fluxo de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,50	0,65	0,80

A matriz experimental e os resultados estão apresentados na Tabela 20, onde estão relacionados todos os ensaios realizados. Os experimentos também foram realizados de forma aleatória. Para este planejamento além da resposta global foi



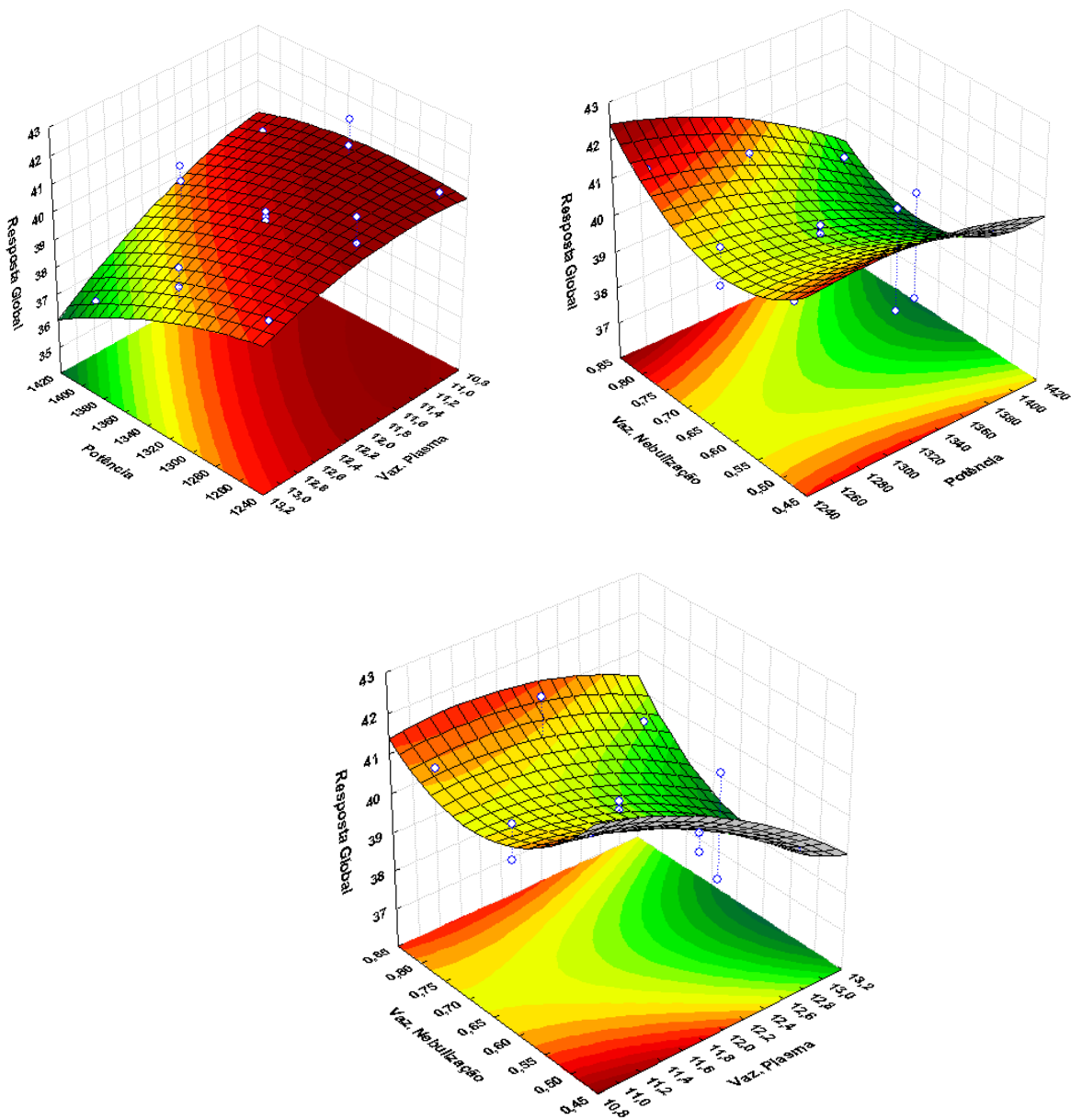
utilizado também a razão dos sinais de emissão do Mg 280,271 nm / Mg 285,213 nm como resposta para encontrar a condição de maior robustez do instrumento.

**Tabela 61.** *Matriz Box-Behnken para três variáveis.*

Ensaio	Potência (W)	Vazão do Plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	Resposta Global	Mg 280 nm / Mg 285 nm
1	1250 (-)	11,0 (-)	0,65 (0)	40,70	12,0
2	1400 (+)	11,0 (-)	0,65 (0)	39,81	13,0
3	1250 (-)	13,0 (+)	0,65 (0)	39,65	13,4
4	1400 (+)	13,0 (+)	0,65 (0)	36,83	13,6
5	1250 (-)	12,0 (0)	0,50 (-)	40,58	6,9
6	1400 (+)	12,0 (0)	0,50 (-)	40,11	7,6
7	1250 (-)	12,0 (0)	0,80 (+)	41,50	9,9
8	1400 (+)	12,0 (0)	0,80 (+)	39,58	11,8
9	1325 (0)	11,0 (-)	0,50 (-)	41,79	7,4
10	1325 (0)	13,0 (+)	0,50 (-)	39,10	7,0
11	1325 (0)	11,0 (-)	0,80 (+)	40,81	11,6
12	1325 (0)	13,0 (+)	0,80 (+)	39,76	10,4
13 (PC)	1325 (0)	12,0 (0)	0,65 (0)	39,87	12,3
14 (PC)	1325 (0)	12,0 (0)	0,65 (0)	39,73	12,9
15 (PC)	1325 (0)	12,0 (0)	0,65 (0)	40,08	11,6

PC – Ponto Central

Os dados foram tratados no programa *Statística* e geraram as superfícies de resposta, apresentadas na Figura 16. Primeiro foram avaliadas as superfícies utilizando resposta global como resposta.



**Figura 16.** Superfícies de resposta para o planejamento Box-Behnken usando resposta global.

Analisando visualmente as superfícies da Figura 16 foi possível perceber que existe uma região de máximo quando se tem menores vazões, tanto do argônio do plasma quanto da vazão de nebulização, representados pela região de cor vermelha intensa nas superfícies. Entretanto, uma região de máximo também aparece para maiores vazões de nebulização, e isso pode ser estudado com mais detalhes em trabalhos posteriores, o que pode proporcionar uma nova possibilidade de combinações de fatores. Já para a potência um sinal de máximo foi obtido em valores entre 1200 e 1300 W. Essas observações foram confirmadas quando se obtiveram os valores críticos, que representam pontos ótimos, gerados pelo programa, apresentados na Tabela 21.

Como se tem três variáveis e uma das dimensões foi reservada para a resposta, pode-se visualizar apenas a relação de dois fatores. As três superfícies mostradas foram obtidas mantendo-se uma das variáveis fixa em seu nível central. Vale a pena salientar que a verdadeira superfície de resposta é uma composição dessas três superfícies.

**Tabela 62.** Valores críticos obtidos para o planejamento Box-Behnken usando resposta global.

Fator	(-)	(+)	Valor crítico
Potência (W)	1250	1400	1276
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	11,0	13,0	11,1
Vazão de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,50	0,80	0,66

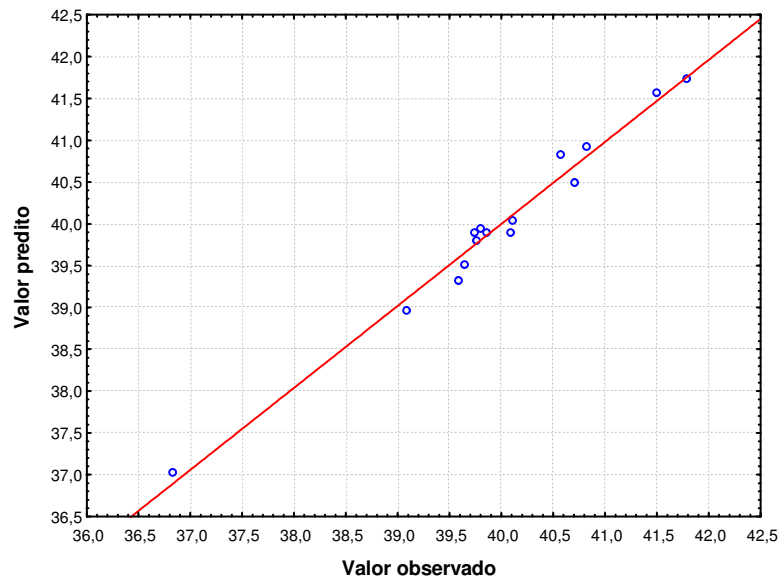
A avaliação do modelo foi feita pela ANOVA, apresentada na Tabela 22, na qual a falta de ajuste não é significativa, com valor de p (0,2500) superior a 0,05. Assim o modelo quadrático está bem ajustado aos dados obtidos pela aplicação do planejamento Box-Behnken. Os termos significativos estão em vermelho na Tabela 22.

**Tabela 63.** Análise de variância para o modelo quadrático usando resposta global.

	SQ	gl	MQ	F	Valor p
(1) Pot L + Q	4,9463	2	2,4732	80,627	0,0122
(2) Vaz. Plasma L + Q	8,0326	2	4,0163	130,94	0,0075
(3) Vaz. Nebulização L+ Q	2,5569	2	1,2785	41,678	0,0234
1 x 2	0,9348	1	0,9348	30,475	0,0313
1 x 3	0,5259	1	0,5259	17,144	0,0537
2 x 3	0,6701	1	0,6701	21,846	0,0429
Falta de ajuste	0,2902	3	0,0967	3,1540	0,2500
Erro puro	0,0613	2	0,0307		
SQ total	18,287	14			

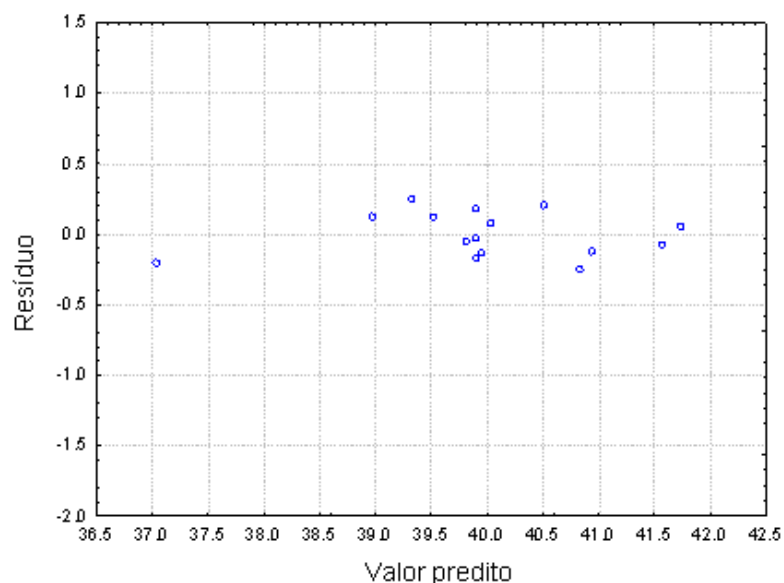
SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade.

A avaliação do modelo também foi feita pela análise do gráfico de valores preditos versus valores observados, apresentado na Figura 17. A boa correlação entre eles confirma mais uma vez que o modelo quadrático está bem ajustado aos dados experimentais obtidos no planejamento.



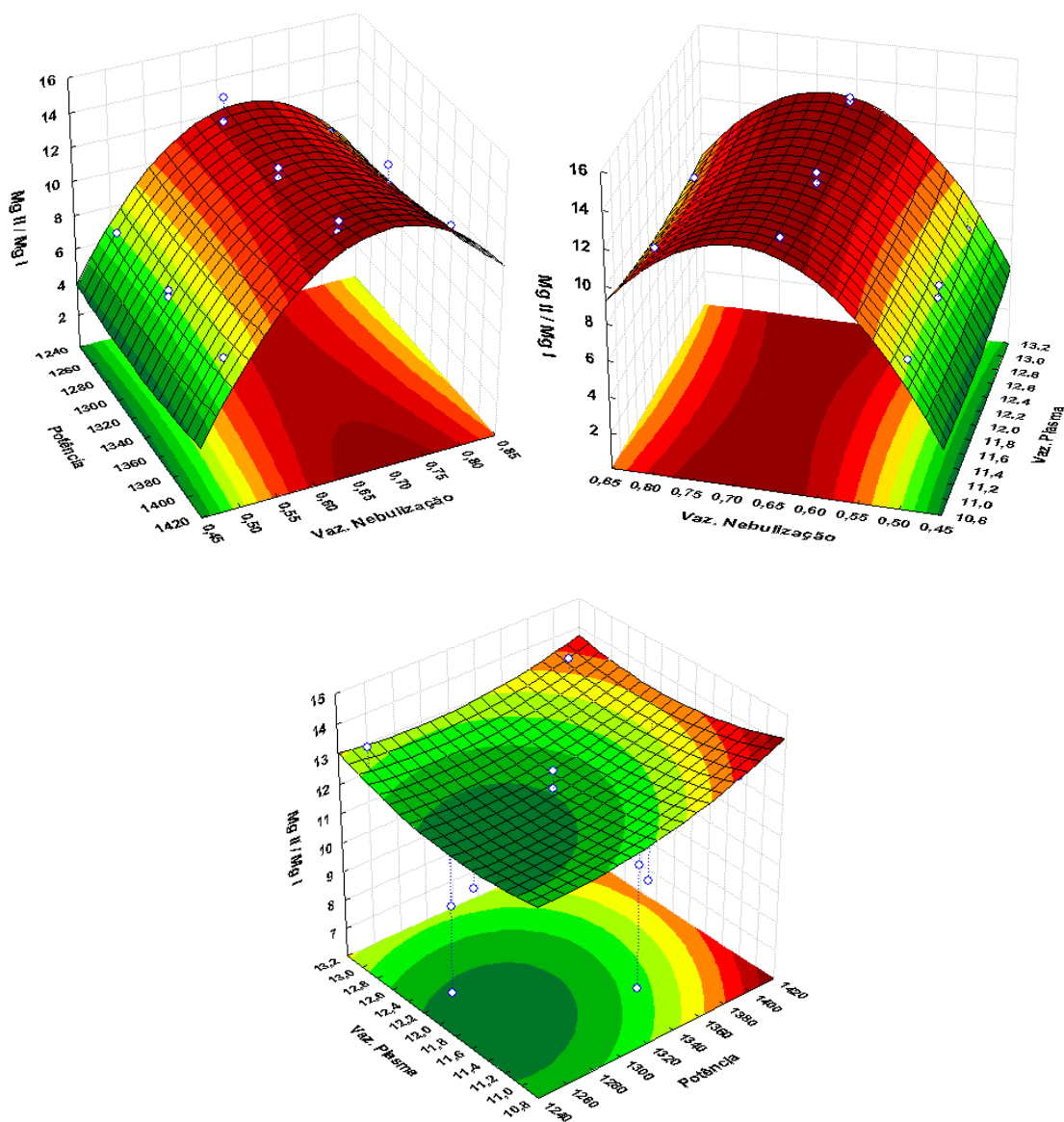
**Figura 17.** Valor predito x Valor observado para o modelo quadrático usando resposta global.

A avaliação feita através dos valores preditos versus resíduos para o modelo quadrático ajustado à resposta global mostrou uma tendência para a distribuição normal, onde os valores dos resíduos variaram em torno do zero indicando novamente que o modelo está bem ajustado, como pode ser visualizado na Figura 18. O exame dos resíduos é muito importante para que se possa avaliar a qualidade do modelo empregado na descrição dos dados. Se um modelo deixar resíduos muito grandes ou tendenciosos ele é inadequado para fazer inferências precisas sobre o comportamento destes dados no campo experimental em questão.



**Figura 18.** Valor predito x Resíduos para o modelo quadrático usando resposta global.

Os resultados do planejamento Box-Behnken foi analisado utilizando também a robustez do plasma como resposta, representada pela razão dos sinais de emissão do Mg 280 nm / Mg 285 nm. Esse tipo de resposta considera também o sinal obtido para o *background*. Após o tratamento estatístico obtiveram-se as superfícies apresentadas na Figura 19.



**Figura 19.** Superfícies de resposta para o planejamento Box Behnken usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.

As superfícies apresentaram um perfil diferente da obtida na análise usando a resposta global justamente pelo efeito de considerar não somente o sinal de emissão do analito como também o *background*. Usando esse tipo de resposta foi possível observar que a região de máximo sinal está dentro do domínio experimental estudado, em conformidade com os pontos críticos gerados na

avaliação usando a resposta global. Os valores críticos, para a resposta usando Mg 280 nm / Mg 285 nm, estão apresentados na Tabela 23.

**Tabela 64.** Valores críticos obtidos para o planejamento Box-Behnken usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.

Fator	(-)	(+)	Valor crítico
Potência (W)	1250	1400	1260
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	11,0	13,0	11,8
Vazão de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,50	0,80	0,68

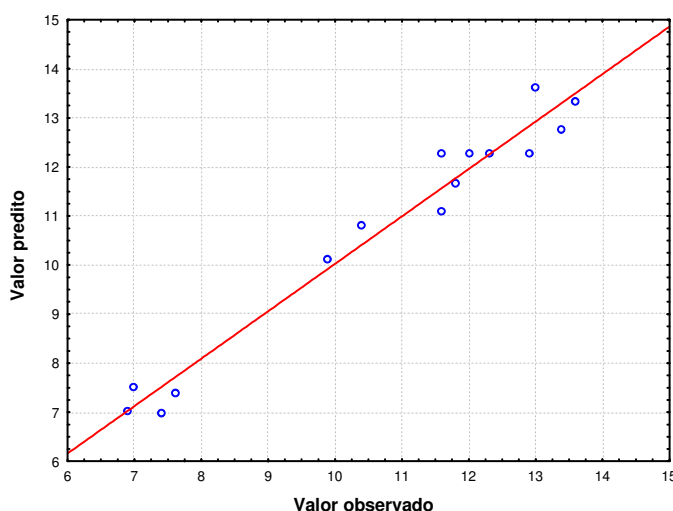
A avaliação do modelo foi feita pela ANOVA, apresentada na Tabela 24, na qual a falta de ajuste não é significativa, com valor de p (0,4268) superior a 0,05. Os termos significativos estão apresentados em vermelho na Tabela 24.

**Tabela 65.** Análise de variância para o modelo quadrático usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.

	SQ	gl	MQ	F	Valor p
(1) Pot L + Q	2,2360	2	1,1180	2,6410	0,2747
(2) Vaz. Plasma L + Q	0,5864	2	0,2932	0,6926	0,5908
<b>(3) Vaz. Nebulização L+ Q</b>	<b>74,131</b>	<b>2</b>	<b>37,065</b>	<b>87,5563</b>	<b>0,0113</b>
1 x 2	0,1600	1	0,1600	0,3779	0,6013
1 x 3	0,3600	1	0,3600	0,8504	0,4538
2 x 3	0,1600	1	0,1600	0,3779	0,6013
Falta de ajuste	1,8850	3	0,6283	1,4842	0,4268
Erro puro	0,8467	2	0,4233		
SQ total	82,216	14			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade.

A análise da correlação entre os valores preditos e os valores observados foi feita e a Figura 20 apresenta o gráfico obtido.



**Figura 20.** Valor predito x Valor observado para o modelo quadrático usando Mg 280 nm / Mg 285 nm.

Assim, considerando que uma condição mais robusta do instrumento é encontrada utilizando os resultados obtidos pela razão Mg 280 nm / Mg 285 nm, estes foram utilizados como referência. Por limitações instrumentais, foi feita uma aproximação mínima desses valores. A Tabela 25 apresenta os valores que foram otimizados (críticos), tanto pela resposta global como pela razão Mg 280 nm / Mg 285 nm e os valores utilizados nos próximos experimentos.

**Tabela 66.** *Condições otimizadas com o planejamento Box-Behnken.*

<b>Fator</b>	<b>(-)</b>	<b>(+)</b>	<b>Valor crítico Resposta global</b>	<b>Valor crítico Mg 280 nm / Mg 285 nm</b>	<b>Valor usado</b>
Potência (W)	1250	1400	1276	1260	1250
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	11,0	13,0	11,1	11,8	12,0
Vazão de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,50	0,80	0,66	0,68	0,70

Definitivamente, pôde-se ter a confiança de que os valores ótimos calculados nessa etapa foram válidos, pois os mesmos foram obtidos de modelos matemáticos bem ajustados.

#### **4.3.4 Otimização do tempo de preflush**

Outro fator estudado no desenvolvimento do trabalho foi o tempo de preflush, que é o tempo compreendido entre o início da sucção da amostra, com a introdução do capilar de sucção do amostrador automático, até a chegada e estabilização da amostra no plasma [135]. Esse parâmetro é dividido em dois tipos, um momento de fast step, com maior vazão da bomba peristáltica do equipamento (2,70 mL min<sup>-1</sup>), e outro momento de step normal, com menor vazão da bomba (1,40 mL min<sup>-1</sup>). O fast step é usado somente para preencher o espaço do capilar por onde a amostra percorre e o step normal é usado para a introdução da amostra no nebulizador. O tempo atual de preflush utilizado em rotina era de 100 s e foi realizado um estudo variando este tempo de 45 s a 100 s, usando uma combinação entre tempo rápido (fast step) e tempo total. Os tempos que foram estudados estão apresentados na Tabela 26. Foi utilizado solução de 1,0 µg L<sup>-1</sup> de solução multielementar para comparação dos resultados. Os dados também foram avaliados

pela robustez, utilizando a razão dos sinais de emissão do Mg (Mg 280 nm / Mg 285 nm).

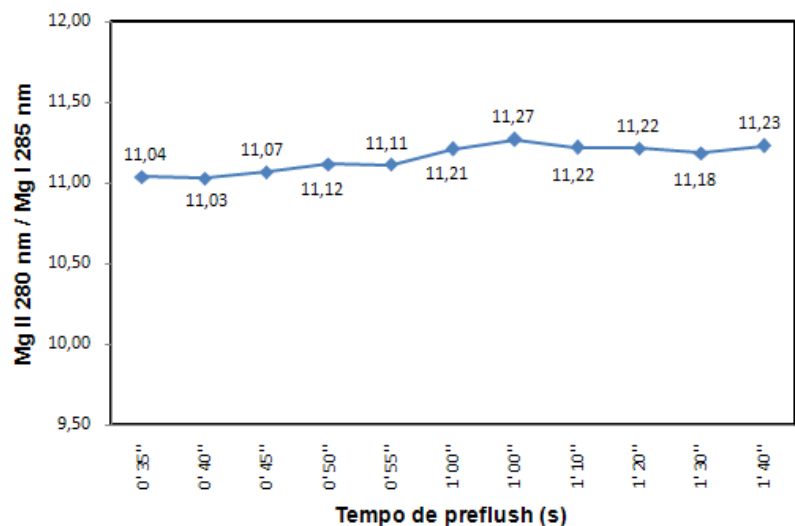
**Tabela 67.** *Combinações para otimização do tempo de preflush.*

Ensaio	Fast (s)	Fast Step	Total (s)	Normal Step	Mg 280 nm / Mg 285 nm
1	15	4	35	2	11,04
2	20	4	40	2	11,03
3	20	4	45	2	11,07
4	30	4	50	2	11,12
5	35	4	55	2	11,11
6	40	4	60	2	11,21
7	45	4	60	2	11,27
8	45	4	70	2	11,22
9	45	4	80	2	11,22
10	45	4	90	2	11,18
Rotina	45	4	100	2	11,23

Fast Step 4 = 2,70 mL min<sup>-1</sup>; Normal Step 2 = 1,40 mL min<sup>-1</sup>.

Observou-se no experimento que em menores tempos de preflush total (de 35 a 55 s) a primeira leitura da amostra apresentava resultados inferiores às demais obtidas na triplicata. Isso ocorreu provavelmente em função do baixo tempo de preflush, não sendo suficiente para a chegada e estabilização da amostra no plasma e, conseqüentemente, gerando menores valores na primeira leitura. No tempo de 60 s de preflush, obteve-se um tempo suficiente para garantir a chegada e estabilização da amostra no plasma. Entretanto, para garantir uma maior precisão nos resultados foi estabelecido o valor total de preflush de 70 s, sendo 45 s no modo fast step 4 mais 25 s no modo normal step 2, correspondendo ao tempo total de 70 s. A avaliação feita através da robustez demonstrou o mesmo comportamento apresentado na precisão das replicatas, como pode ser visualizada através da Figura 21.





**Figura 21.** Otimização do tempo de preflush usando Mg II 280 nm / Mg I 285 nm como resposta.

Esse fator apresenta grande importância para essa otimização, pois está relacionado diretamente com o tempo de análise, e isto se torna ainda mais expressivo quando se trata de análises de rotina em ICP OES, onde o consumo de argônio é alto e muito mais caro comparado às técnicas que usam chama com acetileno ou óxido nitroso, por exemplo.

Esse estudo proporcionou uma redução de 30 s no tempo total de análise, pois antes era usado 100 s de preflush e agora está sendo usado 70 s, representando uma redução em torno de 8 % no consumo de gás argônio, o que já representa uma economia considerável, levando em consideração a quantidade de amostras analisadas diariamente.

#### 4.3.5 Otimização da estratégia de medição

Este fator indica o intervalo de tempo de ativação do detector, que pode ser entendido como o procedimento de “piscadela” do detector [135]. O tempo desse fator utilizado em rotina era de 76 s por replicata, e como cada amostra é lida em triplicata, isso totalizava 228 s (3'48”) por análise. Para avaliar melhor esse parâmetro, um estudo foi feito para otimizar o tempo estabelecido nas diferentes fases inseridas na estratégia usando  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de solução multielementar. As fases estudadas nas diferentes estratégias estão apresentadas na Tabela 27. Para esse estudo utilizou-se também a avaliação através da robustez (Mg 280 nm / Mg 285 nm).

**Tabela 68.** Diferentes fases estudadas para a estratégia de medição.

Ensaio	Fase 1 (s)	Fase 2 (s)	Fase 3 (s)	Fase 4 (s)	Fase 5 (s)	Tempo (s)	Mg 280 nm / Mg 285 nm
1	0,50	0,50	0,50	1,00	10,00	14	11,02
2	1,00	1,00	1,00	2,00	20,00	26	11,14
3	1,50	1,50	1,50	3,00	30,00	39	11,03
4	2,00	2,00	2,00	4,00	40,00	51	11,10
5	2,50	2,50	2,50	5,00	50,00	64	11,12
Rotina	3,00	3,00	3,00	6,00	60,00	76	11,14

Apesar de todos os ensaios apresentarem uma ótima condição de robustez, o estudo mostrou que na estratégia usada nos ensaios 1 e 2 ocorreu baixa repetibilidade nos resultados das replicatas, com desvio padrão relativo acima de 10 %, sendo necessário um maior tempo para minimizar tal situação. Já no tempo estabelecido a partir do ensaio 3 ocorreu maior concordância entre as leituras, com valores de desvio padrão relativo menores que 5 %, ficando a estratégia do ensaio 3 estabelecida como ideal. Assim, o tempo que antes era de 76 s passou a ser de aproximadamente 39 s, uma redução de 37 s por replicata, e como para cada análise são feitas três replicatas, isso gerou uma redução de 111 s (1'51") por análise, situação que representa uma redução ainda maior no consumo do gás argônio.

Para avaliação tanto do tempo de preflush como da estratégia de medição foi realizada a análise de uma batelada de amostras de rotina (1 branco + 7 amostras + 1 amostra com adição de quantidade conhecida dos analitos - *spike*) usando a nova estratégia otimizada e a estratégia convencional. Esses resultados foram confrontados, através do teste *t* de Student no nível de confiança de 95 %, e foi observado que apenas para os elementos Na, K, Ca e Si houve diferença significativa entre os resultados. Entretanto, considerando a quantidade de elementos analisados e sendo duas linhas analíticas para a maioria dos elementos, essa diferença é considerada aceitável, visto que os elementos que sofreram maior diferença nos resultados são elementos que estão presentes em quantidades na ordem de mg L<sup>-1</sup> e possuem altos limites tolerados pelos órgãos de legislação ambiental.

#### 4.3.6 Condições otimizadas no novo método e comparação com as condições anteriores

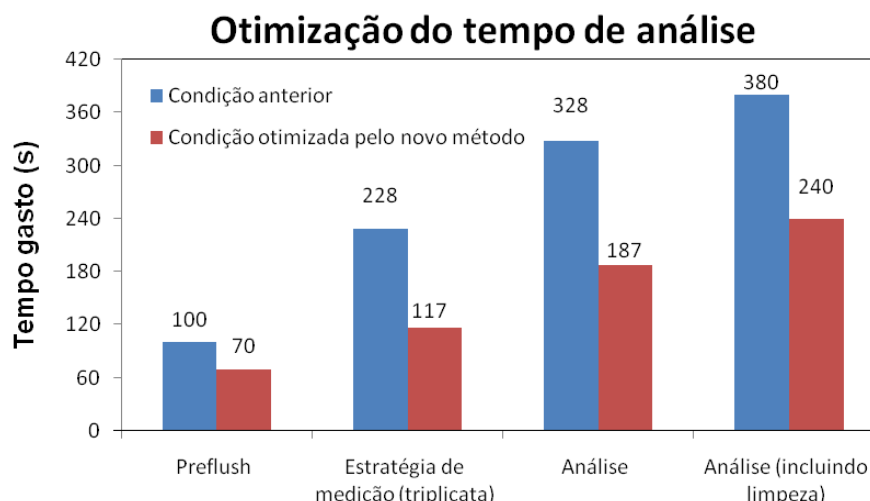
As novas condições de operação do ICP OES otimizadas no decorrer do trabalho estão apresentadas na Tabela 28. Na mesma tabela essas condições podem ser comparadas com as condições anteriores ao trabalho.

**Tabela 69.** Condições de operação do ICP OES otimizadas e comparação com as condições anteriores.

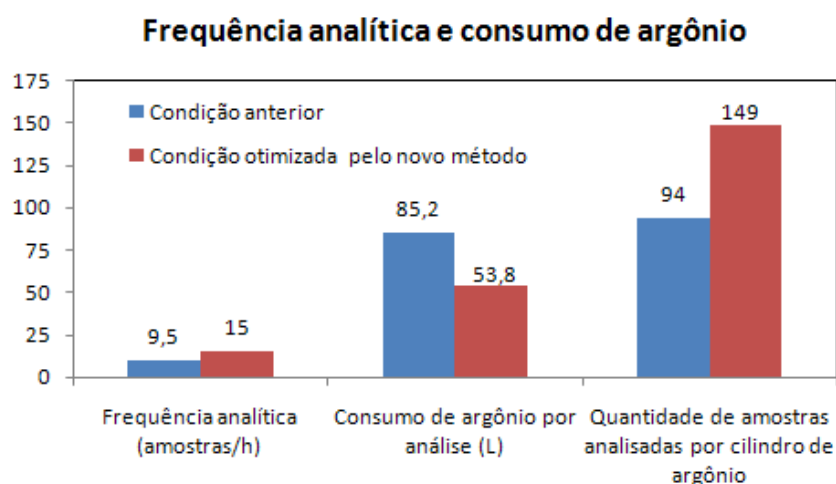
Parâmetros	Condição de operação do ICP OES	
	Anterior	Proposto
Potência de RF (W)	1200	1250
Vista		Axial
Gerador de RF (MHz)		27
Nebulizador		Fluxo cruzado
Vazão de argônio do plasma (L min <sup>-1</sup> )	12 - 14	12
Vazão de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70	0,70
Vazão de argônio auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,90	0,70
Vazão de amostragem (mL min <sup>-1</sup> )	1,40	1,40
Tempo de preflush (s)	100	70
Estratégia de medição (s)	76	38
Tempo total por análise (s)	380	240
Frequência analítica (h <sup>-1</sup> )	9 - 10	15
Concentração de HNO <sub>3</sub> na calibração (%)	5,0	2,0

#### 4.3.7 Avaliação geral da economia e ganhos gerados pelo novo método

Os dados relacionados ao método desenvolvido foram avaliados na forma de gráficos e comparados com o método anterior utilizado em rotina. Essas informações estão apresentados nas Figuras 22 e 23.



**Figura 22.** Resultados comparativos para o tempo total de an\u00e1lise.



**Figura 23.** Resultados comparativos para a frequ\u00eancia anal\u00edtica e consumo de arg\u00f4nio.

Analisando os dados atrav\u00e9s dos gr\u00e1ficos, pode-se considerar uma redu\u00e7\u00e3o do tempo total por an\u00e1lise de 2 min e 20 s. O que antes se gastava 6 min e 20 s passou a gastar 4 min, representando uma redu\u00e7\u00e3o em torno de 35 %. Essa redu\u00e7\u00e3o no tempo de an\u00e1lise proporcionou um aumento na frequ\u00eancia anal\u00edtica em torno de 50 %. A frequ\u00eancia antes era de 9 a 10 amostras analisadas por hora e a nova estrat\u00e9gia proporcionou a an\u00e1lise de 15 amostras por hora. Em rela\u00e7\u00e3o ao consumo do g\u00e1s arg\u00f4nio houve uma redu\u00e7\u00e3o muito significativa, visto que houve uma redu\u00e7\u00e3o no tempo de an\u00e1lise e isso faz com que se gaste menos g\u00e1s para se analisar uma amostra. No procedimento em rotina se gastava 85,2 L de arg\u00f4nio para se fazer uma an\u00e1lise e o novo m\u00e9todo proporcionou uma an\u00e1lise gastando 53,8 L, uma redu\u00e7\u00e3o de 36 % no consumo de arg\u00f4nio por an\u00e1lise, o que representa uma grande economia quando considerado o quantitativo de amostras analisadas na rotina da empresa. Considerando o montante de amostras analisadas em um

período de um ano, por exemplo, essa redução se torna ainda mais expressiva. Usando dados relacionados ao consumo de argônio no ano de 2009, foram gastos na faixa de 850 m<sup>3</sup> de argônio, para analisar aproximadamente 10.000 amostras, incluindo diluição, calibração e validação. Considerando a mesma quantidade de amostra para 2010 a aplicação da nova metodologia consumiria em torno de 530 m<sup>3</sup> de argônio, gerando uma economia de aproximadamente 320 m<sup>3</sup> de argônio.

Outras características de melhoria do método são reais, como a redução do custo associado a outros acessórios do ICP OES (tubos de silicone, tubos de PTFE (Politetrafluoretileno), consumo de oxiclear, etc.), aumento da vida útil da tocha, redução no consumo de reagentes padrões, redução no consumo de ácido nítrico, redução no consumo de energia elétrica, maior capacidade de análise de amostras do laboratório, maior rapidez nas análises, entrega mais rápida dos resultados às empresas, maior satisfação dos clientes, conquista de novos contratos de mercado, e conseqüentemente, geração de emprego, etc. Essas características são importantes porque assinala o comprometimento do grupo de pesquisa em contribuir para o desenvolvimento sustentável do país.

#### 4.3.8 Características analíticas do método.

Conforme os parâmetros operacionais para ICP OES foram obtidas as seguintes características analíticas para o método proposto: razão entre a intensidade do sinal líquido e do sinal de fundo (SBR), a concentração equivalente a radiação de fundo (BEC), os limites de detecção (LD), os limites de quantificação (LQ), calculados de acordo com as equações abaixo.

$$BEC = I_{branco} / m \quad \text{Equação (16)}$$

A equação (16) também pode ser escrita como

$$BEC = C_{analito} / SBR \quad \text{Equação (17)}$$

Em que:

$m$  - coeficiente angular da curva analítica;

$I_{branco}$  – intensidade do branco;

$C_{analito}$  – concentração do analito; e

$SBR$  – razão sinal analito / sinal de fundo.

Assim,

$$SBR = \frac{(I_{analítico} - I_{branco})}{I_{branco}} \quad \text{Equação (18)}$$

Onde:

$I_{analítico}$  – intensidade do sinal analítico;

$I_{branco}$  – intensidade do sinal do branco.

Uma das formas de apresentar os limites de detecção e quantificação é através do cálculo usando as seguintes equações:

$$LD = 3xRSDxBEC \quad \text{Equação (19)}$$

$$LQ = 10xRSDxBEC \quad \text{Equação (20)}$$

Onde,

RSD = Desvio padrão relativo do branco (n=7).

O limite de detecção e de quantificação também foi obtido através do cálculo realizado segundo normas do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia [136] (orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos). O cálculo dos limites foi realizado conforme as equações abaixo.

$$LD = X + t.s \quad \text{Equação (21)}$$

$$LQ = X + 5s \text{ ou } LQ = X + 6s \text{ ou } LQ = X + 10s \quad \text{Equação (22)}$$

Onde:

X = média dos valores dos brancos da amostra; t é a abcissa da distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e s = desvio padrão dos brancos da amostra.

O BEC, LD e LQ para este trabalho estão apresentados na Tabela 29. Todos os limites obtidos estão apresentados na tabela, entretanto os limites usando as normas do INMETRO serão utilizados como parâmetro de avaliação em rotina. Esses limites estão apresentados e comparados aos limites permitidos por diferentes legislações brasileiras (Resolução CONAMA 357 [137], Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) 10.004 [138], Portaria 518 do Ministério da Saúde (MS) [139], Resolução CONAMA 396 [140] e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) [141]). Os limites obtidos no método atende a praticamente todas as legislações citadas.

**Tabela 70.** Características analíticas do método e comparação dos limites obtidos com os limites permitidos por diferentes legislações brasileiras.

		Calibração			INMETRO		Limite permitido segundo a legislação (mg L <sup>-1</sup> )				
		R	BEC	LD	LD	LQ	Res. CONAMA 357 Classe 1 e 2	NBR 10.004	Portaria 518 MS	Res. CONAMA 396	CETESB
Parâmetros	Unidade										
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,405	0,007	0,004	0,01	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,234	0,007	0,001	0,002	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,275	0,004	0,02	0,04	0,5	NL	NL	0,5	0,5
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,090	0,003	0,03	0,06	0,5	NL	NL	0,5	0,5
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9998	0,035	0,001	0,004	0,01	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,008	0,0001	0,001	0,002	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9988	0,183	0,005	0,01	0,03	NL	NL	NL	NL	NL
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,141	0,002	0,01	0,02	NL	NL	NL	NL	NL
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,040	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	0,005	0,005	0,005
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,052	0,001	0,001	0,003	0,001	0,005	0,005	0,005	0,005
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,077	0,001	0,001	0,002	0,05	NL	NL	NL	0,005
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,134	0,003	0,001	0,003	0,05	NL	NL	NL	0,005
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,109	0,003	0,001	0,003	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,240	0,004	0,002	0,005	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,099	0,002	0,001	0,002	0,009	2	2	2	2
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,152	0,004	0,001	0,002	0,009	2	2	2	2
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,054	0,001	0,001	0,003	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,186	0,004	0,001	0,002	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	1,640	0,04	0,2	0,3	NL	NL	NL	NL	NL
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,002	0,0001	0,000	0,0003	2,5	NL	NL	NL	NL
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,030	0,0002	0,001	0,002	NL	NL	NL	NL	NL
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,006	0,001	0,001	0,003	NL	NL	NL	NL	NL

NL – Não legislado;

**Tabela 29. Continuação.**

		Calibração			INMETRO		Limite permitido segundo a legislação (mg L <sup>-1</sup> )				
		R	BEC	LD	LD	LQ	Res. CONAMA 357 Classe 1 e 2	NBR 10.004	Portaria 518 MS	Res. CONAMA 396	CETESB
Parâmetros	Unidade										
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,011	0,0002	0,001	0,003	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,093	0,003	0,001	0,002	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,406	0,02	0,02	0,04	NL	NL	NL	0,07	NL
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,474	0,006	0,02	0,05	NL	NL	NL	0,07	NL
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,070	0,002	0,005	0,01	NL	200	NL	200	NL
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,050	0,002	0,01	0,02	NL	200	NL	200	NL
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,126	0,002	0,001	0,002	0,025	NL	NL	0,02	0,02
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,610	0,01	0,02	0,04	0,025	NL	NL	0,02	0,02
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,493	0,01	0,006	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,471	0,007	0,003	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9987	0,088	0,001	0,2	0,5	NL	NL	NL	NL	NL
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9988	0,158	0,004	0,2	0,5	NL	NL	NL	NL	NL
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,469	0,02	0,03	0,06	NL	NL	NL	NL	NL
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,712	0,02	0,03	0,07	NL	NL	NL	NL	NL
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,004	0,0001	0,000	0,0003	NL	NL	NL	NL	NL
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	2,520	0,1	0,03	0,06	NL	NL	NL	NL	NL
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,540	0,008	0,005	0,01	NL	NL	NL	NL	NL
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,032	0,001	0,001	0,003	NL	NL	NL	NL	NL
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,025	0,002	0,002	0,005	NL	NL	NL	NL	NL
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,080	0,002	0,007	0,01	0,1	NL	NL	0,05	NL
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,060	0,002	0,001	0,003	0,1	NL	NL	0,05	NL
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,031	0,001	0,001	0,003	0,18	5	5	5	5
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9999	0,026	0,001	0,002	0,004	0,18	5	5	5	5

NL – Não legislado



#### **4.3.9 Validação do método usando branco, amostra real, spike e padrões.**

A exatidão de um método analítico pode ser confirmada pela proximidade dos resultados encontrados em um determinado método, em relação a um valor verdadeiro de referência, ou a um valor aceito como o mais provável. Para avaliação da exatidão utilizam-se preferencialmente os seguintes procedimentos: determinação dos analitos em um material de referência certificado, comparação de métodos (método com exatidão conhecida ou um método independente), análise de amostra de composição conhecida, participação em comparações interlaboratoriais ou análise por meio do método de adição e recuperação do analito na amostras [142]. Assim, foi feita a validação do método proposto através da análise de soluções do branco, de amostras reais, de amostras com spike e de soluções padrões.

Antes de realizar as análises da validação foi feita a limpeza completa do equipamento, o reperfilamento óptico do instrumento com solução multielementar (ICP-G 478), os ensaios de BEC e criou-se ainda um novo scan de referência usando amostra típica de água subterrânea (PP/24-04). Os sinais de pico e *background* foram corrigidos e somente após toda verificação foi feita então a calibração do equipamento usando solução multielementar (1,0; 5,0; 10,0; e 20,0 mg L<sup>-1</sup>). As condições usadas na calibração são as mesmas apresentadas na Tabela 28.

A validação foi feita usando sete amostras de cada solução (07 brancos, 07 amostras reais, 07 spike e 07 padrões). Os resultados estão apresentados no Apêndice C, onde estão apresentados também os valores relacionados à taxa de recuperação do spike e do padrão. Os resultados obtidos demonstram que o método apresenta boa precisão e exatidão, com taxas de recuperação na faixa de 75 a 120 %. Apenas no caso do elemento cálcio e silício ocorreu uma recuperação menor do que o valor esperado. No caso do cálcio isso está relacionado ao fato da amostra apresentar concentrações altas do elemento, sendo necessário fazer soluções de spike com valores mais próximos ao valor obtido na amostra. Para o silício provavelmente ocorreu alguma interferência ou contaminação.

#### **4.3.10 Validação do método usando material de referência certificado**

Para o método proposto foi realizado também a validação usando material de referência certificado. O material utilizado foi água de superfície SPS-SW2 Batch

117. Os resultados obtidos na validação demonstraram que houve recuperação da maioria dos analitos. A recuperação para alguns elementos, em algumas linhas, não foi satisfatória e não puderam ser quantificados, devido principalmente às concentrações de alguns elementos estarem abaixo dos limites de quantificação do método. Os resultados referentes aos elementos que foram quantificados na análise da amostra certificada estão apresentados na Tabela 30.

Para comparar os valores obtidos com os valores certificados foi realizado um teste estatístico conhecido como teste  $t$  de Student [54]. Esse teste é realizado para comparar uma média experimental com um valor conhecido. A comparação foi feita calculando um valor de  $t$  e comparando com um valor de  $t$  tabelado, no nível de confiança de 95 %. Se o  $t$  calculado for menor que o  $t$  tabelado, não há diferença significativa entre os resultados, situação verificada na análise dos dados da Tabela 28. O valor de  $t$  calculado foi obtido através da equação (23). Na Tabela 30 estão apresentados os valores de  $t$ .

$$t = (\bar{x} - \mu)\sqrt{n} / s \quad \text{Equação (23)}$$

Foi realizada também a validação usando material de referência certificado para solo (CRM024-050). Alguns analitos que não puderam ser quantificados usando material certificado de água foram recuperados usando este padrão de referência. Os resultados estão apresentados na Tabela 31. Os valores obtidos também foram tratados usando o teste  $t$  de Student. Apenas para o Ca 422,673 nm ocorreu diferença significativa, entretanto o valor obtido encontra-se dentro do intervalo de confiança estimado para o elemento.

Vale ressaltar que além destes procedimentos realizados para a validação do método existem ainda outros procedimentos que são realizados rotineiramente, como por exemplo, a participação em programas interlaboratoriais usando material de referência certificado, que são feitos para diversos elementos e diversas matrizes com o objetivo de obter certificação nacional e internacional do laboratório. É realizada também validação interna usando comparação com outras técnicas, principalmente com a absorção atômica com chama.

**Tabela 71.** Dados da validação usando material de referência certificado SPS-SW2 Batch 117 (água de superfície).

Linha do elemento (nm)	Valor encontrado ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )						Valor certificado ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	*t tabelado = 2,78
	1	2	3	4	5	* $\bar{x} \pm ts / \sqrt{N}$		t calculado
Al 394,401	0,249	0,254	0,251	0,254	0,251	0,252 $\pm$ 0,003	250 $\pm$ 1	2,24
Al 396,152	0,247	0,248	0,253	0,251	0,248	0,249 $\pm$ 0,003	250 $\pm$ 1	0,74
B 182,641	0,245	0,243	0,248	0,249	0,252	0,247 $\pm$ 0,004	250	1,68
Ba 455,404	0,255	0,246	0,258	0,249	0,250	0,252 $\pm$ 0,006	250 $\pm$ 1	0,89
Ca 393,366	9,910	9,791	9,750	9,587	10,252	9,858 $\pm$ 0,309	10000 $\pm$ 50	1,22
Ca 422,673	9,620	10,345	9,726	10,560	9,537	9,958 $\pm$ 0,576	10000 $\pm$ 50	0,20
Cr 283,563	0,010	0,011	0,012	0,009	0,011	0,011 $\pm$ 0,001	10,0 $\pm$ 0,05	2,23
Cu 324,754	0,099	0,107	0,103	0,106	0,098	0,103 $\pm$ 0,005	100 $\pm$ 1	1,68
K 766,491	0,987	1,015	1,033	1,019	0,998	1,010 $\pm$ 0,022	1000 $\pm$ 5	1,24
Mg 280,270	1,919	1,990	1,889	1,952	2,030	1,956 $\pm$ 0,070	2000 $\pm$ 10	1,76
Mg 285,213	1,978	2,094	2,054	2,036	2,104	2,053 $\pm$ 0,063	2000 $\pm$ 10	2,37
Mn 257,611	0,054	0,051	0,050	0,051	0,055	0,052 $\pm$ 0,003	50,0 $\pm$ 0,3	2,24
Mn 293,930	0,048	0,053	0,052	0,054	0,047	0,051 $\pm$ 0,004	50,0 $\pm$ 0,3	0,75
Na 588,995	9,840	10,435	10,560	9,990	10,893	10,344 $\pm$ 0,533	10000 $\pm$ 50	1,79
Na 589,592	9,445	9,710	10,929	10,556	10,613	10,251 $\pm$ 0,793	10000 $\pm$ 50	0,88
Sr 407,771	0,245	0,258	0,244	0,241	0,236	0,245 $\pm$ 0,010	250 $\pm$ 1	1,40
Zn 213,856	0,097	0,102	0,103	0,096	0,099	0,099 $\pm$ 0,004	100 $\pm$ 1	0,75

\*Limite de confiança de 95%, n = 5.

**Tabela 72.** Dados da validação usando material de referência certificado CRM024-050 (solo).

Linha do elemento (nm)	Valor encontrado (mg Kg <sup>-1</sup> )					Valor certificado (mg Kg <sup>-1</sup> )	*t tabelado = 3,18
	1	2	3	4	*x ± ts / √N		t calculado
Ca 393,366	5245	5647	5466	5404	5441 ± 264	5534 ± 566	1,12
Ca 422,673	5689	5590	5703	5633	5654 ± 82,9	5534 ± 566	4,61
Cd 228,802	2,13	2,34	2,25	2,18	2,23 ± 0,15	2,15 ± 0,54	1,62
Cr 283,563	22,9	26,4	25,4	24,3	24,8 ± 2,4	25,4 ± 10,5	0,83
Cu 327,396	7,55	8,45	8,91	9,43	8,58 ± 1,27	8,70 ± 1,32	0,29
Fe 238.204	8,903	9,998	10,023	9,939	9,716 ± 0,863	10,196 ± 2,014	1,77
Fe 261.187	11,003	10,992	10,027	9,924	10,487 ± 0,941	10,196 ± 2,014	0,98
Mg 280,270	2764	2903	2956	2878	2875 ± 129	2945 ± 412	1,73
Mg 285,213	2993	2955	2821	2904	2918 ± 119	2945 ± 412	0,73
Pb 220.353	14,8	14,6	16,9	15,0	15,3 ± 1,74	15,7 ± 4,62	0,72
Zn 202.548	36,6	37,5	36,9	37,4	37,1 ± 0,69	37,3 ± 6,21	0,81
Zn 213.856	37,0	36,3	37,5	36,8	36,9 ± 0,75	37,3 ± 6,21	1,7

\*Limite de confiança de 95%, n = 4.

#### **4.3.11 Aplicação do método**

A estratégia analítica desenvolvida durante o período de um ano (setembro de 2009 a setembro de 2010) foi implantada em rotina na empresa a partir de agosto de 2010 e está sendo usada para determinação de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V e Zn em amostras de água subterrânea, água de rio, efluente e solo. Durante os primeiros meses de uso do método foi realizada uma verificação profunda e constante dos resultados com o objetivo de acompanhar o desempenho do novo método. Além disso, as mudanças ocorridas tiveram de ser registradas em relatórios internos e divulgadas para o setor responsável.

#### **4.3.12 Avaliação da robustez do plasma**

A avaliação da robustez do plasma é feita através do cálculo da razão de intensidade da linha de Mg iônico (Mg II 280 nm) pela linha do Mg atômico (Mg I 285 nm) e tem sido usada como critério prático para essa avaliação. No trabalho em desenvolvimento foi utilizado um fator de correção de 1,8, baseado nos ensaios realizados e em informações da literatura [143]. Este procedimento de avaliação da robustez foi inserido na rotina para avaliar constantemente esse parâmetro, assim como se faz em rotina para avaliação do BEC [135]. Uma solução de magnésio 2,0 mg L<sup>-1</sup> (em ácido nítrico 1 %) está sendo utilizada para essa avaliação.

#### 4.4 Conclusões

Durante o desenvolvimento da nova estratégia, a metodologia de superfície de resposta e os planejamentos fatoriais, realizada através da técnica multivariada, mostrou-se totalmente eficaz para otimizar algumas variáveis envolvidas no sistema, constatando a significância das mesmas e suas interações dentro do intervalo estudado. O estudo dessas variáveis foi importante para uma melhor compreensão da estequiometria e robustez do plasma. Para as variáveis relacionadas com o tempo de análise obtiveram-se resultados ainda mais promissores, pois a economia gerada foi percebida com mais nitidez, visto que o tempo de uma análise atual, que era de 380 s (6'20"), diminuiu para 240 s (4'00"). Isso significou uma redução de aproximadamente 35 % no tempo de análise, com redução no consumo do argônio nas mesmas proporções, mudando completamente a velocidade de trabalho do laboratório e reduzindo bastante os gastos da empresa relacionados às análises feitas no equipamento.

Parâmetros analíticos como precisão, robustez e sensibilidade, avaliados para o método proposto mostraram-se adequados para determinação de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V e Zn nas amostras de água subterrânea, água de rio, efluente e solo. A exatidão do método pôde ser comprovada através das diferentes formas de validação realizadas e mostrou-se totalmente aplicável para a rotina do laboratório.

O método desenvolvido atendeu satisfatoriamente às principais legislações que reportam limites para matrizes ambientais, está sendo utilizado com eficiência em análises de rotina e está proporcionando uma enorme redução financeira, principalmente com relação ao consumo do gás argônio.

---

## *CAPÍTULO V*

*FUNCIONALIZAÇÃO DA RESINA AMBERLITE XAD-4 COM 4-(5'-BROMO-2'-TIAZOLILAZO)ORCINOL (Br-TAO) E SUA APLICAÇÃO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE ÁGUA USANDO F AAS*

## 5.1 Objetivos

### 5.1.1 Geral

Desenvolver um novo método analítico para determinação de chumbo em amostras de água utilizando sistema de extração em fase sólida e detecção por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

### 5.1.2 Específicos

- Produzir uma nova fase sólida, através da funcionalização da resina Amberlite XAD-4 com o reagente 4-(5'-bromo-2'-tiazolilazo)orcinol (Br-TAO), para ser utilizada em um sistema de extração em fase sólida para pré-concentração de chumbo;
- Utilizar planejamento fatorial completo na otimização de parâmetros instrumentais e químicos relacionados à extração em fase sólida;
- Verificar a aplicabilidade da nova resina Amberlite XAD-4 / Br-TAO em sistemas de pré-concentração;
- Aplicar a novo método desenvolvido na determinação de chumbo em amostras de águas naturais (água de rio, de torneira e potável) usando F AAS.



## 5.2 Experimental

### 5.2.1 Instrumentação e acessórios

- ✓ Espectrômetro de absorção atômica em chama ar/acetileno PERKIN ELMER, (Norwalk, CT, EUA), modelo AAnalyst 200, utilizando uma lâmpada de cátodo oco de chumbo como fonte de radiação. A correção de fundo foi feita empregando-se uma lâmpada de deutério. O comprimento de onda de absorção foi fixado em 279,48 nm e as medidas foram feitas utilizando uma lâmpada com corrente de 10 mA, largura de fenda de 0,5 nm e altura do queimador em 13,5 mm. As vazões de fluxo do acetileno, do ar e de nebulização foram fixadas em 2,5 L min<sup>-1</sup>, 10,0 L min<sup>-1</sup> e 4,0 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente;
- ✓ Bomba peristáltica Milan modelo 204 (Colombo, Brasil), equipada com tubos de silicone foi usada para a propulsão das soluções;
- ✓ Balança analítica SARTORIUS modelo BL D105;
- ✓ Medidor de pH DIGIMED, modelo DM 20;
- ✓ Tubo de cloreto de polivinila (PVC) foi usado na construção da mini-coluna;
- ✓ Co-polímero de poliestireno-divinilbenzeno - área específica de 330 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e tamanho do grânulo de 20-60 mesh – ALDRICH (Milwaukee, EUA).

### 5.2.2 Preparo de soluções

Para o preparo das soluções foram usados reagentes de grau analítico. Água ultrapura foi usada para preparação de todas as soluções, obtida de um sistema EASY pure RF (Barnstedt, Dubuque, IA, USA). A vidraria utilizada foi mantida em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 5 % (v/v) durante 24 horas. Antes do uso, elas foram enxaguadas com água desionizada e seca em ambiente livre de poeira.

### **5.2.2.1 Soluções de chumbo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$**

As soluções de chumbo 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram preparadas através da diluição de solução estoque de chumbo 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (padrão para absorção atômica – MERCK). Soluções de calibração foram preparadas a partir da solução estoque por diluição apropriada.

### **5.2.2.2 Soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico**

As soluções de ácido nítrico e ácido clorídrico foram preparadas medindo-se quantidades apropriadas do ácido P.A. (MERCK) e diluindo-se com água.

### **5.2.2.3 Soluções-tampão**

- Citrato (pH 3,0): preparada pela dissolução de 57,4 g de ácido cítrico e 17,6 g de citrato de sódio em 1,0 L de água desionizada.
- Acetato de sódio (pH 4,5 – 5,5): preparada pela dissolução de 82,0 g de acetato de sódio anidro em 1,0 L de água desionizada e o pH desejado foi ajustado com ácido acético glacial.
- TRIS (tris(hidroximetil)aminometano) (pH 7,0): preparada pela dissolução de 121,0 g de Tris em 1,0 L de água desionizada e o pH desejado foi ajustado com solução de ácido clorídrico.

### **5.2.2.4 Soluções de interferentes**

As soluções utilizadas para teste de interferentes foram preparadas pela diluição de solução estoque dos interferentes em água desionizada.

### **5.2.3 Material de referência certificado**

O material de referencia utilizado foi Água Doce NIST 1643d.

#### 5.2.4 Funcionalização da resina Amberlite XAD-4 com o reagente 2-amino-5-bromotiazolilazo-2-orcinol (Br-TAO)

A resina modificada quimicamente foi obtida do poliestireno-divinilbenzeno com ligações cruzadas. A funcionalização foi realizada através do seguinte procedimento: a resina Amberlite XAD-4 (5,0 g) foi tratada com 35 mL de uma mistura de ácido sulfúrico/ácido nítrico (2,5 : 1,0). O sistema foi aquecido em banho-maria a 60°C por 60 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente. O polímero nitrado foi filtrado e lavado repetidas vezes com água desionizada para remover o excesso de acidez. O sólido foi então tratado com uma mistura de 40 g de cloreto estanoso + 45 mL de ácido clorídrico + 50 mL de etanol. A mistura reacional foi mantida a 90°C durante 12 h, com agitação constante. O polímero modificado foi filtrado e lavado com solução de hidróxido de sódio 2,0 mol L<sup>-1</sup>, ácido clorídrico 2,0 mol L<sup>-1</sup> e posteriormente com água desionizada até neutralização. O sólido seco foi adicionado a uma solução de ácido clorídrico 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Solução de nitrito de sódio (NaNO<sub>2</sub>) 5,0 mol L<sup>-1</sup> foi adicionada lentamente ao polímero a uma temperatura entre 0 – 5° C por 40 minutos, com agitação constante. O produto diazotado reagiu posteriormente com 0,025 g do reagente Br-TAO dissolvido em 100 mL de solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup>. O co-polímero obtido, de cor marrom escuro, foi filtrado, lavado com álcool e água e seco ao ar. O produto final foi estocado em dessecador.

Esta nova resina foi analisada por infravermelho, onde pôde-se identificar a posição dos grupos característicos [123]. A síntese e caracterização do reagente Br-TAO está descrita em outros trabalhos publicados na literatura [144, 145, 146]. A estrutura do reagente Br-TAO está apresentada na Figura 24.

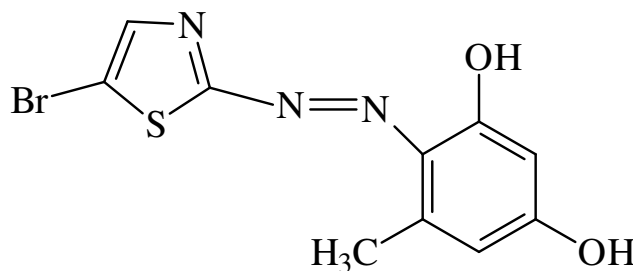


Figura 24. Estrutura do reagente Br-TAO.

### **5.2.5 Preparo da mini-coluna de Amberlite XAD-4 funcionalizada com o reagente Br-TAO**

Colocou-se cerca de 150 mg da resina preparada anteriormente em tubo plástico (PVC) de 4,5 cm de comprimento e 0,30 cm de diâmetro interno. A mini-coluna foi utilizada em sistema para pré-concentração de chumbo.

### **5.2.6 Coleta das amostras de água**

As amostras de água de rio, de torneira e potável foram coletadas na cidade de Jequié-BA, em frascos de polietileno de 1,0 L, previamente lavados. As amostras foram submetidas à filtração, ajustadas para pH 5,0 e analisadas imediatamente após a coleta.

### **5.2.7 Sistema de pré-concentração de chumbo**

A etapa de pré-concentração de chumbo foi realizada em batelada, utilizando uma bomba peristáltica, usada para propulsionar os líquidos, e tubos de silicone. Neste sistema, soluções contendo Pb (II) foram passadas através da mini-coluna a pH e vazão apropriados. O volume de solução contendo Pb (II) utilizado na pré-concentração foi 25,0 mL. Após a pré-concentração, foi promovida a eluição usando HCl, e um volume de 250 µL foi coletado em frascos eppendorf. Então, o teor de chumbo no eluato foi medida usando o espectrômetro de absorção atômica com chama.

## 5.3 Resultados e discussão

### 5.3.1 Planejamento fatorial $2^3$

Planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado com a intenção de investigar a influência de algumas variáveis no processo de pré-concentração de chumbo. A Tabela 32 apresenta os fatores e os níveis em que as mesmas foram estudadas. Esses níveis foram escolhidos baseados em estudos preliminares.

**Tabela 73.** Fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial  $2^3$ .

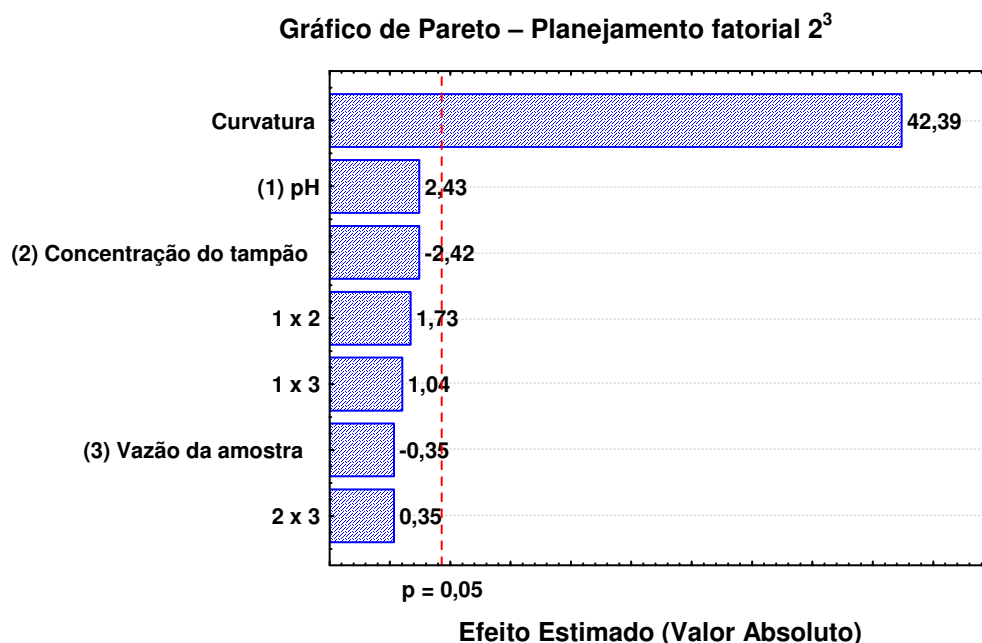
Fatores	(-1)	Ponto central (0)	(+1)
pH	Citrato 3,0	Acetato 5,0	Tris 7,0
Concentração da solução tampão ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,10	0,55	1,00
Vazão da amostra ( $\text{mL min}^{-1}$ )	7,0	8,0	9,0

A matriz experimental e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 33. As replicatas no ponto central foram realizadas para validar o modelo por meio da estimativa da variância experimental e os ensaios foram realizados de forma aleatória. A porcentagem de extração foi utilizada como resposta analítica. Os dados experimentais foram tratados no programa Statistica 6.0, no nível de confiança de 95 %.

**Tabela 74.** Matriz experimental e resultados do planejamento fatorial  $2^3$ .

Ensaio	pH	Concentração do tampão ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Vazão de fluxo da amostra ( $\text{mL min}^{-1}$ )	% Extração
1	(-1) Citrato 3,0	(-1) 0,10	(-1) 7,0	25,1
2	(+) Tris 7,0	(-1) 0,10	(-1) 7,0	25,1
3	(-1) Citrato 3,0	(+) 1,00	(-1) 7,0	17,6
4	(+) Tris 7,0	(+) 1,00	(-1) 7,0	22,6
5	(-1) Citrato 3,0	(-1) 0,10	(+) 9,0	22,6
6	(+) Tris 7,0	(-1) 0,10	(+) 9,0	25,1
7	(-1) Citrato 3,0	(+) 1,00	(+) 9,0	15,1
8	(+) Tris 7,0	(+) 1,00	(+) 9,0	25,1
9	(0) Acetato 5,0	(0) 0,55	(0) 8,0	95,5
10	(0) Acetato 5,0	(0) 0,55	(0) 8,0	92,9
11	(0) Acetato 5,0	(0) 0,55	(0) 8,0	98,0

Após tratamento dos dados foi obtido o gráfico de Pareto, que identifica a significância dos fatores estudados e a interação entre os fatores. O gráfico de Pareto obtido está apresentado na Figura 25.



**Figura 25.** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Algumas considerações podem ser feitas a partir dos resultados verificados no gráfico de Pareto.

Em uma técnica baseada em pré-concentração, para vazões de amostragem muito altas, o tempo de contato do analito na coluna diminui, e conseqüentemente, parte do analito não fica retido na fase sólida, assim, após a eluição, a solução final estará mais diluída, proporcionando menor sinal analítico.

Outro fator importantíssimo a ser considerado é o pH da fase aquosa, sendo uma das etapas determinantes em procedimentos de pré-concentração, principalmente no que diz respeito a reações que envolvam agentes complexantes de metais. Um valor de pH ideal faz com que a determinação do metal de interesse seja quantitativa, com extração do metal próxima a 100 %, além de poder separá-lo das diferentes espécies da matriz, devido às diferenças de estabilidades dos respectivos complexos, aumentando a sensibilidade e a seletividade do método.

Durante o estudo do pH foram obtidos diferentes porcentagens de extração do metal no adsorvente em função da variação do pH do meio de contato. Para pH próximo de 5,0 a formação do complexo Pb(II)-Br-TAO foi favorecida. Acima

ou abaixo deste valor a formação do complexo metálico diminuiu de magnitude resultando em sinal analítico menor.

O uso de uma solução-tampão para o ajuste do pH meio reacional é desejável. A capacidade tamponante é uma indicação da quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada antes do tampão perder sua habilidade de resistir à mudança de pH. Ela depende também da quantidade total do ácido conjugado e da base disponíveis. Assim, escolher corretamente uma determinada solução-tampão a ser utilizada em um processo não significa somente definir o valor do pH do tampão a ser utilizado, é preciso saber corretamente quanto se deve adicionar deste tampão e quais as concentrações totais de cada espécie presente. Estas quantidades garantirão a realização do processo em um pH desejado e controlado.

De forma geral, esse primeiro planejamento já demonstrou com clareza algumas condições mais favoráveis para a pré-concentração de chumbo. Como o planejamento demonstrou que a curvatura foi significativa, isso mostra que existe uma região central com condições favoráveis, onde obteve-se os maiores percentuais de extração, dentro do domínio experimental estudado. Assim, a região central é a melhor para ser trabalhada.

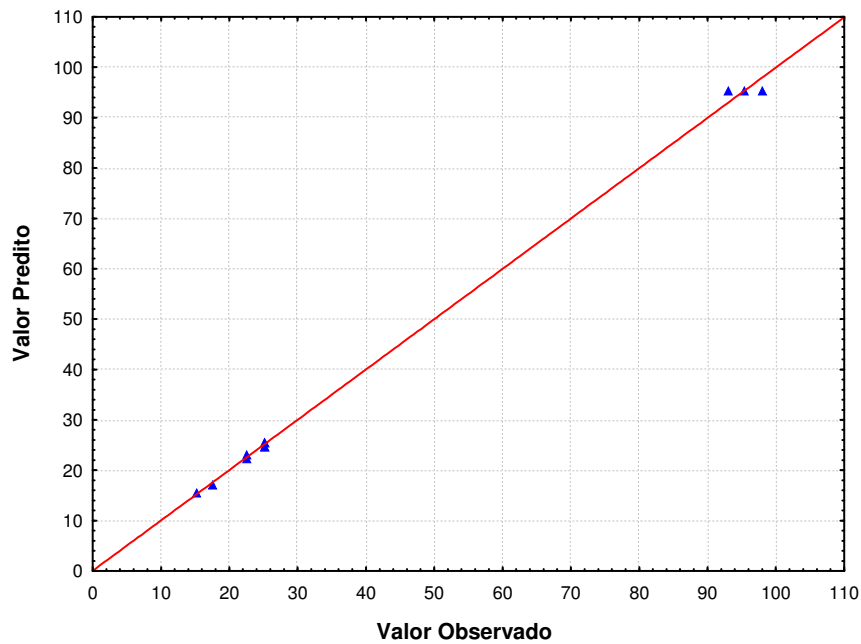
A avaliação do modelo foi feita pela ANOVA, onde foi verificado que o modelo linear utilizado não apresenta falta de ajuste. Assim o modelo é bem ajustável aos dados coletados pela aplicação do planejamento. Os termos significativos estão em vermelho na Tabela 34.

**Tabela 75. Análise de variância para o modelo linear.**

	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>Valor p</b>
<b>Curvatura</b>	<b>11684,05</b>	<b>1</b>	<b>11684,05</b>	<b>1796,62</b>	<b>0,00055</b>
pH	38,28	1	38,28	5,88	0,13605
CT	38,28	1	38,28	5,88	0,13605
VA	0,78	1	0,78	0,12	0,76196
pH x CT	19,53	1	19,53	3,00	0,22523
pH x VA	7,03	1	7,03	1,08	0,40763
CT x VA	0,78	1	0,78	0,12	0,76196
Falta de ajuste	0,78	1	0,78	0,12	0,76196
Erro puro	13,01	2	6,50		
<b>SQ total</b>	<b>11802,53</b>	<b>10</b>			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade.

A avaliação do modelo foi feita também pela correlação entre os valores preditos e os valores observados, apresentado na Figura 26, demonstrando uma boa correlação entre eles.



**Figura 26.** Valor predito x Valor observado para o planejamento fatorial  $2^3$ .

Como as condições da região central foram as melhores condições analíticas, foi realizado outro planejamento fatorial para avaliar com mais detalhes essa região. Para isso foi realizado o teste de robustez.

### 5.3.2 Robustez

A robustez de um método analítico é definida por sua capacidade de produzir resultados constantes, quando são realizadas pequenas mudanças em suas condições ótimas de operação.

A robustez foi avaliada usando um planejamento fatorial de dois níveis ( $2^3$ ). Para isso foi realizado um planejamento com as seguintes variações das condições estimadas como ótimas:  $\pm 0,5$  unidades de pH,  $\pm 20\%$  na concentração do tampão e  $\pm 5\%$  na vazão de fluxo da amostra. Os fatores e os seus respectivos níveis estão apresentados na Tabela 35.

**Tabela 76.** Planejamento fatorial  $2^3$  para avaliação da robustez.

Fatores	(-1)	Ponto central (0)	(+1)
pH	Acetato 4,5	Acetato 5,0	Acetato 5,5
Concentração do tampão ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,08	0,10	0,12
Vazão de fluxo da amostra ( $\text{mL min}^{-1}$ )	7,6	8,0	8,4

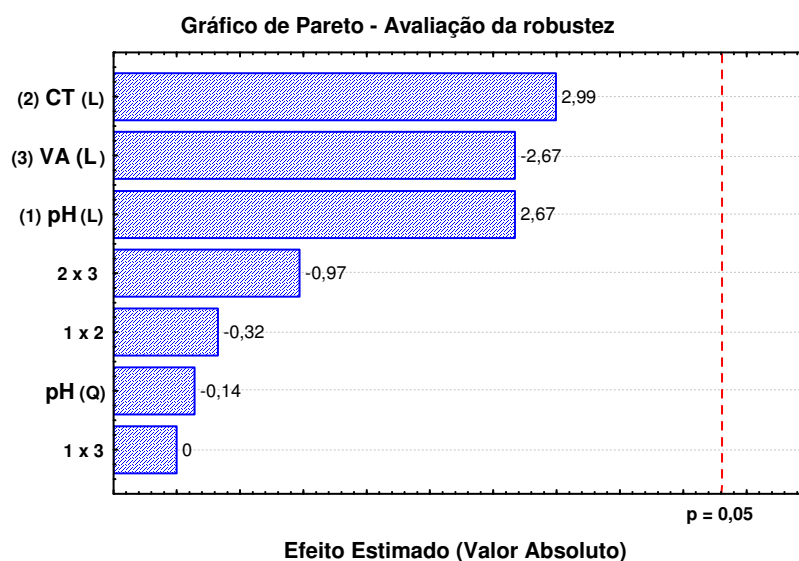


A matriz experimental e os resultados obtidos para a avaliação da robustez estão apresentados na Tabela 36, onde os ensaios foram realizados de forma aleatória e a porcentagem de extração foi utilizada como resposta analítica.

**Tabela 77.** Matriz experimental e resultados do planejamento  $2^3$  para avaliação da robustez.

Ensaio	pH	Concentração do tampão (CT) (mol L <sup>-1</sup> )	Vazão de fluxo da amostra (VA) (mL min <sup>-1</sup> )	% Extração
1	(-1) Acetato 4,5	(-1) 0,08	(-1) 7,6	95,2
2	(-1) Acetato 4,5	(-1) 0,08	(+1) 8,4	98,1
3	(-1) Acetato 4,5	(+) 0,12	(-1) 7,6	98,9
4	(-1) Acetato 4,5	(+) 0,12	(+1) 8,4	99,3
5	(+1) Acetato 5,5	(-1) 0,08	(-1) 7,6	95,2
6	(+1) Acetato 5,5	(-1) 0,08	(+1) 8,4	96,0
7	(+1) Acetato 5,5	(+) 0,12	(-1) 7,6	95,6
8	(+1) Acetato 5,5	(+) 0,12	(+1) 8,4	98,1
9	(0) Acetato 5,0	(0) 0,10	(0) 8,0	97,2
10	(0) Acetato 5,0	(0) 0,10	(0) 8,0	97,7
11	(0) Acetato 5,0	(0) 0,10	(0) 8,0	96,0

Os resultados foram tratados no programa STATISTICA 6.0 e o gráfico de Pareto obtido demonstrou que nenhum fator avaliado foi significativo. Sendo assim, o sistema mostra-se como robusto para o domínio experimental estudado. O gráfico de Pareto está apresentado na Figura 27.



**Figura 27.** Gráfico de Pareto para avaliação da robustez.

A avaliação do modelo foi feita pela ANOVA e este modelo utilizado não apresentou falta de ajuste. A avaliação do modelo foi feita também pela correlação entre os valores preditos e os valores observados, onde apresentou uma boa correlação entre eles.

Dessa forma, pôde-se garantir que os valores ótimos estimados na etapa anterior são confiáveis, pois os mesmos foram obtidos de modelos matemáticos bem ajustados. A Tabela 37 resume esses valores que foram obtidos como ótimo e utilizados nos próximos experimentos.

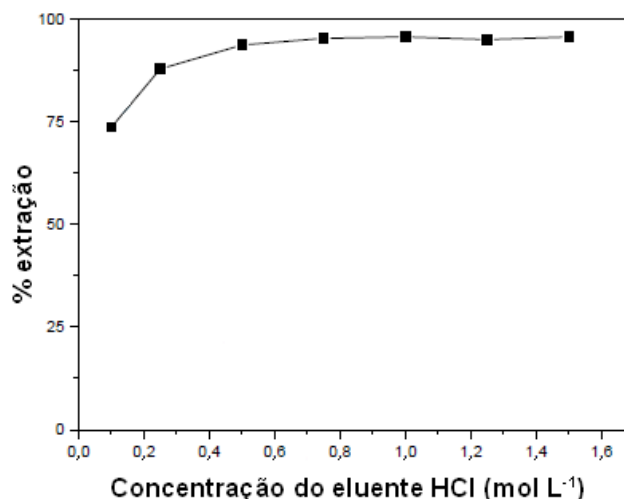
**Tabela 78.** Condições otimizadas com o planejamento fatorial  $2^3$ .

Fator	Valor ótimo
pH	5,0
Concentração do tampão acetato ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,10
Vazão de fluxo da amostra ( $\text{mL min}^{-1}$ )	8,0

### 5.3.3 Estudo da concentração do eluente

Solução contendo 25,0 mL de  $\text{Pb}^{2+}$   $50 \mu\text{g L}^{-1}$  tamponada com acetato pH 5,0, foi submetida à pré-concentração em batelada dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  na mini-coluna de Amberlite XAD-4 / Br-TAO. Utilizaram-se como eluente, soluções de ácido clorídrico de concentrações 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,50  $\text{mol L}^{-1}$  a uma vazão de  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$  e volume de eluente de 250  $\mu\text{L}$ , otimizados previamente.

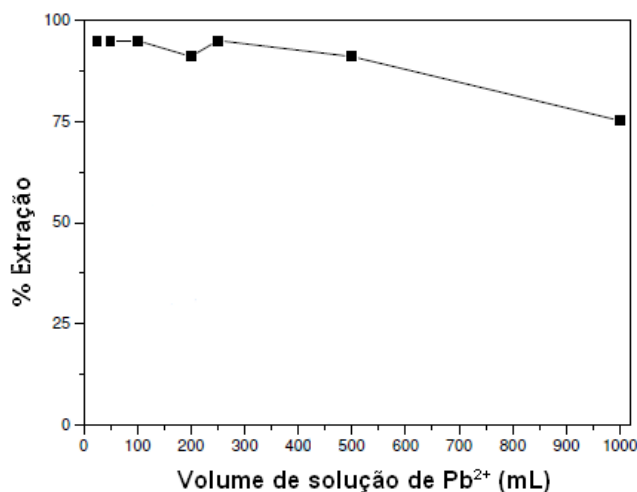
Através da Figura 28, relacionada às diferentes concentrações de ácido clorídrico utilizadas na eluição do sistema proposto, é possível observar que o sinal é máximo para concentrações de ácido acima de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , valor que garante a dessorção completa dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  da resina em mais de 90 %. Para concentrações de ácido abaixo desse valor, há um decréscimo no sinal de absorvância, pois a concentração de ácido não é suficiente para diminuir o pH do meio, e, sendo assim, parte dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  continuam ligados à resina. Nos experimentos posteriores, foram utilizadas como eluente soluções de ácido clorídrico de concentração  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 28.** Efeito da concentração do eluente na dessorção de íons  $Pb^{2+}$ .

### 5.3.4 Estudo do volume de amostra

A influência do volume de solução na sorção de  $Pb^{2+}$  na resina também foi avaliada. Nesse experimento, o volume de solução estudado foi de 25,0 mL a 1000 mL, com massa fixa de  $Pb(II)$  em 10,0  $\mu g$ . De acordo com os resultados apresentados na Figura 29, a sorção de  $Pb^{2+}$  diminui quando volume de amostra de 1000 mL de solução aquosa foi usado. Com a passagem de volumes maiores de solução é provável que a própria solução arraste os íons retidos na resina, devido ao rápido contato entre eles e ao fluxo da amostra. Sendo assim, volumes de até 500 mL de solução podem ser utilizados, entretanto é importante levar em consideração o tempo para se realizar uma análise, pois volumes grandes de solução requerem tempos maiores de análise. Para este trabalho foi escolhido volume de amostra de 25,0 mL.



**Figura 29.** Efeito do volume de solução na pré-concentração de íons  $Pb^{2+}$ .

### 5.3.5 Estudo do efeito de outros íons sobre o sistema

Outro parâmetro bastante citado na literatura, que influencia a sorção de íons metálicos por suportes sólidos modificados, é a presença de íons concomitantes nas soluções desses íons.

Visando avaliar a seletividade do sistema de pré-concentração proposto, verificou-se a influência de alguns íons na resposta do sistema em estudo. Soluções de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de chumbo foram preparadas com adição de quantidade conhecida do interferente e, em seguida, foi aplicado o procedimento de extração. A presença de outros íons foi considerada interferência quando o sinal analítico variou mais do que 5% no valor da absorvância obtida comparada ao procedimento de extração de chumbo sem o interferente. Os íons interferentes e suas quantidades máximas testadas estão apresentados na Tabela 38. Entretanto, estas quantidades de íons interferentes são relativamente elevadas se comparadas às quantidades encontradas em muitas amostras de água.

**Tabela 79.** Estudo do efeito de outros íons na extração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ .

Íon adicionado	Quantidade máxima testada
$\text{Cu}^{2+}$	$2,5 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Ni}^{2+}$	$2,5 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Al}^{3+}$	$5,0 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Cd}^{2+}$	$5,0 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Co}^{2+}$	$5,0 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Fe}^{3+}$	$5,0 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Zn}^{2+}$	$5,0 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Mg}^{2+}$	$1,0 \text{ g L}^{-1}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$1,0 \text{ g L}^{-1}$
$\text{Ca}^{2+}$	$5,0 \text{ g L}^{-1}$
$\text{K}^+$	$10,0 \text{ g L}^{-1}$
$\text{NO}_3^-$	$10,0 \text{ g L}^{-1}$
$\text{Na}^+$	$20,0 \text{ g L}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	$20,0 \text{ g L}^{-1}$

### 5.3.6 Linearidade

A linearidade é a capacidade de um método em produzir resultados diretamente proporcionais às concentrações das espécies em estudo dentro de uma

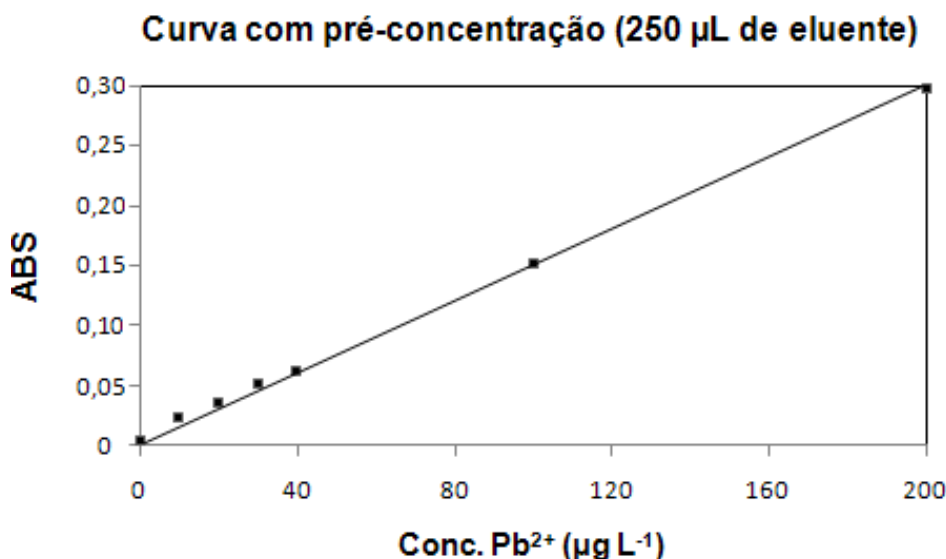
determinada faixa analítica. É frequentemente avaliada pelo coeficiente de correlação (R) ou coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Para se obter o valor de R é preciso criar uma relação matemática que possa estabelecer a correlação entre o sinal analítico obtido e soluções do metal com concentrações conhecidas. Esta relação matemática pode ser expressa pela equação de reta ( $y = ax + b$ ), conhecida como equação da curva de calibração. Neste trabalho foram realizados dois tipos de curvas analíticas, uma com pré-concentração, usando o sistema proposto, e outra sem pré-concentração, fazendo leituras diretas no equipamento. As curvas analíticas obtidas estão apresentadas nas Figuras 30 e 31. Para a curva com pré-concentração a seguinte equação foi obtida:

$$\text{Abs} = (0,00238 \pm 0,00101) * \text{Conc. de Pb}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) + (0,00171 \pm 0,00179), R = 0,9992$$

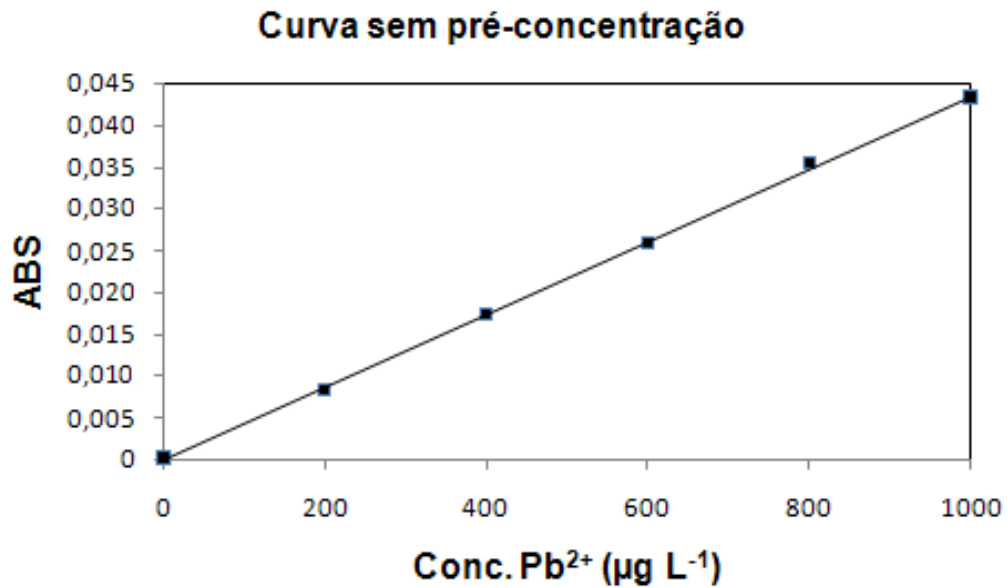
para soluções padrões de chumbo com concentrações entre 5,0 e 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para a curva sem pré-concentração a equação foi:

$$\text{Abs} = (0,0000428 \pm 0,0000192) * \text{Conc. de Pb}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) - (0,0000998 \pm 0,00020), R = 0,9997,$$

para soluções padrões de chumbo com concentrações entre 200 e 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 30.** Curva de calibração usando o sistema de pré-concentração proposto.



**Figura 31.** Curva de calibração sem pré-concentração.

### 5.3.7 Precisão

A precisão mede o grau de incerteza de um método analítico surgido devido à dispersão das respostas instrumentais e da execução dos procedimentos [147]. A precisão é expressa, matematicamente, em termos de desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação), o qual é calculado pela razão entre o desvio padrão de várias medidas em uma determinada concentração ( $S_c$ ) e a média das medidas dessa concentração ( $X_c$ ), resultado expresso geralmente em percentagem.

$$\mathbf{RSD\%} = \left( \frac{\mathbf{S_c}}{\mathbf{X_c}} \right) \times \mathbf{100} \quad \text{Equação (24)}$$

A precisão pode ser expressa como repetibilidade ou reprodutibilidade. A repetibilidade indica a concordância dos resultados individuais obtidos pelo mesmo método sob as mesmas condições (operador, equipamento, laboratório, etc.) em um curto período de tempo. Analogamente a reprodutibilidade indica a concordância de resultados individuais obtidos em diferentes condições.

Assim, para o sistema de pré-concentração proposto, a precisão foi expressa como a repetibilidade dos resultados obtidos de seis determinações realizadas em solução de concentração  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e sete determinações

realizadas em solução de concentração  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . O desvio padrão relativo calculado foi de 3,0 e 4,1 %, respectivamente.

### 5.3.8 Exatidão

A exatidão de um método é definida como a proximidade de um valor medido experimentalmente em relação ao valor verdadeiro ou aceito, e é expressa pelo erro [54]. A exatidão pode ser avaliada pela comparação dos resultados obtidos com algum material de referência certificado, com outro método validado ou por meio de testes de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado na matriz.

Para o método proposto foi feita a determinação de chumbo em material de referência certificado de água doce NIST 1643d. Os resultados obtidos na validação estão apresentados na Tabela 39. O teste  $t$  de Student foi realizado para comparar os valores, e como o valor de  $t$  calculado foi menor do que o tabelado quer dizer que não houve diferença significativa entre os resultados. O valor de  $t$  calculado foi obtido através da equação (23).

**Tabela 80.** Determinação de chumbo em material de referência certificado NIST 1643d.

Material	Quantidade de chumbo ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Teste $t$	
	Valor certificado	Valor encontrado*	$t$ tabelado*	$t$ calculado
NIST 1643d Água doce	$18,15 \pm 0,64$	$18,10 \pm 1,30$	4,30	0,0667

\*Limite de confiança de 95%,  $n = 3$ .

### 5.3.9 Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento é um critério frequentemente usado para avaliar sistemas de pré-concentração e é calculado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas analíticas com pré-concentração e sem pré-concentração, como está demonstrado na equação (25) [148].

$$\text{FE} = \frac{\text{Coeficiente angular da curva analítica com pré-concentração}}{\text{Coeficiente angular da curva analítica sem pré-concentração}} \quad \text{Equação (25)}$$

O coeficiente angular obtido da equação da curva analítica com pré-concentração foi 0,00238 e o coeficiente angular obtido da equação da curva

analítica sem pré-concentração foi 0,0000428. O sistema proposto apresentou um fator de enriquecimento experimental de 56.

### 5.3.10 Limite de detecção e limite de quantificação

Esses fatores são os mais críticos em um método para análise de traços. A definição qualitativa para limite de detecção é a da concentração ou massa mínima do analito que pode ser detectada por um método. A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) recomenda expressá-lo matematicamente como três vezes o desvio padrão do valor do sinal analítico correspondente ao branco ( $S_{br}$ ), dividido pela inclinação da curva analítica [149]. O limite de quantificação pode ser definido como o nível acima do qual resultados quantitativos podem ser obtidos com um grau específico de confiança. É calculado de forma semelhante ao LD, sendo utilizado dez vezes o desvio padrão do valor do sinal analítico correspondente ao branco ( $S_{Br}$ ) dividido pela inclinação da curva analítica.

$$LD = \frac{3S_{Br}}{b} \quad \text{Equação (26)}$$

$$LQ = \frac{10S_{Br}}{b} \quad \text{Equação (27)}$$

O limite de detecção calculado para o método proposto, relativo ao desvio padrão de 10 medições de um branco analítico foi de  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$  e o limite de quantificação foi de  $1,66 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Alguns parâmetros como o LD, LQ e fator de enriquecimento foram comparados usando diferentes volumes de eluente e também usando a espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua de alta resolução (HR CS FAAS). Esta técnica utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio como única fonte de radiação, o que a torna uma técnica multielementar, pois as linhas analíticas de todos os elementos estão disponíveis nessa fonte de radiação [150]. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 40.



**Tabela 81.** Comparação de alguns parâmetros usando diferentes volumes de eluente.

Figuras de mérito	HR CS F AAS	F AAS	F AAS	F AAS
	VE = 1 mL	VE = 1 mL	VE = 0,50 mL	*VE = 0,25 mL
Limite de detecção	0,74 µg L <sup>-1</sup>	0,53 µg L <sup>-1</sup>	0,53 µg L <sup>-1</sup>	0,50 µg L <sup>-1</sup>
Limite de quantificação	2,46 µg L <sup>-1</sup>	1,76 µg L <sup>-1</sup>	1,76 µg L <sup>-1</sup>	1,66 µg L <sup>-1</sup>
Fator de enriquecimento	13	16	35	56

\*Condição usada no trabalho; VE – Volume de eluente.

### 5.3.11 Índice de consumo (IC)

O conceito de IC é definido como o volume de amostra ( $V_a$ ), em mililitros, consumido para conseguir uma unidade de FE (fator de enriquecimento), calculado através da equação (28) [9].

$$IC = V_a / FE \quad \text{Equação (28)}$$

O índice de consumo calculado para o sistema de pré-concentração proposto foi de 0,45 mL.

### 5.3.12 Resumo das condições otimizadas e principais Figuras de Mérito

A Tabela 41 apresenta as principais condições otimizadas para o sistema de pré-concentração de chumbo e as principais figuras de mérito obtidas.

**Tabela 82.** Condições otimizadas e principais figuras de mérito para o sistema de pré-concentração de  $Pb^{2+}$  usando mini-coluna de XAD-4 / Br-TAO.

Condição	Figuras de Mérito	Valor
Solução de trabalho		$Pb^{2+}$ 50 $\mu\text{g L}^{-1}$
Volume de solução		25 mL
pH		5,0
Concentração da solução-tampão acetato		0,10 mol $\text{L}^{-1}$
Vazão de pré-concentração		8,0 mL $\text{min}^{-1}$
Vazão do eluente HCl		4,0 mL $\text{min}^{-1}$
Concentração do eluente HCl		1,0 mol $\text{L}^{-1}$
Volume de eluente		250 $\mu\text{L}$
	Limite de detecção	0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Limite de quantificação	1,66 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Fator de enriquecimento	56
	Precisão (5,0 - 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,0 – 4,1 %
	Função de calibração	Abs = (0,00238 $\pm$ 0,00101)*Conc.+ (0,00171 $\pm$ 0,00179)
	Faixa de linearidade	1,66 - 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Coefficiente de correlação (R)	0,9992
	Índice de consumo	0,45 mL

### 5.3.13 Aplicação do sistema de pré-concentração na determinação de chumbo em amostras de água

O método foi aplicado na determinação de chumbo em amostras de água de rio, de torneira e potável coletadas na cidade de Jequié-BA, sendo estas amostras submetidas à filtração, ajuste de pH e posteriormente feita a análise usando o sistema de pré-concentração proposto. Para avaliar a recuperação do sistema, as amostras foram analisadas com a adição de quantidades conhecidas de chumbo. Os valores de recuperação obtidos ficaram no intervalo entre 95 e 106 %, confirmando a validade e a aplicabilidade do método. O resultado das análises das amostras e da recuperação está apresentado na Tabela 42.

**Tabela 83.** Determinação de chumbo em águas usando o sistema de pré-concentração proposto.

Amostra	Quantidade de chumbo ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada*	
Água de rio I	0,0	$4,1 \pm 0,3$	---
	10,0	$13,8 \pm 0,5$	97
Água de rio II	0,0	$5,7 \pm 0,2$	---
	10,0	$16,3 \pm 0,6$	106
Água de torneira	0,0	< LQ	---
	10,0	$10,5 \pm 0,3$	105
Água potável	0,0	< LQ	---
	10,0	$9,5 \pm 0,4$	95

\*Limite de confiança de 95%, n = 4; LQ – Limite de quantificação.

As concentrações de chumbo obtidas nas amostras de água estão abaixo dos limites aceitáveis por diferentes legislações brasileiras, como a Resolução CONAMA 357, ABNT NBR 10.004, Portaria 518 do Ministério da Saúde e Resolução CONAMA 396. Esta última, por exemplo, estabelece o limite de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de chumbo em água para consumo humano,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para dessedentação de animais,  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$  para irrigação e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  para recreação.

O sistema estudado pode ser comparado a outros sistemas de pré-concentração encontrados na literatura, envolvendo sorventes quelantes preparados pela ligação covalente do ligante com o polímero de poliestireno-divinilbenzeno para pré-concentração de chumbo e análise por F AAS. A Tabela 43 resume esses métodos e suas características, onde é possível perceber o bom desempenho do método proposto.

**Tabela 84.** Comparação de métodos para pré-concentração e determinação de  $Pb^{2+}$  por F AAS.

Reagente	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	FE	VA (mL)	IC	Amostra	Ref.
HPAPir	---	250	---	---	Água de consumo	[151]
PV	0,37	100	500	5	Águas naturais e cabelo humano	[113]
PAN	0,13	100	500	5	Água de torneira, de chuva e de córrego	[152]
Ácido ftálico	---	---	100	---	Partículas de escapamento de automóveis	[153]
CA	4,06	200	2000	10	Água de rio e de torneira	[154]
PC	3,80	100	2000	20		
TSA	4,87	100	1000	10		
BTAC	1,7	60	18	0,3	Água doce	[155]
Dz	0,32	78	10	0,13	Águas naturais	[156]
	0,079	384	50	0,13		
<i>o</i> -aminofenol	25,0	40	1000	25	Água	[157]
TSA	3,18	---	---	---	Água de lago e de consumo	[158]
Br-TAO	0,5	56	25,0	0,45	Água de rio, de torneira e potável	Este trabalho [123]

LD: Limite de detecção; FE: Fator de enriquecimento; VA – Volume de amostra; IC – Índice de consumo; HPAPir: 4'-(2-hidroxifenilazo)-3'-metil-1'-fenil-2'-pirazolin-5'-ona; PV: violeta de pirocatecol; PAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol; CA: ácido cromotrópico; PC: pirocatecol; TSA: ácido tiosalisílico; BTAC: 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-cresol; Dz: ditizona; Br-TAO: 4-(5'-bromo-2'-thiazolilazo)orcinol

## 5.4 Conclusões

Durante o desenvolvimento do novo método, a utilização dos planejamentos fatoriais, através da técnica multivariada, permitiu um estudo rápido e simples de três variáveis envolvidas no sistema, fornecendo os valores ótimos de pH, concentração da solução-tampão e vazão de fluxo da amostra a serem utilizados para quantificação de chumbo presente em amostras de água. Além disso, permitiu uma avaliação mais preciosa desses fatores e da interação entre eles, dentro do intervalo estudado.

O uso da resina Amberlite XAD-4 funcionalizada com o reagente Br-TAO, após o estudo das melhores condições experimentais, proporcionou um sistema com estabilidade, durabilidade e alta seletividade para pré-concentração de chumbo. A síntese do novo reagente mostrou-se viável, rápida, de fácil execução e mostrou-se eficiente para o objetivo proposto.

Parâmetros analíticos como precisão, sensibilidade e seletividade, avaliados para o método proposto, mostraram-se adequados para determinação de chumbo nas amostras de água, as quais encontram-se num nível satisfatório de concentração do metal. Quando o método foi aplicado na determinação de chumbo em material de referência certificado demonstrou boa exatidão, não apresentando diferença significativa entre o resultado encontrado e o valor certificado.

Características atrativas do método proposto, tais como rapidez, simplicidade e sensibilidade, torna-se uma alternativa para procedimentos de rotina na determinação de chumbo em amostras de água, usando a espectrometria de absorção atômica com chama.

## 6. Conclusão Geral

As ferramentas quimiométricas utilizadas no desenvolvimento dos métodos, tanto usando ICP OES, com a utilização dos planejamentos fatoriais completos e Box-Behnken, quanto F AAS, usando planejamento fatorial completo, foram muito eficazes na otimização de variáveis importantes envolvidas no sistema. A utilização dos planejamentos permitiu um estudo descritivo e rápido das variáveis, seus efeitos e interações mais importantes no sistema. Esses estudos foram importantes para direcionar as etapas seguintes na otimização do método.

Os dois métodos apresentaram parâmetros analíticos adequados para determinação de metais e metalóides em amostras ambientais, como por exemplo, limites de detecção, limites de quantificação, linearidade e precisão. Ambos os métodos, quando submetidos à análise de amostras certificadas, não apresentaram diferenças significativas entre os resultados encontrados e os valores certificados, demonstrando assim exatidão adequada.

Os métodos desenvolvidos apresentaram alto potencial para uso em análises de rotina, sendo que o método usando ICP OES já está sendo utilizado em rotina desde agosto de 2010, demonstrando enorme aplicabilidade e redução financeira. Além disso, os dois métodos atenderam satisfatoriamente às principais legislações que reportam limites para matrizes ambientais, estabelecidas pelo CONAMA, ABNT NBR, Ministério da Saúde e CETESB.

## 7. Perspectivas

Melhorias no método usando ICP OES ainda poderão ser alcançadas usando outros recursos, como por exemplo, o uso do nebulizador ultrassônico, que proporciona maior sensibilidade, principalmente para elementos como o chumbo e cádmio.

As ferramentas quimiométricas poderão ser utilizadas para avaliar outras regiões próximas às estudadas para averiguar a possibilidade de uso de outras condições também robustas e para estudos mais detalhados que visem uma melhor compreensão da estequiometria do plasma. Ferramentas como PCA (Análise de Componentes Principais) e HCA (Análise de Agrupamento Hierárquico) poderão ser utilizadas para avaliar se existe correlação entre as amostras analisadas.

Para o método usando F AAS, modificações poderão ser feitas no sentido de melhorar as características já encontradas. Sendo assim, estudos poderão ser feitos para avaliar a aplicabilidade da nova fase sólida (Br-TAO funcionalizado em Amberlite XAD-4) na determinação de outros íons metálicos em alimentos, amostras biológicas ou ainda outras amostras ambientais.

Sistemas envolvendo pré-concentração automatizada utilizando válvulas solenóides podem ser desenvolvidos utilizando o sorvente. Existe ainda a possibilidade de desenvolvimento de sistemas de pré-concentração simultânea, usando uma ou mais colunas, com detecção por técnica multielementar, como ICP OES ou ICP-MS. Determinações sequenciais também poderão ser utilizadas com o uso da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (HR CS AAS). A alta resolução e o uso de uma única fonte de radiação fazem desta técnica uma excelente ferramenta para desenvolvimento de métodos analíticos, permitindo buscar alternativas aos problemas inerentes à espectrometria de absorção atômica com fontes de linha.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, 443–449, 2003.
- [2] FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, V. 22, Nº 5, 724-731, 1999.
- [3] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Quimiometria>. Acessado em 14.04.2010.
- [4] BUTLER, N. A. Defining equations for two-level factorial designs. *Journal of Statistical Planning and Inference* 138, 3157 – 3163, 2008.
- [5] FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, H. S.; SILVA, E. G. P.; ARAÚJO, R. G. O.; AMORIM, F. A. C.; SOUZA, A. S.; MACEDO, S. M.; LIMA, D. C.; JESUS, R. M. BOSQUE-SENDRA, J. M. Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods. *Applied Spectroscopy Reviews* 42: 475-491, 2007.
- [6] TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, V. 29, Nº 2, 338-350, 2006.
- [7] LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 42, 3–40, 1998.
- [8] NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- [9] BEZERRA, M. A. Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama. Dissertação de mestrado. UFBA, Salvador-BA, 2003.



- 
- [10] MOREIRA, P. N. T. Planejamento e Otimização de um Método Quimiluminescente para Determinação de Vitamina B12 Usando um Sistema Fluxo-Batelada. Tese de Doutorado. UFPB, João Pessoa - PB, 2009.
- [11] HIBBERT, D. B. **Quality assurance for the analytical chemistry laboratory**. Oxford University Press, New York, 2007.
- [12] SERESHTI, H.; KHOJEH, V.; SAMADI, S. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. **Talanta** 83, 885–890, 2011.
- [13] FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; NETO, B. B. Review-Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A** 1158, 2-14, 2007.
- [14] BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta** 76, 965-977, 2008.
- [15] TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Review article - Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal** 92, 58-67, 2009.
- [16] MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4<sup>a</sup> ed. New York: Wiley, 1996.
- [17] DOEHLERT, D. H. Uniform shell designs. **Applied Statistics**, 19, 231-239, 1970.
- [18] Determination of copper in water samples by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction LEMOS, V. A.; SANTOS, M. S.; SANTOS, M. J. S.; VIEIRA, D. R.; NOVAES, C. G. **Microchimica Acta** 157, 215–222, 2007.
- [19] BRERETON, P. W. R. G. Experimentals designs II. **Trends in Analytical Chemistry**, V. 15, nº 02, p. 63, 1996.

- 
- [20] NECHAR, M.; MOLINA, M. F. M.; RODRIGUEZ, L. C.; BOSQUE-SENDRA, J. M. The application of Doehlert designs in the optimization of experimental variables in solid phase spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta* 316, 185–193, 1995.
- [21] BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B* 13, 1951.
- [22] LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta* 652, 161–172, 2009.
- [23] BOX, G.E.P., BEHNKEN, D.W., *Technometrics* 2, p. 455, 1960.
- [24] MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Elsevier, 1997.
- [25] BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76, 965-977, 2008.
- [26] FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. Review-Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597, 179–186, 2007.
- [27] OLIVEIRA, F. S.; KORN, M. Spectrophotometric determination of sulphate in automotive fuel ethanol by sequential injection analysis using dimethylsulphonazo(III) reaction. *Talanta* 68, 992–999, 2006.
- [28] BRASIL, J. L.; EVANGELISTA, R. R.; MILCHAREK, C. D.; MARTINS, L. C.; PAVAN, F. A.; SANTOS, A. A.; DIAS, S. L. P.; DUPONT, J.; NOREÑA, C. P. Z.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on Araucaria angustifolia wastes. *Journal of Hazardous Materials B* 133, 143–153, 2006.
- [29] FERNANDEZ, J. M.; BOSQUE-SENDRA, R. J. M.; GARCIA-CAMPAÑA, A. M.; BARRERO, F. A. Chemiluminescence determination of amikacin based on the inhibition of the luminol reaction catalyzed by copper. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 36, 969–974, 2005.
- [30] OTERO-REY, J. R.; MATO-FERNANDEZ, M. J.; MOREDA-PIÑEIRO, J.; ALONSO-RODRIGUEZ, E.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LOPEZ-MAHIA, P.;

- 
- PRADA-RODRIGUEZ, D. Influence of several experimental parameters on As and Se leaching from coal fly ash samples. *Analytica Chimica Acta* **531**, 299-305, 2005.
- [31] SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Application of Box–Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 737–742, 2005.
- [32] SOUZA, A. S.; BRANDÃO, G. C.; SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A.; GANZAROLLI, E. M.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C. Automatic on-line pre-concentration system using a knotted reactor for the FAAS determination of lead in drinking water. *Journal of Hazardous Materials* **141**, 540–545, 2007.
- [33] ZOUGAGH, M.; TORRES, A. G.; ALONSO, E. V.; PAVÓN, J. M. C. Automatic on line preconcentration and determination of lead in water by ICP-AES using a TS-microcolumn. *Talanta* **62**, 503–510, 2004.
- [34] BOSQUE-SENDRA, J. M.; PESCAROLO, S.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M.; ALMANSA-LÓPEZ, E. M. Optimizing analytical methods using sequential response surface methodology. Application to the pararosanine determination of formaldehyde. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **369**, 715–718, 2001.
- [35] MARTENDAL, E.; BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Application of fractional factorial experimental and Box-Behnken designs for optimization of single-drop microextraction of 2,4,6-trichloroanisole and 2,4,6-tribromoanisole from wine samples. *Journal of Chromatography A* **1148**, 131–136, 2007.
- [36] STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K.; RANZ, A.; LANKMAYR, E. Screening and optimization of derivatization in heating block for the determination of aliphatic aldehydes by HPLC. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **69**, 15–24, 2006.
- [37] GFRENER, M.; LANKMAYR, E. Screening, optimization and validation of microwave-assisted extraction for the determination of persistent organochlorine pesticides. *Analytica Chimica Acta* **533**, 203–211, 2005.
- [38] TURNER, C.; WHITEHAND, L. C.; NGUYEN, T.; MCKEON, T. Optimization of a Supercritical Fluid Extraction/Reaction Methodology for the Analysis of Castor Oil

---

Using Experimental Design. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 26-32, 2004.

[39] MIRZA, T.; TAN, H. S. I. Determination of captopril in pharmaceutical tablets by anion-exchange HPLC using indirect photometric detection; a study in systematic method development. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 25, 39–52, 2001.

[40] PREU, M.; GUYOT, D.; PETZ, M. Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of aminoglycoside antibiotics using experimental design for the optimisation of the derivatisation reactions. *Journal of Chromatography A* 818, 95–108, 1998.

[41] SANTOS, Q. O.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; MORENO, I.; SILVA, D. G.; SANTOS, L. Application of Simplex Optimization in the Development of an Automated online Preconcentration System for Manganese Determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21, No. 12, 2340-2346, 2010.

[42] CAMPAÑA, A. M. G.; RODRIGUEZ, L. C.; GONZÁLEZ, A. L.; BARRERO, F. A.; CEBA, M. R. Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. *Analytica Chimica Acta* 348, 237-246, 1997.

[43] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J, M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. *Talanta* 63, 1061 – 1067, 2004.

[44] BEZERRA, M. A. Determinação de metais traço em efluentes de refinaria, vegetais digeridos e em vinhos por espectrometria atômica, após pré-concentração por extração no ponto nuvem e otimização multivariada. Tese de Doutorado. UFBA, Salvador-BA, 2006.

[45] PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B. Revisão – Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova* 19 (3), 268–277, 1996.

[46] PETIT, M. D.; RUCANDIO, M. I. Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment sample. *Analytica Chimica Acta* 401 283–29, 1999.

- 
- [47] SHAW, M. J.; HADDAD, P. R. The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography. ***Environment International*** 30 403-431, 2004.
- [48] FALCIANI, R.; NOVARO, E.; MARCHESINI, M.; GUCCIARDI, M. Mult-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry*** 15, 561-565, 2000.
- [49] LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARMEJO-BARRERA, P. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. ***Química Nova***, V. 24, Nº 6, 734-742, 2001.
- [50] FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da Modificação Química Permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. ***Revista Analytica***, Nº23, Junho/Julho, 2006.
- [51] MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. ***Revista Brasileira de Ciência do Solo***, V. 20, 1996.
- [52] FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. ***Caderno de Saúde Pública***. Rio de Janeiro, 17(3), mai-jun, 2001.
- [53] DEAN, J. R. ***Methods for environmental trace analysis***. Northumbria University, Newcastle, UK, 2003.
- [54] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. ***Fundamentos de Química Analítica***. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [55] GINÉ, M. F. ***Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Indutivamente Acoplado ICP-AES***. Piracicaba-SP: CENA, 1998.
- [56] United States Environmental Protection Agency. Method 200.7. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Method for trace element analysis of water and wastewater. ***Methods for the determination of metals in environmental samples***, 1994.
- [57] SANTOS, J. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, W. N. L. dos; LEMOS, V. A.; GODOY, J. M.; FERREIRA, S. L. C. Uranium determination using atomic

---

spectrometric techniques: An overview. *Analytica Chimica Acta* 674, 143–156, 2010.

[58] WILTSCHE, H.; BRENNER, I. B.; KNAPP, G.; PRATTES, K. Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels—re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22, 1083–1088, 2007.

[59] LOPES, W. da L.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B. de; BEZERRA, M. A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Talanta*. 79,1276–1282, 2009.

[60] MONTASER, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH: Nova Iorque, 1998.

[61] GIL, R. A.; PASINI-CABELLO, S.; TAKARA, A.; SMICHOWSKI, P.; OLSINA, R. A.; MARTÍNEZ, L. D. A novel on-line preconcentration method for trace molybdenum determination by USN-ICP OES with biosorption on immobilized yeasts. *Microchemical Journal* 86, 156–160, 2007.

[62] NÖLTE, J.; *ICP Emission Spectrometry, A practical Guide*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

[63] JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie & Son Ltd.: Nova Iorque, 1992.

[64] OLIVEIRA, E. Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-AES). Universidade de São Paulo, Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica (apostila), 1996.

[65] SANTOS, E. J. Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Tese de doutorado. Florianópolis-SC, 2007.

[66] DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, V. 56 (1), 101-112, 2001.

- 
- [67] SILVA, J. C. J.; BACCAN, N.; NÓBREGA, J. A. Analytical performance of an inductively coupled plasma optical emission spectrometry with dual view configuration. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, V. 14, Nº 2, 310-315, 2003.
- [68] MERMET, J. M.; Ionic to atomic line intensity ratio and residence time in inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry. *Spectrochimica Acta*, V. 44, Nº 11, 1109-1116, 1989.
- [69] BRENNER, I. B.; ZANDER, A.; COLE, M.; WISEMAN, A. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasmas for multi-element analysis: effect of sodium and calcium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 12, 897–906, 1997.
- [70] MERMET, J. M. Revisitation of the matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: the key role of the spray chamber. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 13, 419–422, 1998.
- [71] MERMET, J. M.; POUSSEL, M. E. ICP emission spectrometers: 1995 Analytical figures of merit. *Applied Spectrometry* 49, 12-18, 1995.
- [72] VIEIRA, E. C. Avaliação de potencialidades e aplicações de espectrômetros com plasma acoplado indutivamente em análises químicas. Tese de doutorado, São Carlos-SP, 2007.
- [73] BUDIC, B. Matrix interferences in the determination of trace elements in waste waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 371-377, 2000.
- [74] BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. *Spectrochimica Acta Part B* 55, 1195-1240, 2000.
- [75] FROES, R. E. S.; NETO, W. B.; SILVA, N. O. C. E.; NAVEIRA, R. L. P.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. Multivariate optimization by exploratory analysis applied to the determination of microelements in fruit juice by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 64, 619–622, 2009.
- [76] FROES, R. E. S.; SILVA, N. O. C.; NAVEIRA, R. L. P.; SILVA, J. C. J.; CIMINELLI, V. S. T.; WINDMOLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Determination of inorganic constituents in hemodialysiswater samples using inductively coupled

---

plasma optical emission spectrometry with axially and radially viewed configurations. *Atomic Spectrometry* 28, 8–15, 2007.

[77] TREVIZAN, L. C.; VIEIRA, E. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B* 60, 575–581, 2005.

[78] CHIRINOS, J.; FERNANDEZ, A.; FRANQUIZ, J. Multi-element optimization of the operating parameters for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a charge injection device detector for the analysis of samples dissolved in organic solvents. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 13, 995–1000, 1998.

[79] MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH, Weinheim, Germany, 1987.

[80] SADLER, D. A.; LITTLEJOHN, D.; PERKINS, C. V. Use of signal-to-root background ratio as the optimization parameter for inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with charged-coupled device detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11, 207-212, 1996.

[81] ETXEBARRIA, N.; ANTOLÍN, R.; BORGE, G.; POSADA, T.; RAPOSO, J. C. Optimisation of flow-injection-hydride generation inductively coupled plasma spectrometric determination of selenium in electrolytic manganese. *Talanta* 65, 1209-1214, 2005.

[82] OLIVEIRA, A. A. Determinação de iodo por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial. Dissertação de mestrado. São Carlos – SP, 2009.

[83] FROES, R. E. S.; NETO, W. B.; NAVEIRA, R. L. P.; SILVA, N. C.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. *Microchemical Journal* 92, 68–72, 2009.

[84] PORFÍRIO, D. M.; OLIVEIRA, E. Determinação de alguns elementos em adoçantes artificiais por ICP OES. *Revista Analytica*, Nº21, Fevereiro/Março, 2006.



- 
- [85] DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; TODOLI, J. L.; MERMET, J. M. Effect of Sodium during the aerosol transport and filtering in Inductively Coupled Plasma atomic emission spectrometry. ***Spectrochimica Acta B*** 53, 593-600,1998.
- [86] CRISPINO, C. C. Determinação de As, Sb e Se em material agrônômico por espectrometria de emissão óptica acoplada a plasma induzido com geração de hidretos (HG-ICP OES). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, SP, 2005.
- [87] MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. ***Química Nova***, Vol. 27, No. 2, 251-260, 2004.
- [88] PAOLIELLO, M. M. B; CHASIN, A. A. M. *Série Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*, V.3. Salvador-BA, CRA, 2001.
- [89] LEE, J. D.; ***Química inorgânica não tão concisa***. 5 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.
- [90] TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. ***Química Nova***, V. 27, No. 5, 754-762, 2004.
- [91] EISLER, R. ***Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants and Animals***. Lewis Publishers, New York, 2000.
- [92] JUBERG, D. R.; KLEIMAN, C. F.; KNOW, S. C. Position paper of the American council on science and health: lead and human health, ***Ecotoxicology and Environmental Safety*** 38, 162, 1997.
- [93] HERNÁNDEZ-OCHOA, I.; GARCIA-VARGAS, G.; LOPEZ-CARRILLO, L.; RUBIO-ANDRADE, M.; MORÁN-MARTINEZ, J.; CEBRIÁN, M. C.; QUINTANILLA-VEGA, B. Low lead environmental exposure alters semen quality and sperm chromatin condensation in northern Mexico. ***Reproductive Toxicology*** 20, 2005.
- [94] BAIRD, C. ***Química Ambiental***. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [95] TAKSER, L.; MERGLER, D.; LAFOND, J. Very low level environmental exposure to lead and prolactin levels during pregnancy. ***Neurotoxicology and teratology*** 27, 505, 2005.

- 
- [96] LIMA, D. C. Estudo crítico empregando otimização multivariada na determinação de cádmio e chumbo empregando espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos - avaliação do estuário do rio São Paulo, Bahia. Tese de Doutorado. UFBA, Salvador-BA, 2011.
- [97] WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, ISBN 3-527-28571-7, 1999.
- [98] THURMAN, E. M.; **Solid-phase extraction**. New York: Wiley, 1998.
- [99] TIAN, H.; CHANG, X.; HU, Z.; YANG, K.; HE, Q.; ZHANG, L.; TU, Z. Activated carbon modified with 4-(8-hydroxyquinoline-azo)benzamidine for selective solid-phase extraction and preconcentration of trace lead from environmental samples. **Microchimica Acta** 171, 225–232, 2010.
- [100] EZODDIN, M.; SHEMIRANI, F.; ABDI, K.; SAGHEZCHI, M. K.; JAMALI, M. R. Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Journal of Hazardous Materials** 178, 900–905, 2010.
- [101] SARACOGLU, S.; SOYLAK, M. Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for separation and pre-concentration of some metal ions in natural water and soil samples. **Food and Chemical Toxicology** 48, 1328–1333, 2010.
- [102] TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal** 77, 163–175, 2004.
- [103] NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta** 71, 1075–1082, 2007.
- [104] BISPO, M. S.; MORTE, E. S. B.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M.; COSTA, A. C. S. Determination of Pb in river water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after ultrasound-assisted coprecipitation with manganese dioxide. **Spectrochimica Acta Part B** 60, 653–658, 2005.

- 
- [105] ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. *Talanta* 58, 831-840, 2002.
- [106] CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. *Química Nova*, V. 25, No. 5, 748-752, 2002.
- [107] ANTHEMIDIS, A. N.; KOUSSOROPLIS, S. J. V. Determination of chromium(VI) and lead in water samples by on-line sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column. *Talanta* 71, 1728–1733, 2007.
- [108] ZACHARIADIS, G. A.; ANTHEMIDIS, A. N.; BETTAS, P. G.; STRATIS, J. A. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 57, 919–927, 2002.
- [109] SAÇMACI, Ş.; KARTAL, Ş. Determination of some trace metal ions in various samples by FAAS after separation/preconcentration by copper(II)-BPHA coprecipitation method. *Microchim Acta* 170, 75–82, 2010.
- [110] SANTOS, W. N. L.; SANTOS, C. M. M.; COSTA, J. L. O.; ANDRADE, H. M. C.; FERREIRA, S. L. C. Multivariate optimization and validation studies in on-line preconcentration system for lead determination in drinking water and saline waste from oil refinery. *Microchemical Journal* 77, 123–129, 2004.
- [111] ANTHEMIDIS, A. N.; GIAKISIKLI, G.; XIDIA, S.; MIRÓ, M. On-line sorptive preconcentration platform incorporating a readily exchangeable Oasis HLB extraction micro-cartridge for trace cadmium and lead determination by flow injection–flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 98, 66–71, 2011.
- [112] GARCÍA-OTERO, N.; TEIJEIRO-VALIÑO, C.; OTERO-ROMANÍ, J.; PEÑA-VÁZQUEZ, E.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, P. On-line ionic imprinted polymer selective solid-phase extraction of nickel and lead from seawater and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 395, 1107–1115, 2009.

- 
- [113] SOYLAK, M.; TUZEN, M.; NARIN, I. Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on Amberlite XAD-1180/PV. *Química Nova*, V. 29, Nº 2, 203-207, 2006.
- [114] ANTHEMIDIS, A. N.; ADAM, I. S. I.; ZACHARIADIS, G. A. Poly(etheretherketone)-turnings a novel sorbent material for lead determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry and factorial design optimization. *Talanta* 81, 996–1002, 2010.
- [115] SARACOGLU, S.; SOYLAK, M.; PEKER, D. S. K.; ELCI, L.; SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A.; FERREIRA, S. L. C. A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 575, 133–137, 2006.
- [116] EFENDIOGLU, A.; ASCI, M. Y.; BATI, B. Preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with *N,N*-Bis(*o*-vanillinidene)-ethylenediamine and their determination by FAAs in water samples. *Analytical Sciences*, V. 26, 1283-1288, 2010.
- [117] GAMA, E. M.; LIMA, A. S.; LEMOS, V. A. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/MeBTANC *Journal of Hazardous Materials* B136, 757–762, 2006.
- [118] BURHAM, N. Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam. *Desalination* 249, 1199–1205, 2009.
- [119] TOKMAN, N.; AKMAN, S.; OZEROGLU, C. Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer. *Talanta* 63, 699–703, 2004.
- [120] PORTUGAL, L. A.; FERREIRA, H. S.; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 87, 77–80, 2007.
- [121] MARTINIS, E. M.; BERTÓN, P.; ALTAMIRANO, J. C.; HAKALA, U.; WUILLOUD, R. G. Tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride ionic liquid single-drop microextraction for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in water samples. *Talanta* 80, 2034–2040, 2010.

- 
- [122] MANZOORI, J. L.; AMJADI, M.; ABULHASSANI, J. Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 644, 48–52, 2009.
- [123] NOVAES, C. G.; SANTOS, J. S.; FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A. Synthesis of a new solid phase extractor and its application to preconcentration and determination of lead in water samples. *Journal of AOAC International* 93, 1609-1615, 2010.
- [124] Disponível em: <http://www.coficpolo.com.br>. Acessado em 01.02.2011.
- [125] Manual LAB-01-53. Como determinar metais por espectrometria de plasma. CETREL S.A. Revisado em 21/05/2010.
- [126] EPA-3050. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3050.pdf>. Acessado em 19 de março de 2010.
- [127] EPA-3051. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>. Acessado em 19 de março de 2010.
- [128] Statistica for windows, Statisoft, Inc. 2300 East 14<sup>th</sup> Street , Tulsa OK741014, USA, 1999.
- [129] JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1<sup>st</sup> ed., Black & Son Ltd., London, 1992.
- [130] DRIEHAUS, W.; JEKEL, M. Determination of As (III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Frenesi Journal Analytical Chemistry* 343, 352-356, 1992.
- [131] VIEIRA, E. C. Avaliação de potencialidades e aplicações de espectrômetros com plasma acoplado indutivamente em análises químicas. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [132] PETRY, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. Dissertação de mestrado. Porto Alegre, 2005.
- [133] NOVOTNY, I.; FARINAS, J. C.; JIA-LIANG, W.; POUSSSEL, E.; MERMET, J. M. Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 51, 1517-1526, 1996.

- 
- [134] TODOLI, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction – Review. ***Spectrochimica Acta Part B*** 54, 895-929, 1999.
- [135] Tutorial de operação do ICP Spectro Ciros / Vison V. 1.50.0534. SPECTRO Sul Americana. Páginas 44 e 56-58.
- [136] INMETRO, DOQ-CGCRE-008 – Revisão 02 – JUNHO/2007 01/24: orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos.
- [137] Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em 19.08.2011.
- [138] Disponível em: <http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf>. Acessado em 19.08.2011.
- [139] Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. Acessado em 19.08.2011.
- [140] Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acessado em 19.08.2011.
- [141] Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acessado em 19.08.2011.
- [142] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. ***Princípios de análise instrumental***. 5<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [143] NASCIMENTO, A. N.; NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V. Closed-vessel microwave-assisted digestion using a diluted oxidant mixture for trace element determination in petrochemical samples by axially-viewed ICP OES. ***Brazilian Journal of Analytical Chemistry*** 03, 131–135, 2011.
- [144] LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A. An automated preconcentration system for the determination of manganese in food samples. ***Journal of Food Composition and Analysis*** 22, 337–342, 2009.
- [145] LEMOS, V. A.; BALIZA, P. X.; CARVALHO, A. L.; OLIVEIRA, R. V.; TEIXEIRA, L. S. G.; BEZERRA, M. A. Development of a new sequential injection in-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in food samples. ***Talanta*** 77, 388–393, 2008.

- 
- [146] NOVAES, C. G. Sistema automatizado de pré-concentração para determinação de manganês: avaliação de alimentos consumidos na cidade de Jequié-Bahia. Dissertação de mestrado. UESB - Jequié-BA, 2008.
- [147] BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Terceira edição, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2001.
- [148] FANG, Z. **Flow Injection Separation and Preconcentration**. John Wiley & Sons, New York, NY, 1993.
- [149] SKOOG, D. A., HOLLER, J. F., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Quinta edição, Editora Bookman, Porto Alegre – RS, 2002.
- [150] WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-Resolution Continuum-source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect? *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 2, 220-229, (2003).
- [151] BURHAM, N.; AZEEM, S. A.; EL-SHAHAT, M. F. Solid phase selective separation and green preconcentration of Cu, Zn, Pb and Cd in drinking water by using novel functionalized resin. **Central European Journal of Chemistry** 7, 945-954, 2009.
- [152] TOKALIOGLU, S.; BUYUKBAS, H.; KARTAL, S. Preconcentration of trace elements by using 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol functionalized Amberlite XAD-1180 resin and their determination by FAAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 17, 98-106, 2006.
- [153] MEMON, S. Q.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; KHUHAWAR, M. Y. Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent. **Journal of Colloid and Interface Science** 291, 84-91, 2005.
- [154] TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta** 56, 735-744, 2002.
- [155] LEMOS, V. A.; SANTOS, J. S.; NUNES, L. S. Synthesis and application of a new functionalized resin in on-line preconcentration of lead. **Separation Science and Technology** 40, 1401-1414, 2005.

- 
- [156] WANG, A. X.; WU, D. M.; XIE, W. B.; QUO, L. P. In situ preconcentration and determination of trace lead in water sample with amberlite XAD-2 functionalized with dithizone. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 34, 1315-1318, 2006.
- [157] KUMAR, M.; RATHORE, D. P. S.; SINGH, A. K. Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II). *Talanta* 51, 1187-1196, 2000.
- [158] TOKAHOGLU, S.; CETIN, V.; KARTAL, S. Amberlite XAD-1180 modified with thiosalicylic acid: A new chelating resin for separation and preconcentration of trace metal ions. *Chemia Analityczna* 53, 263-276, 2008.



# *APÊNDICE A*

Apêndice A – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>.

Ensaio	Potência (W)	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do fluxo de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	AI 394,401 nm	AI 396,152 nm	B 182,641 nm	B 249,773 nm
1	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	93627700	119462000	25597700	93158800
2	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	5353330	8818350	5206310	14029200
3	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	85104700	107262000	19533300	73780900
4	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	5225160	8560740	4488540	11982900
5	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	92656100	119457000	23336800	84861300
6	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	5255170	8619750	4997690	13118700
7	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	86396100	109732000	20920300	76895200
8	- 1 (1200)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	5066560	8368320	4461430	11770100
9	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	179638000	223030000	38901600	147477000
10	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	13321200	20642200	14965500	44820300
11	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	170111000	210207000	35581200	137185000
12	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	13143100	20355500	14183700	43337600
13	+ (1400)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	-1 (0,50)	177553000	223143000	40652200	151173000
14	+ (1400)	+ 1 (1,00)	- 1 (12,0)	+1 (1,0)	12871900	19993200	14739900	44047400
15	+ (1400)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	-1 (0,50)	170229000	211145000	37245500	140130000
16	+ (1400)	+ 1 (1,00)	+ 1 (14,0)	+1 (1,0)	12699400	19774500	14031600	42041200
17 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)	26194100	38279200	20236300	63126100
18 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)	26222100	38320100	20261700	62700400
19 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (0,75)	26313900	38229500	20340600	62809100

PC – Ponto central

Apêndice A – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Ba 233,527 nm</b>	<b>Ba 455,404 nm</b>	<b>Ca 422,673 nm</b>	<b>Cd 226,502 nm</b>	<b>Cd 228,802 nm</b>	<b>Co 228,616 nm</b>	<b>Co 237,862 nm</b>	<b>Cr 283,563 nm</b>	<b>Cr 284,325 nm</b>
1	88763300	259766000	263996000	136496000	113549000	70356700	59287800	183196000	176514000
2	11281200	136861000	48243900	11322400	13997600	7759380	6591440	23252500	27166600
3	59361500	184392000	212457000	112316000	97392400	58020500	50589200	148981000	147591000
4	9948730	134800000	49161800	10038400	12729300	7076910	5969700	20959900	24793300
5	100044000	290717000	289173000	146667000	118615000	75400300	61874000	196372000	185790000
6	10727800	134172000	48099500	11077200	13550600	7555830	6456470	22561700	26845200
7	76692900	220937000	235452000	126983000	106780000	64242000	54641700	166115000	161009000
8	9444100	126633000	48177500	9857580	12240600	6911740	5839530	20381900	24975300
9	147867000	372107000	389836000	230599000	183578000	132337000	112861000	331080000	320115000
10	61612100	276589000	68064700	59244300	60866400	33827600	25216300	105365000	96363600
11	114184000	301440000	334118000	200519000	165892000	115609000	101550000	288847000	285149000
12	59231200	279242000	69900700	56264000	58522600	32901400	24444700	102420000	93360900
13	160641000	400802000	408309000	243363000	188688000	138472000	116032000	345562000	329906000
14	57671700	268222000	66571700	55947400	57535200	32482700	24353700	100367000	92068700
15	133825000	346024000	363562000	217234000	174049000	123402000	106340000	307986000	299142000
16	55865200	266068000	66295600	53003000	55499600	31038600	23261200	96328000	88779100
17 (PC)	98956500	310114000	98697800	112830000	93610300	57585400	40902400	168098000	145508000
18 (PC)	99161500	305411000	99807600	113860000	93358900	56986600	40645900	168932000	145686000
19 (PC)	99686900	308265000	99862100	113613000	93848400	57824600	41249800	168577000	145883000

PC – Ponto central

Apêndice A – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Cu 324,754 nm</b>	<b>Cu 327,396 nm</b>	<b>Fe 238,204 nm</b>	<b>Fe 261,187 nm</b>	<b>K 766,491 nm</b>	<b>Mg 285,213 nm</b>	<b>Mn 257,611 nm</b>	<b>Mn 293,930 nm</b>
1	160640000	121399000	88521900	60433400	137176000	361608000	210747000	107881000
2	51384100	27034500	11094700	5310800	15039400	114167000	56191300	9569330
3	143378000	109132000	69386400	52371000	119273000	288050000	147462000	92292700
4	51198600	26322400	9832490	4810630	15131300	110734000	51471100	8509980
5	164067000	121952000	94784100	61451400	136616000	402040000	248582000	111477000
6	52785800	27188700	10726800	5172880	14733500	115139000	54445600	9184550
7	150318000	113009000	79075700	55191500	124094000	331388000	185006000	98245800
8	49731700	25936800	9650140	4702860	14953200	108064000	48520000	8320160
9	282790000	223320000	155330000	115306000	238758000	575820000	337558000	205151000
10	95856300	51435800	52473000	21413600	22132900	278739000	250240000	43800600
11	262135000	209935000	133499000	106053000	225343000	480891000	254550000	185668000
12	95235100	50864800	51046400	20674500	22127900	279781000	242187000	42911700
13	284415000	222291000	165198000	117265000	238387000	615010000	381362000	209055000
14	91931600	49653900	50339400	20432600	21209200	271191000	235170000	42020900
15	267615000	212156000	144594000	109136000	227263000	522748000	302947000	191483000
16	90283300	48865200	47983900	19803900	21111600	267995000	228282000	40308000
17 (PC)	112749000	64407900	87802600	34983200	35963000	386771000	375139000	74951000
18 (PC)	112156000	64083600	88407300	35011200	36016300	385595000	376522000	75000000
19 (PC)	113287000	64493200	88823700	35117300	36010800	385766000	376849000	74679800

PC – Ponto central

Apêndice A – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Mo 379,825 nm</b>	<b>Na 588,995 nm</b>	<b>Na 589,592 nm</b>	<b>Ni 231,604 nm</b>	<b>Ni 341,476 nm</b>	<b>Pb 168,215 nm</b>	<b>Pb 220,353 nm</b>
1	72600600	1982670000	656421000	63149000	180848000	1274920	40411800
2	1384960	188051000	102759000	5252520	11211600	97729	1856960
3	67327400	1732740000	575440000	54380000	165356000	1195150	36014400
4	1258640	203035000	111041000	4775450	10734500	87073	1690180
5	70394100	1969580000	654552000	65524800	177188000	1245840	40437500
6	1381990	181693000	98151100	5198090	11017100	98682	1873230
7	67159000	1778300000	586597000	58287200	167019000	1193730	37460900
8	1259730	182813000	99366200	4692640	10584800	90782	1698470
9	143517000	4271690000	1169310000	120497000	350701000	2222350	80691500
10	5982840	315502000	167997000	22708500	29098300	238110	6994180
11	138248000	4002920000	1074190000	109558000	334778000	2151780	75562400
12	5609500	319820000	170214000	21895800	28528000	228425	6579250
13	140982000	4243120000	1168650000	123834000	344969000	2196970	80529300
14	5716110	281295000	148318000	21802100	28058000	237439	6579700
15	136901000	3994590000	1073260000	113850000	334021000	2153460	76481700
16	5362620	282673000	149233000	20754200	27338400	224477	6265360
17 (PC)	15370800	538075000	277906000	39958900	52078700	416940	13902700
18 (PC)	15366200	539446000	278651000	40081700	52097600	413796	13870100
19 (PC)	15414100	535672000	276530000	40229400	52434900	414177	14077400

PC – Ponto central

Apêndice A – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Si 212,412 nm</b>	<b>Si 251,612 nm</b>	<b>Ti 323,452 nm</b>	<b>Ti 334,941 nm</b>	<b>V 309,311 nm</b>	<b>V 311,071 nm</b>	<b>Zn 202,548 nm</b>	<b>Zn 213,856 nm</b>
1	38796400	66867500	239294000	206242000	202430000	150033000	167198000	151330000
2	3814440	6555700	49764400	48780700	35687200	19095600	5218640	17230400
3	34914100	60172900	200168000	171054000	170521000	130695000	138158000	130107000
4	3460100	6008660	46706100	46492400	32796400	17464000	4443230	15111100
5	38832600	67249000	253503000	218530000	214124000	153942000	183053000	161708000
6	3781930	6609970	49428700	48146000	35127100	18871700	5042480	16673500
7	35966000	62675300	220556000	188833000	187542000	138548000	156897000	143646000
8	3435990	6040510	45047400	44646500	31949500	17254900	4287560	14671100
9	74448600	123587000	404071000	357600000	355889000	277637000	287133000	233456000
10	11558000	21179400	163247000	148397000	126610000	66646300	50570700	91515600
11	70240600	115938000	359202000	315201000	316800000	254816000	246656000	208824000
12	11037800	20571900	158343000	147172000	123208000	64689200	47262200	87482800
13	74505100	123766000	419957000	368428000	368062000	281546000	307366000	244738000
14	11087800	20859600	153747000	140898000	120225000	63576200	46886500	86784700
15	71078800	118128000	380712000	335089000	334043000	262650000	270680000	224227000
16	10655400	19822500	148249000	135915000	115745000	61285200	43679000	83819700
17 (PC)	17252700	32663000	219771000	198418000	179374000	98113200	125373000	147642000
18 (PC)	17258500	32568600	219529000	198276000	178569000	99359400	125933000	148265000
19 (PC)	17277700	32878600	220630000	198531000	179444000	99397900	126568000	147845000

PC – Ponto central

# *APÊNDICE B*

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>.

Ensaio	Potência (W)	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	Vazão do fluxo da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	Conc. HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )
1	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
2	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
3	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
4	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
5	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
6	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
7	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
8	- 1 (1200)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
9	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
10	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
11	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
12	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
13	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
14	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
15	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
16	- 1 (1200)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
17	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
18	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
19	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
20	+ (1400)	- 1 (0,70)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
21	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
22	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
23	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
24	+ (1400)	- 1 (0,70)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
25	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
26	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
27	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
28	+ (1400)	+ 1 (1,0)	- 1 (12,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
29	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	- 1 (0,16)
30	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	- 1 (1,40)	+ (0,80)
31	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	- 1 (0,16)
32	+ (1400)	+ 1 (1,0)	+ 1 (14,0)	+ 1 (2,70)	+ (0,80)
33 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)
34 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)
35 (PC)	0 (1300)	0 (0,85)	0 (13,0)	0 (2,05)	0 (0,48)

PC – Ponto central



Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>AI 394,401</b>	<b>AI 396,152 nm</b>	<b>B 249,677 nm</b>	<b>B 249,773</b>	<b>Ba 233,527 nm</b>	<b>Ba 455,404 nm</b>
1	31901	64344	32501	64552	78455	1933050
2	31254	62890	30340	60307	78137	1903950
3	34786	70914	35828	72344	95247	2398890
4	34069	69089	33521	67456	86077	2131420
5	31794	65049	30107	60411	77584	2032000
6	30612	62322	27555	55442	71312	1864920
7	34173	70518	32333	65532	85050	2261250
8	33512	68766	30371	61434	78989	2068760
9	30768	62142	31526	63606	81071	2095470
10	30131	60495	29936	60082	73656	1879150
11	33000	67494	34243	69370	93792	2481500
12	32422	65964	32533	65697	79854	2075010
13	29890	61044	28690	57747	81374	2262530
14	29236	59796	26932	53956	67061	1816190
15	32029	65970	31013	62096	72473	1987650
16	30641	62902	28462	56866	71310	1957740
17	59380	106881	67969	131683	179892	2516840
18	57052	102065	63547	123452	175850	2437890
19	63430	116607	75066	147424	202771	2832150
20	62217	112599	70922	137808	197647	2763740
21	58397	107137	63818	124865	174968	2507950
22	56283	102367	60476	116901	169301	2437700
23	62632	116753	71588	140534	196359	2855640
24	60346	111610	66607	130847	190154	2755100
25	55932	100393	64358	124690	168298	2389290
26	54082	96531	61512	118855	165161	2330250
27	60813	112417	73491	145479	197151	2806860
28	58597	107132	69051	135951	190507	2704310
29	55013	100219	60821	118143	162889	2386440
30	52690	95528	58557	114919	159940	2330910
31	59605	111524	69664	137862	188693	2795300
32	57431	106327	65551	129314	184319	2712670
33 (PC)	44722	87930	48002	97852	135384	2479400
34 (PC)	44755	87292	48630	98650	135213	2483000
35 (PC)	43671	87930	48487	99157	134884	2400370

PC – Ponto central

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Ca 393,366 nm</b>	<b>Ca 422,673 nm</b>	<b>Cd 226,502 nm</b>	<b>Co 228,616 nm</b>	<b>Co 237,862 nm</b>	<b>Cr 283,563 nm</b>
1	8535280	384663	73016	45908	27915	140818
2	7616960	320474	70870	45462	27438	141818
3	9508830	439324	83264	51282	30642	157523
4	8356820	354635	79368	50107	29955	155727
5	7743030	379140	67969	43111	26024	133692
6	7248820	332133	63560	41431	24765	130668
7	8419220	418805	73759	46634	27945	143793
8	8359090	382955	70599	45708	27375	143333
9	7949070	359339	70445	44046	26495	135810
10	7559710	324145	67614	43303	25911	135424
11	8595740	398695	76271	47471	28511	146679
12	8342750	358906	73656	47016	28111	147404
13	7641490	372076	62525	40002	24238	124387
14	7425770	333385	59643	39265	23572	123920
15	9582810	470816	65777	42570	26174	132332
16	7833180	356235	62613	41509	25303	131306
17	13551100	496019	208765	113110	64184	313989
18	10955600	388377	198513	109790	61620	308184
19	15377300	562408	237466	127535	71026	351758
20	12431100	434682	225872	123516	69199	345069
21	12666000	491029	199041	108172	60961	302925
22	10812900	396952	187380	104527	58898	295059
23	14440500	558284	224401	121652	67979	338278
24	12087000	445178	211953	117181	65295	329977
25	12169500	437810	194694	105529	59817	295679
26	10386000	359822	186381	103601	58295	291081
27	13826100	501112	228697	123011	68403	341917
28	11785500	408368	215858	118147	66019	333052
29	11671000	441754	184844	100977	57142	284371
30	10240200	367641	177042	99250	55638	280899
31	13699000	516381	214218	116688	65140	325895
32	11824900	423666	203503	113349	62995	320640
33 (PC)	10454900	408870	129605	80012	46095	237484
34 (PC)	10422600	415595	137221	80849	45545	236752
35 (PC)	10472900	413553	138214	80429	45745	236716

PC – Ponto central

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Cu 324,754 nm</b>	<b>Cu 327,396 nm</b>	<b>Fe 238,204 nm</b>	<b>Fe 261,187m</b>	<b>K 766,491 nm</b>	<b>Mg 279,553 nm</b>
1	197555	86975	65197	28734	151642	4035100
2	200541	88414	65103	28475	140951	4033980
3	225697	98351	72392	31336	165735	4432730
4	223296	97769	71393	30909	151141	4392330
5	198780	86911	60522	26444	158897	3812460
6	196606	85748	58497	25590	142852	3613080
7	218224	94965	65132	28152	172243	4032440
8	217423	94883	64632	28080	157866	4001350
9	199951	97385	61738	26863	141572	3797860
10	201059	88031	60985	26483	131177	3742480
11	220510	95819	66407	28785	155456	4089990
12	221538	96854	66405	28756	144296	4052630
13	193272	84095	55812	24534	146453	3509840
14	193892	84834	54996	24219	135168	3405880
15	206575	90357	60178	26616	160748	3747210
16	206387	90583	58965	26192	148375	3675420
17	281085	132159	156715	65016	186051	9060270
18	280729	132257	153383	63147	175173	8765130
19	317937	147857	176219	71652	204666	10253200
20	312949	146244	172322	70299	190939	9950460
21	279746	130566	151123	61815	193000	8785220
22	274968	129060	145765	60245	179513	8482150
23	314742	145273	169199	68674	212832	9875900
24	309031	142835	163900	66484	196502	9563710
25	268822	126825	145961	60654	166659	8425140
26	267705	125749	143761	59733	157908	8221360
27	314785	145420	170811	68926	191420	9778190
28	308449	143225	165240	67126	177850	9462190
29	265925	124042	139493	57832	171932	8164350
30	265861	124074	137694	56867	162315	7967260
31	308693	141702	162324	65819	196184	9377030
32	305316	140770	158352	64062	182952	9177030
33 (PC)	265762	118165	112131	47084	170088	6728630
34 (PC)	265083	117522	113284	46477	168883	6716290
35 (PC)	251217	117866	111815	46724	170099	6794050

PC – Ponto central

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Mg 285,213 nm</b>	<b>Mn 257,611 nm</b>	<b>Mn 403,076 nm</b>	<b>Mo 202,030 nm</b>	<b>Mo 203,844 nm</b>	<b>Na 588,995 nm</b>
1	427177	333261	65179	2417	2307	32754200
2	405504	331807	64858	2379	2388	31417200
3	481054	367645	70183	2133	2234	36646900
4	446331	360987	69867	2295	2430	34109000
5	427009	311976	64955	1830	1916	35892100
6	395079	300713	63884	1954	2079	33170000
7	464777	334948	70278	1836	1941	39148900
8	434895	330873	70181	1972	2112	36332700
9	422416	313272	62644	2013	2123	31373400
10	396935	308542	62450	2149	2285	29056600
11	463516	338063	67922	2026	2137	34347900
12	436212	337196	68304	2172	2320	31948600
13	405938	287686	62623	1745	1848	32861300
14	381836	272436	62167	1873	2002	30659000
15	433823	313024	69430	1680	1766	35232300
16	405394	308575	68807	1815	1942	32475500
17	675233	704446	95388	6931	7302	40527100
18	640563	685199	94751	7008	7399	38181600
19	762055	795621	102140	7037	7407	45071400
20	715105	772685	101728	7202	7633	42465500
21	678563	682044	93734	6358	6707	43826800
22	635507	657728	92896	6466	6854	41472900
23	761928	769287	101074	6432	6774	49127700
24	711936	739460	100032	6589	7005	45418400
25	634833	655252	88759	6690	7051	36273300
26	603903	639791	88495	6797	7179	33861200
27	745842	768860	97842	6704	7058	42202800
28	696970	741944	97147	6871	7260	38775300
29	631609	635900	87707	6122	6444	38764700
30	603601	619497	87409	6214	6578	36453500
31	734247	739986	96522	6096	6418	44705100
32	692601	717187	95864	6222	6603	41509700
33 (PC)	588132	540210	80955	3741	3970	39835000
34 (PC)	588706	545084	80367	3749	4042	39260600
35 (PC)	584659	540902	80378	3781	4009	39651100

PC – Ponto central

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

Ensaio	Na	Ni	Ni	Pb	Pb	Si
	589,592 nm	231,604 nm	341,476 nm	168,215 nm	220,353 nm	212,412 nm
1	16610200	28720	45671	218	8080	12397
2	15787100	28307	46388	210	7976	12406
3	18579500	32094	49146	214	9006	13708
4	17068100	31153	49890	217	8694	13778
5	18196600	26773	43604	194	7563	11624
6	16657900	25543	43300	191	7188	11382
7	19829400	28729	46325	195	7983	12436
8	18359500	28154	47238	188	7724	12281
9	15431000	27546	44010	207	7906	12244
10	14285300	26810	44541	207	7679	12200
11	16927000	29494	46836	204	8373	13137
12	15768000	29199	47863	201	8192	13241
13	16329900	24831	41586	187	7039	11117
14	15069800	24219	41954	186	6829	10995
15	17567100	26358	44747	187	7306	11029
16	16387100	25592	45211	186	7106	10866
17	19642900	74367	94379	585	23796	25460
18	18360900	71511	93553	575	23028	24828
19	22040100	82978	100079	575	25805	28025
20	20688000	80466	99908	579	25262	27557
21	21283600	70545	89973	544	22507	24162
22	19983600	67961	89282	541	21784	23575
23	24063700	78846	95491	538	24217	26653
24	22305300	75735	95069	542	23524	25896
25	17338800	69550	89194	562	22390	24422
26	16199400	67559	88885	558	21811	24085
27	20260000	79598	95606	551	24593	27472
28	18596800	76734	95404	554	23807	26819
29	18452800	65905	85016	524	20979	23116
30	17268100	64264	84786	524	20489	22828
31	21277200	75287	91792	516	23029	25871
32	19920500	72729	91494	511	22381	25351
33 (PC)	19425500	51331	68234	348	14613	19277
34 (PC)	19117300	50792	67394	347	14641	19550
35 (PC)	19164600	50701	66371	348	14865	19500

PC – Ponto central

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

<b>Ensaio</b>	<b>Si 251,612 nm</b>	<b>Sn 175,790 nm</b>	<b>Sn 189,991 nm</b>	<b>Sr 407,771 nm</b>	<b>Ti 323,452 nm</b>	<b>Ti 334,941 nm</b>
1	29778	176	5782	5022730	302449	417308
2	29433	175	5959	4943390	307669	418900
3	33373	174	6824	5575540	342925	463550
4	32975	181	6705	5438670	340380	459269
5	28423	157	5747	4939930	293738	399232
6	27500	155	5658	4731270	288883	388899
7	30548	160	6219	5353750	319754	431260
8	29952	159	6103	5260660	318801	430725
9	29801	178	6029	4891070	298742	402651
10	29147	170	6109	4804190	298544	399476
11	32081	170	6549	5322520	325713	437685
12	31633	165	6468	5260290	327045	439174
13	21207	155	5373	4746730	278142	376854
14	26576	154	5458	4629270	278914	373449
15	26750	149	5439	5102680	295588	411605
16	26030	147	5427	5007480	297104	411099
17	57861	527	16767	6920210	554364	721839
18	55705	517	16789	6711770	553547	715576
19	63772	522	18821	7766900	627667	816708
20	62070	524	18550	7485010	618673	806266
21	55179	493	16084	6881160	542434	705019
22	53440	488	16060	6668660	534245	689598
23	61561	484	18011	7787260	610772	795406
24	59127	488	17490	7495080	601403	777588
25	55329	504	14359	6550250	528657	681445
26	53863	503	16458	6400460	526435	677993
27	62873	499	18410	7685030	618319	802133
28	60670	504	17977	7378470	607061	785772
29	52876	471	13718	6520540	513602	665527
30	51583	473	15516	6427240	514928	661048
31	59693	468	17216	7575540	596605	777741
32	57912	465	17084	7391860	592127	766417
33 (PC)	48134	303	11613	6596580	465926	608953
34 (PC)	46395	305	11548	6578340	466678	609144
35 (PC)	46608	305	11438	6551400	466203	610938

PC – Ponto central

Apêndice B – Tabela contendo matriz e resultados individuais (intensidade) para o planejamento fatorial 2<sup>5</sup>. Continuação.

Ensaio	TI	TI	V	V	Zn	Zn
	190,864 nm	276,787 nm	309,311 nm	311,071 nm	202,548 nm	213,856 nm
1	3942	11948	246067	161672	52488	98401
2	3948	11715	247628	162991	50462	91911
3	4489	12607	276053	180680	58805	108620
4	4390	12310	273657	179951	55822	100648
5	3895	10918	235578	154141	46736	90035
6	3761	10457	230898	150888	43197	81648
7	4179	11176	255197	167000	49750	96382
8	4034	10873	254815	167233	47792	89453
9	4121	11547	239210	156239	48297	93900
10	4034	11269	239238	156414	45861	87088
11	4395	11897	260116	170000	51319	100785
12	4290	11657	261840	171130	49772	94494
13	3737	10308	222423	145549	41289	84050
14	3657	9883	221682	145177	39145	77564
15	3718	10636	235551	154538	44101	90602
16	3650	10295	234652	153717	41631	83501
17	10229	35715	468513	308723	211877	227600
18	9889	34883	461860	304252	198720	211286
19	11037	36600	528635	347206	240481	257178
20	10837	36309	517718	341024	227174	239132
21	9729	33131	455353	299425	198028	218593
22	9475	32506	444779	292920	184128	200650
23	10568	33917	512136	336372	222997	245767
24	10233	33478	499170	327776	207813	225314
25	9176	33774	442979	291370	194789	214816
26	9716	33182	437993	288033	183903	200699
27	10804	34583	517245	338665	226585	251694
28	10547	34147	504873	331305	212685	231583
29	8680	31335	430124	282508	181072	205779
30	9108	30809	426171	279971	171211	192125
31	10154	32097	499082	326463	209571	238741
32	9979	31545	490325	320874	196939	220232
33 (PC)	7029	20550	388504	254923	117003	162447
34 (PC)	6934	20329	373045	240326	116807	161664
35 (PC)	6923	20401	385009	251539	116607	161375

PC – Ponto central

# *APÊNDICE C*



Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação.

Parâmetros	Unidade	Branco							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0540	-0,0520	-0,0500	-0,0540	-0,0540	-0,0500	-0,0530	-0,0524	0,0018	3,46
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0260	-0,0260	-0,0270	-0,0260	-0,0270	-0,0260	-0,0260	-0,0263	0,0005	1,86
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0050	-0,0010	-0,0070	-0,0110	-0,0140	-0,0160	-0,0180	-0,0089	0,0084	94,78
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0220	0,0150	0,0110	0,0070	0,0030	0,0010	-0,0010	0,0083	0,0083	99,70
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,1240	-0,1240	-0,1240	-0,1270	-0,1270	-0,1270	-0,1270	-0,1257	0,0016	1,28
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0270	-0,0260	-0,0270	-0,0270	-0,0260	-0,0270	-0,0270	-0,0267	0,0005	1,83
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0030	0,0030	0,0030	0,0040	0,0110	0,0090	0,0080	0,0059	0,0034	57,84
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0400	-0,0400	-0,0400	-0,0380	-0,0290	-0,0320	-0,0330	-0,0360	0,0046	12,73
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0100	-0,0100	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0107	0,0005	4,55
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0040	-0,0030	-0,0030	-0,0040	-0,0040	-0,0030	-0,0040	-0,0036	0,0005	14,97
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0160	-0,0150	-0,0150	-0,0151	0,0004	2,50
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0120	-0,0110	-0,0110	-0,0100	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	0,0006	5,25
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0180	-0,0170	-0,0170	-0,0170	-0,0170	-0,0170	-0,0160	-0,0170	0,0006	3,40
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0130	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0140	-0,0120	-0,0136	0,0010	7,19
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0070	-0,0060	-0,0070	-0,0070	-0,0070	-0,0070	-0,0060	-0,0067	0,0005	7,27
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0120	-0,0120	-0,0120	-0,0120	-0,0120	-0,0120	-0,0110	-0,0119	0,0004	3,19
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0140	-0,0150	-0,0140	-0,0140	-0,0150	-0,0150	-0,0146	0,0005	3,67
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0170	-0,0170	-0,0170	-0,0170	-0,0180	-0,0170	-0,0170	-0,0171	0,0004	2,20
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,1630	0,1300	0,1160	0,1270	0,1320	0,1380	0,1420	0,1354	0,0147	10,87
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	170,78
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0180	-0,0180	-0,0180	-0,0170	-0,0180	-0,0180	-0,0170	-0,0177	0,0005	2,75
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0010	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0010	-0,0010	-0,0016	0,0005	34,02

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Branco							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0250	-0,0250	-0,0250	-0,0250	-0,0240	-0,0250	-0,0260	-0,0250	0,0006	2,31
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0130	-0,0130	-0,0130	-0,0130	-0,0130	-0,0130	-0,0140	-0,0131	0,0004	2,88
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0200	0,0210	0,0200	0,0210	0,0190	0,0200	0,0210	0,0203	0,0008	3,73
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0210	0,0220	0,0220	0,0210	0,0210	0,0210	0,0200	0,0211	0,0007	3,26
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0820	-0,0800	-0,0790	-0,0840	-0,0800	-0,0790	-0,0780	-0,0803	0,0021	2,56
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0040	0,0060	0,0060	0,0030	0,0070	0,0080	0,0050	0,0056	0,0017	30,84
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0200	-0,0200	-0,0200	-0,0190	-0,0200	-0,0200	-0,0190	-0,0197	0,0005	2,48
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0110	0,0110	0,0080	0,0120	0,0140	0,0130	0,0160	0,0121	0,0025	20,96
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0190	-0,0180	-0,0160	-0,0150	-0,0200	-0,0140	-0,0200	-0,0174	0,0024	14,00
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0200	-0,0220	-0,0210	-0,0190	-0,0210	-0,0220	-0,0220	-0,0210	0,0012	5,50
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,0000	0,00
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,2450	0,2460	0,2450	0,2450	0,2460	0,2450	0,2450	0,2453	0,0005	0,20
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0270	0,0250	0,0260	0,0270	0,0270	0,0260	0,0260	0,0263	0,0008	2,88
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0250	0,0320	0,0250	0,0250	0,0240	0,0240	0,0220	0,0253	0,0031	12,45
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	124,72
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0060	-0,0050	-0,0050	-0,0060	-0,0050	-0,0050	-0,0050	-0,0053	0,0005	9,23
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0010	0,0003	0,0005	170,78
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0350	-0,0180	-0,0410	-0,0080	-0,0300	-0,0140	-0,0360	-0,0260	0,0126	48,50
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0340	-0,0390	-0,0360	-0,0360	-0,0350	-0,0330	-0,0360	-0,0356	0,0019	5,35
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0050	0,0060	0,0059	0,0004	6,45
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0010	-0,0020	-0,0010	-0,0020	-0,0010	-0,0020	-0,0020	-0,0016	0,0005	34,02
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0170	-0,0170	-0,0160	-0,0170	-0,0180	-0,0170	-0,0170	-0,0170	0,0006	3,40
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0030	-0,0020	-0,0030	-0,0030	-0,0020	-0,0040	-0,0020	-0,0027	0,0008	27,85

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Amostra (PP/24-04)							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0840	0,0850	0,0830	0,0840	0,0830	0,0860	0,0830	0,0840	0,00115	1,37
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,1230	0,1230	0,1230	0,1250	0,1240	0,1250	0,1270	0,1243	0,00150	1,20
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0080	-0,0100	-0,0120	-0,0120	-0,0120	-0,0130	-0,0130	-0,0114	0,00181	15,86
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0060	0,0050	0,0040	0,0030	0,0040	0,0020	0,0020	0,0037	0,00150	40,28
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0090	-0,0080	-0,0070	-0,0060	-0,0060	-0,0040	-0,0020	-0,0060	0,00238	39,67
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0850	0,0850	0,0870	0,0890	0,0890	0,0890	0,0890	0,0876	0,00190	2,17
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	21,4790	21,4710	21,4510	21,4720	21,5080	21,4530	21,4930	21,4753	0,02047	0,10
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	22,9740	22,4330	22,7100	23,0540	23,2120	23,0510	23,0600	22,9277	0,26575	1,16
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	0,00000	0,00
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	0,00000	0,00
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	0,00000	0,00
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0100	-0,0100	-0,0100	-0,0110	-0,0100	-0,0110	-0,0104	0,00053	5,13
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0150	-0,0140	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0140	-0,0141	0,00069	4,88
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0090	-0,0090	-0,0100	-0,0090	-0,0070	-0,0080	-0,0080	-0,0086	0,00098	11,39
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0060	-0,0050	-0,0060	-0,0050	-0,0060	-0,0050	-0,0050	-0,0054	0,00053	9,85
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0120	-0,0130	-0,0120	-0,0120	-0,0130	-0,0130	-0,0120	-0,0124	0,00053	4,30
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0100	-0,0110	-0,0110	-0,0109	0,00038	3,48
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0140	-0,0130	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0130	-0,0140	-0,0136	0,00053	3,94
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	6,3530	6,2670	6,4050	6,4570	6,5070	6,5220	6,4510	6,4231	0,08977	1,40
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,00000	0,00
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,4000	0,3940	0,3990	0,3970	0,4030	0,4090	0,4070	0,4013	0,00538	1,34
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,4050	0,4000	0,4050	0,4110	0,4120	0,4120	0,4140	0,4084	0,00513	1,26

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Amostra (PP/24-04)							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0250	-0,0250	-0,0260	-0,0260	-0,0250	-0,0250	-0,0250	-0,0253	0,00049	1,93
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0130	-0,0110	-0,0140	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0120	-0,0130	0,00115	8,88
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0220	0,0210	0,0200	0,0200	0,0210	0,0220	0,0240	0,0214	0,00140	6,52
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0210	0,0200	0,0200	0,0180	0,0190	0,0180	0,0200	0,0194	0,00113	5,84
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	6,0930	6,0150	6,0170	6,2780	6,1530	6,1660	6,2220	6,1349	0,09949	1,62
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	5,9790	5,8350	5,9090	6,0900	5,9870	5,9920	6,0480	5,9771	0,08458	1,42
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0200	-0,0200	-0,0200	-0,0210	-0,0200	-0,0200	-0,0200	-0,0201	0,00038	1,88
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0120	0,0100	0,0110	0,0120	0,0100	0,0120	0,0110	0,0111	0,00090	8,07
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0140	-0,0190	-0,0160	-0,0180	-0,0210	-0,0160	-0,0180	-0,0174	0,00230	13,19
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0210	-0,0220	-0,0210	-0,0210	-0,0240	-0,0220	-0,0220	-0,0219	0,00107	4,89
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,8520	1,8510	1,8520	1,8550	1,8600	1,8640	1,8840	1,8597	0,01173	0,63
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,8480	1,8460	1,8570	1,8670	1,8680	1,8730	1,8750	1,8620	0,01175	0,63
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0300	0,0290	0,0250	0,0260	0,0260	0,0270	0,0240	0,0267	0,00214	8,00
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0260	0,0270	0,0240	0,0240	0,0230	0,0290	0,0250	0,0254	0,00207	8,14
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,5910	2,5520	2,5560	2,6250	2,6100	2,6130	2,6050	2,5931	0,02861	1,10
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0050	-0,0050	-0,0040	-0,0050	-0,0050	-0,0050	-0,0060	-0,0050	0,00058	11,55
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0030	-0,0010	-0,0030	-0,0030	-0,0020	-0,0030	-0,0024	0,00079	32,40
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0290	-0,0340	-0,0270	-0,0270	-0,0150	-0,0190	-0,0280	-0,0256	0,00643	25,13
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0370	-0,0380	-0,0400	-0,0380	-0,0370	-0,0360	-0,0380	-0,0377	0,00125	3,32
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,00000	0,00
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0020	-0,0010	-0,0020	-0,0010	-0,0010	-0,0010	-0,0014	0,00053	37,42
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	0,00000	0,00
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	0,00000	0,00

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Padrão de 1,0 mg L <sup>-1</sup>							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9720	0,9760	0,9640	0,9690	0,9780	0,9700	0,9760	0,972	0,005	0,51
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9890	0,9770	0,9730	0,9950	0,9830	0,9690	0,9870	0,982	0,009	0,95
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,1500	1,1880	1,1540	1,1500	1,1840	1,1680	1,1810	1,168	0,017	1,43
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0940	1,0860	1,0990	1,0930	1,0860	1,1050	1,0930	1,094	0,007	0,62
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9510	0,9400	0,9530	0,9470	0,9420	0,9530	0,9480	0,948	0,005	0,54
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9930	0,9960	1,0080	1,0010	1,0070	0,9910	0,9970	0,999	0,007	0,66
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,7270	0,7320	0,7270	0,7260	0,7220	0,7480	0,7350	0,731	0,009	1,18
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9480	0,9390	0,9500	0,9480	0,9400	0,9490	0,9470	0,946	0,004	0,47
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0310	1,0300	1,0220	1,0200	1,0170	1,0250	1,0170	1,023	0,006	0,56
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0050	1,0060	0,9980	1,0050	0,9960	1,0000	0,9910	1,000	0,006	0,56
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0220	1,0190	1,0170	1,0190	1,0150	1,0220	1,0200	1,019	0,003	0,25
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0140	1,0140	1,0070	1,0130	1,0110	1,0190	1,0110	1,013	0,004	0,36
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0110	1,0070	1,0120	1,0060	1,0020	1,0120	1,0090	1,008	0,004	0,37
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0170	1,0100	1,0190	1,0140	1,0090	1,0180	1,0180	1,015	0,004	0,40
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0140	1,0120	1,0200	1,0160	1,0030	1,0190	1,0150	1,014	0,006	0,56
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0080	1,0050	1,0210	1,0100	1,0030	1,0150	1,0080	1,010	0,006	0,61
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0240	1,0200	1,0340	1,0230	1,0180	1,0270	1,0220	1,024	0,005	0,51
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0090	1,0220	1,0070	1,0180	1,0080	1,0170	1,0190	1,014	0,006	0,60
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9070	0,9070	0,9040	0,8850	0,8890	0,8950	0,9220	0,901	0,013	1,40
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9540	0,9650	0,9810	0,9730	0,9760	0,9540	0,9740	0,968	0,011	1,11
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0120	1,0140	1,0300	1,0220	1,0170	1,0210	1,0230	1,020	0,006	0,60
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9970	0,9920	0,9990	0,9970	0,9890	1,0000	0,9970	0,996	0,004	0,40

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Padrão de 1,0 mg L <sup>-1</sup>							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0150	1,0160	1,0250	1,0200	1,0100	1,0250	1,0170	1,018	0,005	0,54
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0150	1,0180	1,0260	1,0210	1,0130	1,0200	1,0180	1,019	0,004	0,42
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9950	1,0020	0,9960	0,9980	0,9970	1,0090	0,9990	0,999	0,005	0,48
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0120	0,9970	1,0000	1,0010	1,0210	1,0050	1,0090	1,006	0,008	0,82
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9350	0,9360	0,9130	0,9370	0,9360	0,9200	0,9310	0,930	0,009	1,02
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9650	0,9660	0,9690	0,9730	0,9750	0,9600	0,9660	0,968	0,005	0,53
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0200	1,0120	1,0140	1,0170	1,0140	1,0200	1,0190	1,017	0,003	0,32
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9880	0,9880	0,9710	0,9800	0,9740	0,9770	0,9800	0,980	0,006	0,66
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0370	1,0350	1,0240	1,0260	1,0260	1,0310	1,0350	1,031	0,005	0,51
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0280	1,0290	1,0110	1,0300	1,0290	1,0130	1,0280	1,024	0,008	0,81
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,7720	0,7690	0,7720	0,7660	0,7770	0,7710	0,7760	0,772	0,004	0,49
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,7650	0,7680	0,7680	0,7630	0,7680	0,7670	0,7690	0,767	0,002	0,28
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9780	0,9740	0,9950	0,9810	0,9680	0,9820	0,9780	0,979	0,008	0,85
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0880	1,1240	1,1090	1,1050	1,1370	1,1210	1,0990	1,112	0,017	1,49
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9400	0,9570	0,9470	0,9440	0,9520	0,9480	0,9500	0,948	0,005	0,58
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9880	0,9800	0,9870	0,9890	0,9880	0,9880	0,9790	0,986	0,004	0,43
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9890	0,9790	0,9870	0,9800	0,9810	0,9840	0,9850	0,984	0,004	0,38
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0600	1,0790	1,0650	1,0930	1,0990	1,0750	1,0710	1,077	0,014	1,32
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0410	1,0770	1,0690	1,0620	1,0580	1,0690	1,0670	1,063	0,011	1,08
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9730	0,9580	0,9710	0,9620	0,9640	0,9690	0,9750	0,967	0,006	0,65
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9940	0,9870	0,9930	0,9930	0,9940	0,9900	0,9900	0,992	0,003	0,27
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0170	1,0180	1,0240	1,0200	1,0120	1,0210	1,0220	1,019	0,004	0,39
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9840	0,9750	0,9710	0,9840	0,9780	0,9800	0,9740	0,978	0,005	0,51

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Amostra + Spike 2,0 mg L <sup>-1</sup>							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2070	2,2000	2,2190	2,2200	2,1960	2,2120	2,2030	2,208	0,009	0,42
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2520	2,2470	2,2460	2,2600	2,2480	2,2480	2,2490	2,250	0,005	0,21
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2480	2,2660	2,2430	2,3690	2,3080	2,3180	2,3350	2,298	0,047	2,06
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1270	2,1360	2,1220	2,1800	2,1390	2,1490	2,1660	2,146	0,021	0,98
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2380	2,2430	2,2360	2,2470	2,2360	2,2470	2,2360	2,240	0,005	0,23
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2480	2,2230	2,2370	2,2420	2,2470	2,2390	2,2250	2,237	0,010	0,44
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	21,5270	21,4890	21,5580	21,5480	21,5460	21,5200	21,5110	21,528	0,024	0,11
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	24,1290	23,8990	24,1560	24,0780	24,3280	23,8900	24,0230	24,072	0,153	0,64
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1880	2,2020	2,1930	2,2070	2,1940	2,1980	2,1950	2,197	0,006	0,29
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1930	2,1990	2,1910	2,2080	2,1980	2,2010	2,1950	2,198	0,006	0,26
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1500	2,1610	2,1530	2,1710	2,1560	2,1650	2,1580	2,159	0,007	0,33
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1350	2,1340	2,1240	2,1370	2,1280	2,1310	2,1380	2,132	0,005	0,24
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1300	2,1300	2,1270	2,1380	2,1300	2,1300	2,1280	2,130	0,004	0,17
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1270	2,1290	2,1270	2,1420	2,1300	2,1290	2,1330	2,131	0,005	0,25
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1410	2,1380	2,1380	2,1510	2,1450	2,1530	2,1430	2,144	0,006	0,28
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1620	2,1530	2,1480	2,1600	2,1540	2,1620	2,1470	2,155	0,006	0,29
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1670	2,1720	2,1670	2,1840	2,1720	2,1720	2,1740	2,173	0,006	0,26
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1430	2,1590	2,1500	2,1650	2,1630	2,1550	2,1490	2,155	0,008	0,37
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	8,4170	8,3900	8,4180	8,4150	8,3780	8,3480	8,3320	8,385	0,035	0,41
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1410	2,1620	2,1050	2,1760	2,1500	2,1640	2,1480	2,149	0,023	1,06
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,5370	2,5150	2,5360	2,5590	2,5470	2,5170	2,5160	2,532	0,017	0,68
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,5040	2,5030	2,5200	2,5370	2,5280	2,5240	2,5280	2,521	0,013	0,51

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Amostra + Spike 2,0 mg L <sup>-1</sup>							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1550	2,1130	2,1370	2,1560	2,1360	2,1670	2,1380	2,143	0,018	0,83
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1140	2,1160	2,1130	2,1310	2,1180	2,1180	2,1180	2,118	0,006	0,28
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0170	2,0430	2,0420	2,0390	2,0450	2,0060	2,0380	2,033	0,015	0,74
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0110	2,0340	2,0440	2,0470	2,0630	2,0100	2,0370	2,035	0,019	0,94
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	8,0500	7,9970	8,2120	8,2290	8,1800	8,0940	8,0330	8,114	0,093	1,15
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	7,8890	7,7990	8,0220	8,1010	8,0320	7,8870	7,8210	7,936	0,116	1,46
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1450	2,1640	2,1490	2,1570	2,1510	2,1510	2,1470	2,152	0,007	0,30
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0890	2,0810	2,0880	2,0870	2,0730	2,0850	2,0920	2,085	0,006	0,30
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1500	2,1340	2,1190	2,1260	2,0990	2,1160	2,1100	2,122	0,017	0,78
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1510	2,1340	2,1430	2,1760	2,1510	2,1500	2,1330	2,148	0,014	0,67
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,6090	2,6280	2,6150	2,5750	2,5950	2,5900	2,6060	2,603	0,017	0,67
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,6100	2,6110	2,5900	2,5620	2,5930	2,5880	2,6010	2,594	0,017	0,64
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0530	2,0700	2,0060	2,0720	2,0790	2,0510	2,0580	2,056	0,024	1,18
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1880	2,2070	2,1270	2,2590	2,2360	2,2130	2,2520	2,212	0,045	2,04
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	4,5650	4,5390	4,5380	4,5740	4,5510	4,5580	4,5510	4,554	0,013	0,29
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0870	2,0920	2,0950	2,1020	2,1050	2,0550	2,0970	2,090	0,017	0,80
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0650	2,0710	2,0700	2,0940	2,0820	2,0610	2,0860	2,076	0,012	0,58
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2690	2,2660	2,2730	2,2610	2,2660	2,2620	2,2790	2,268	0,006	0,28
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1110	2,1090	2,0950	2,1410	2,1150	2,1330	2,1410	2,121	0,018	0,84
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1500	2,1050	2,1250	2,1260	2,1390	2,1110	2,1040	2,123	0,017	0,82
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1320	2,0990	2,1310	2,1490	2,1470	2,1500	2,1200	2,133	0,019	0,87
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2380	2,2350	2,2350	2,2570	2,2390	2,2410	2,2340	2,240	0,008	0,36
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1860	2,1610	2,1710	2,1790	2,1640	2,1590	2,1630	2,169	0,010	0,47



Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Amostra - Branco							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0840	0,0850	0,0830	0,0840	0,0830	0,0860	0,0830	0,0840	0,001	1,37
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,1230	0,1230	0,1230	0,1250	0,1240	0,1250	0,1270	0,1243	0,001	1,20
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0130	-0,0100	-0,0120	-0,0120	-0,0120	-0,0130	-0,0130	-0,0121	0,001	8,80
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0160	-0,0100	-0,0070	-0,0040	0,0010	0,0010	0,0020	-0,0047	0,007	142,67
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0090	-0,0080	-0,0070	-0,0060	-0,0060	-0,0040	-0,0020	-0,0060	0,002	39,67
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0850	0,0850	0,0870	0,0890	0,0890	0,0890	0,0890	0,0876	0,002	2,17
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	21,4760	21,4680	21,4480	21,4680	21,4970	21,4440	21,4850	21,4694	0,019	0,09
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	22,9740	22,4330	22,7100	23,0540	23,2120	23,0510	23,0600	22,9277	0,266	1,16
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	0,000	0,00
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	-0,0040	0,000	0,00
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	-0,0150	0,000	0,00
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0100	-0,0100	-0,0100	-0,0110	-0,0100	-0,0110	-0,0104	0,001	5,13
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0150	-0,0150	-0,0140	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0140	-0,0141	0,001	4,88
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0090	-0,0090	-0,0100	-0,0090	-0,0070	-0,0080	-0,0080	-0,0086	0,001	11,39
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0060	-0,0050	-0,0060	-0,0050	-0,0060	-0,0050	-0,0050	-0,0054	0,001	9,85
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0120	-0,0130	-0,0120	-0,0120	-0,0130	-0,0130	-0,0120	-0,0124	0,001	4,30
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0110	-0,0100	-0,0110	-0,0110	-0,0109	0,000	3,48
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0140	-0,0130	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0130	-0,0140	-0,0136	0,001	3,94
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	6,1900	6,1370	6,2890	6,3300	6,3750	6,3840	6,3090	6,2877	0,093	1,47
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0259	0,0260	0,0259	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,000	0,19
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,4000	0,3940	0,3990	0,3970	0,4030	0,4090	0,4070	0,4013	0,005	1,34
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,4050	0,4000	0,4050	0,4110	0,4120	0,4120	0,4140	0,4084	0,005	1,26

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Amostra - Branco							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0250	-0,0250	-0,0260	-0,0260	-0,0250	-0,0250	-0,0250	-0,0253	0,000	1,93
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0130	-0,0110	-0,0140	-0,0140	-0,0140	-0,0130	-0,0120	-0,0130	0,001	8,88
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0020	0,0000	0,0000	-0,0010	0,0020	0,0020	0,0030	0,0011	0,001	128,09
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0000	-0,0020	-0,0020	-0,0030	-0,0020	-0,0030	0,0000	-0,0017	0,001	73,12
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	6,0930	6,0150	6,0170	6,2780	6,1530	6,1660	6,2220	6,1349	0,099	1,62
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	5,9750	5,8290	5,9030	6,0870	5,9800	5,9840	6,0430	5,9716	0,085	1,43
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0200	-0,0200	-0,0200	-0,0210	-0,0200	-0,0200	-0,0200	-0,0201	0,000	1,88
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0010	-0,0010	0,0030	0,0000	-0,0040	-0,0010	-0,0050	-0,0010	0,003	276,89
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0140	-0,0190	-0,0160	-0,0180	-0,0210	-0,0160	-0,0180	-0,0174	0,002	13,19
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0210	-0,0220	-0,0210	-0,0210	-0,0240	-0,0220	-0,0220	-0,0219	0,001	4,89
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,6120	1,6110	1,6120	1,6150	1,6200	1,6240	1,6440	1,6197	0,012	0,72
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,6030	1,6000	1,6120	1,6220	1,6220	1,6280	1,6300	1,6167	0,012	0,74
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0030	0,0040	-0,0010	-0,0010	-0,0010	0,0010	-0,0020	0,0004	0,002	536,45
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0010	-0,0050	-0,0010	-0,0010	-0,0010	0,0050	0,0030	0,0001	0,003	2265,69
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,5909	2,5520	2,5560	2,6249	2,6100	2,6129	2,6050	2,5931	0,029	1,10
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0050	-0,0050	-0,0040	-0,0050	-0,0050	-0,0050	-0,0060	-0,0050	0,001	11,55
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0030	-0,0010	-0,0040	-0,0030	-0,0020	-0,0040	-0,0027	0,001	40,99
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0290	-0,0340	-0,0270	-0,0270	-0,0150	-0,0190	-0,0280	-0,0256	0,006	25,13
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0370	-0,0380	-0,0400	-0,0380	-0,0370	-0,0360	-0,0380	-0,0377	0,001	3,32
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0050	0,0040	0,0041	0,000	9,12
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0020	-0,0010	-0,0020	-0,0010	-0,0010	-0,0010	-0,0014	0,001	37,42
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	-0,0160	0,000	0,00
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	-0,0020	0,000	0,00

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Spike - (Am - B)							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1230	2,1150	2,1360	2,1360	2,1130	2,1260	2,1200	2,124	0,009	0,43
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1290	2,1240	2,1230	2,1350	2,1240	2,1230	2,1220	2,126	0,005	0,22
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2480	2,2660	2,2430	2,3690	2,3080	2,3180	2,3350	2,298	0,047	2,06
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1270	2,1360	2,1220	2,1800	2,1380	2,1480	2,1640	2,145	0,021	0,97
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2380	2,2430	2,2360	2,2470	2,2360	2,2470	2,2360	2,240	0,005	0,23
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1630	2,1380	2,1500	2,1530	2,1580	2,1500	2,1360	2,150	0,010	0,46
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,0510	0,0210	0,1100	0,0800	0,0490	0,0760	0,0260	0,059	0,032	53,72
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,1550	1,4660	1,4460	1,0240	1,1160	0,8390	0,9630	1,144	0,237	20,68
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1880	2,2020	2,1930	2,2070	2,1940	2,1980	2,1950	2,197	0,006	0,29
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1930	2,1990	2,1910	2,2080	2,1980	2,2010	2,1950	2,198	0,006	0,26
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1500	2,1610	2,1530	2,1710	2,1560	2,1650	2,1580	2,159	0,007	0,33
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1350	2,1340	2,1240	2,1370	2,1280	2,1310	2,1380	2,132	0,005	0,24
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1300	2,1300	2,1270	2,1380	2,1300	2,1300	2,1280	2,130	0,004	0,17
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1270	2,1290	2,1270	2,1420	2,1300	2,1290	2,1330	2,131	0,005	0,25
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1410	2,1380	2,1380	2,1510	2,1450	2,1530	2,1430	2,144	0,006	0,28
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1620	2,1530	2,1480	2,1600	2,1540	2,1620	2,1470	2,155	0,006	0,29
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1670	2,1720	2,1670	2,1840	2,1720	2,1720	2,1740	2,173	0,006	0,26
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1430	2,1590	2,1500	2,1650	2,1630	2,1550	2,1490	2,155	0,008	0,37
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2270	2,2530	2,1290	2,0850	2,0030	1,9640	2,0230	2,098	0,111	5,31
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1151	2,1360	2,0791	2,1500	2,1240	2,1380	2,1220	2,123	0,023	1,07
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1370	2,1210	2,1370	2,1620	2,1440	2,1080	2,1090	2,131	0,020	0,92
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0990	2,1030	2,1150	2,1260	2,1160	2,1120	2,1140	2,112	0,009	0,42

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Spike - (Am - B)							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1550	2,1130	2,1370	2,1560	2,1360	2,1670	2,1380	2,143	0,018	0,83
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1140	2,1160	2,1130	2,1310	2,1180	2,1180	2,1180	2,118	0,006	0,28
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0150	2,0430	2,0420	2,0390	2,0430	2,0040	2,0350	2,032	0,016	0,77
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0110	2,0340	2,0440	2,0470	2,0630	2,0100	2,0370	2,035	0,019	0,94
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,9570	1,9820	2,1950	1,9510	2,0270	1,9280	1,8110	1,979	0,116	5,87
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,9140	1,9700	2,1190	2,0140	2,0520	1,9030	1,7780	1,964	0,112	5,70
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1450	2,1640	2,1490	2,1570	2,1510	2,1510	2,1470	2,152	0,007	0,30
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0880	2,0810	2,0850	2,0870	2,0730	2,0850	2,0920	2,084	0,006	0,29
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1500	2,1340	2,1190	2,1260	2,0990	2,1160	2,1100	2,122	0,017	0,78
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1510	2,1340	2,1430	2,1760	2,1510	2,1500	2,1330	2,148	0,014	0,67
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9970	1,0170	1,0030	0,9600	0,9750	0,9660	0,9620	0,983	0,023	2,30
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0070	1,0110	0,9780	0,9400	0,9710	0,9600	0,9710	0,977	0,025	2,57
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0500	2,0660	2,0060	2,0720	2,0790	2,0500	2,0580	2,054	0,024	1,17
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1870	2,2070	2,1270	2,2590	2,2360	2,2080	2,2490	2,210	0,045	2,03
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,9741	1,9870	1,9820	1,9491	1,9410	1,9451	1,9460	1,961	0,020	1,00
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0870	2,0920	2,0950	2,1020	2,1050	2,0550	2,0970	2,090	0,017	0,80
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,0650	2,0710	2,0700	2,0940	2,0820	2,0610	2,0860	2,076	0,012	0,58
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2690	2,2660	2,2730	2,2610	2,2660	2,2620	2,2790	2,268	0,006	0,28
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1110	2,1090	2,0950	2,1410	2,1150	2,1330	2,1410	2,121	0,018	0,84
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1460	2,1010	2,1210	2,1220	2,1350	2,1060	2,1000	2,119	0,018	0,83
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1320	2,0990	2,1310	2,1490	2,1470	2,1500	2,1200	2,133	0,019	0,87
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,2380	2,2350	2,2350	2,2570	2,2390	2,2410	2,2340	2,240	0,008	0,36
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,1860	2,1610	2,1710	2,1790	2,1640	2,1590	2,1630	2,169	0,010	0,47

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Padrão - Branco							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9720	0,9760	0,9640	0,9690	0,9780	0,9700	0,9760	0,972	0,005	0,51
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9890	0,9770	0,9730	0,9950	0,9830	0,9690	0,9870	0,982	0,009	0,95
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,1450	1,1880	1,1540	1,1500	1,1840	1,1680	1,1810	1,167	0,018	1,51
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0720	1,0710	1,0880	1,0860	1,0830	1,1040	1,0930	1,085	0,012	1,07
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9510	0,9400	0,9530	0,9470	0,9420	0,9530	0,9480	0,948	0,005	0,54
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9930	0,9960	1,0080	1,0010	1,0070	0,9910	0,9970	0,999	0,007	0,66
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,7240	0,7290	0,7240	0,7220	0,7110	0,7390	0,7270	0,725	0,008	1,16
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9480	0,9390	0,9500	0,9480	0,9400	0,9490	0,9470	0,946	0,004	0,47
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0310	1,0300	1,0220	1,0200	1,0170	1,0250	1,0170	1,023	0,006	0,56
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0050	1,0060	0,9980	1,0050	0,9960	1,0000	0,9910	1,000	0,006	0,56
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0220	1,0190	1,0170	1,0190	1,0150	1,0220	1,0200	1,019	0,003	0,25
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0140	1,0140	1,0070	1,0130	1,0110	1,0190	1,0110	1,013	0,004	0,36
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0110	1,0070	1,0120	1,0060	1,0020	1,0120	1,0090	1,008	0,004	0,37
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0170	1,0100	1,0190	1,0140	1,0090	1,0180	1,0180	1,015	0,004	0,40
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0140	1,0120	1,0200	1,0160	1,0030	1,0190	1,0150	1,014	0,006	0,56
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0080	1,0050	1,0210	1,0100	1,0030	1,0150	1,0080	1,010	0,006	0,61
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0240	1,0200	1,0340	1,0230	1,0180	1,0270	1,0220	1,024	0,005	0,51
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0090	1,0220	1,0070	1,0180	1,0080	1,0170	1,0190	1,014	0,006	0,60
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,7440	0,7770	0,7880	0,7580	0,7570	0,7570	0,7800	0,766	0,016	2,07
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9539	0,9650	0,9809	0,9730	0,9760	0,9540	0,9740	0,968	0,011	1,11
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0120	1,0140	1,0300	1,0220	1,0170	1,0210	1,0230	1,020	0,006	0,60
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9970	0,9920	0,9990	0,9970	0,9890	1,0000	0,9970	0,996	0,004	0,40

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	Padrão - Branco							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0150	1,0160	1,0250	1,0200	1,0100	1,0250	1,0170	1,018	0,005	0,54
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0150	1,0180	1,0260	1,0210	1,0130	1,0200	1,0180	1,019	0,004	0,42
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9750	0,9810	0,9760	0,9770	0,9780	0,9890	0,9780	0,979	0,005	0,48
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9910	0,9750	0,9780	0,9800	1,0000	0,9840	0,9890	0,985	0,009	0,88
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9350	0,9360	0,9130	0,9370	0,9360	0,9200	0,9310	0,930	0,009	1,02
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9610	0,9600	0,9630	0,9700	0,9680	0,9520	0,9610	0,962	0,006	0,61
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0200	1,0120	1,0140	1,0170	1,0140	1,0200	1,0190	1,017	0,003	0,32
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9770	0,9770	0,9630	0,9680	0,9600	0,9640	0,9640	0,968	0,007	0,71
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0370	1,0350	1,0240	1,0260	1,0260	1,0310	1,0350	1,031	0,005	0,51
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0280	1,0290	1,0110	1,0300	1,0290	1,0130	1,0280	1,024	0,008	0,81
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,5320	0,5290	0,5320	0,5260	0,5370	0,5310	0,5360	0,532	0,004	0,72
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,5200	0,5220	0,5230	0,5180	0,5220	0,5220	0,5240	0,522	0,002	0,38
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9510	0,9490	0,9690	0,9540	0,9410	0,9560	0,9520	0,953	0,008	0,89
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0630	1,0920	1,0840	1,0800	1,1130	1,0970	1,0770	1,087	0,016	1,47
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9399	0,9570	0,9470	0,9439	0,9520	0,9479	0,9500	0,948	0,006	0,58
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9880	0,9800	0,9870	0,9890	0,9880	0,9880	0,9790	0,986	0,004	0,43
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9890	0,9790	0,9870	0,9790	0,9810	0,9840	0,9840	0,983	0,004	0,39
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0600	1,0790	1,0650	1,0930	1,0990	1,0750	1,0710	1,077	0,014	1,32
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0410	1,0770	1,0690	1,0620	1,0580	1,0690	1,0670	1,063	0,011	1,08
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9670	0,9520	0,9650	0,9560	0,9580	0,9640	0,9690	0,962	0,006	0,65
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9940	0,9870	0,9930	0,9930	0,9940	0,9900	0,9900	0,992	0,003	0,27
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	1,0170	1,0180	1,0240	1,0200	1,0120	1,0210	1,0220	1,019	0,004	0,39
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	0,9840	0,9750	0,9710	0,9840	0,9780	0,9800	0,9740	0,978	0,005	0,51

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	% recuperação Spike							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,2	105,8	106,8	106,8	105,7	106,3	106,0	106,2	0,46	0,43
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,5	106,2	106,2	106,8	106,2	106,2	106,1	106,3	0,23	0,22
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	112,4	113,3	112,2	118,5	115,4	115,9	116,8	114,9	2,37	2,06
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,4	106,8	106,1	109,0	106,9	107,4	108,2	107,3	1,04	0,97
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	111,9	112,2	111,8	112,4	111,8	112,4	111,8	112,0	0,26	0,23
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	108,2	106,9	107,5	107,7	107,9	107,5	106,8	107,5	0,49	0,46
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	2,6	1,1	5,5	4,0	2,4	3,8	1,3	3,0	1,58	53,72
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	57,8	73,3	72,3	51,2	55,8	42,0	48,2	57,2	11,83	20,68
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	109,4	110,1	109,7	110,4	109,7	109,9	109,8	109,8	0,31	0,29
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	109,7	110,0	109,6	110,4	109,9	110,1	109,8	109,9	0,28	0,26
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,5	108,1	107,7	108,6	107,8	108,3	107,9	108,0	0,36	0,33
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,8	106,7	106,2	106,9	106,4	106,6	106,9	106,6	0,25	0,24
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,5	106,5	106,4	106,9	106,5	106,5	106,4	106,5	0,18	0,17
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,4	106,5	106,4	107,1	106,5	106,5	106,7	106,6	0,26	0,25
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,1	106,9	106,9	107,6	107,3	107,7	107,2	107,2	0,30	0,28
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	108,1	107,7	107,4	108,0	107,7	108,1	107,4	107,8	0,32	0,29
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	108,4	108,6	108,4	109,2	108,6	108,6	108,7	108,6	0,29	0,26
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,2	108,0	107,5	108,3	108,2	107,8	107,5	107,7	0,40	0,37
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	111,4	112,7	106,5	104,3	100,2	98,2	101,2	104,9	5,57	5,31
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	105,8	106,8	104,0	107,5	106,2	106,9	106,1	106,2	1,14	1,07
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,9	106,1	106,9	108,1	107,2	105,4	105,5	106,6	0,98	0,92
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	105,0	105,2	105,8	106,3	105,8	105,6	105,7	105,6	0,44	0,42

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	% recuperação Spike							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,8	105,7	106,9	107,8	106,8	108,4	106,9	107,2	0,89	0,83
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	105,7	105,8	105,7	106,6	105,9	105,9	105,9	105,9	0,30	0,28
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	100,8	102,2	102,1	102,0	102,2	100,2	101,8	101,6	0,78	0,77
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	100,6	101,7	102,2	102,4	103,2	100,5	101,9	101,8	0,96	0,94
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	97,9	99,1	109,8	97,6	101,4	96,4	90,6	98,9	5,81	5,87
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	95,7	98,5	106,0	100,7	102,6	95,2	88,9	98,2	5,59	5,70
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,3	108,2	107,5	107,9	107,6	107,6	107,4	107,6	0,33	0,30
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	104,4	104,1	104,3	104,4	103,7	104,3	104,6	104,2	0,30	0,29
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,5	106,7	106,0	106,3	105,0	105,8	105,5	106,1	0,83	0,78
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,6	106,7	107,2	108,8	107,6	107,5	106,7	107,4	0,72	0,67
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	49,9	50,9	50,2	48,0	48,8	48,3	48,1	49,1	1,13	2,30
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	50,4	50,6	48,9	47,0	48,6	48,0	48,6	48,8	1,26	2,57
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	102,5	103,3	100,3	103,6	104,0	102,5	102,9	102,7	1,20	1,17
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	109,4	110,4	106,4	113,0	111,8	110,4	112,5	110,5	2,24	2,03
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	98,7	99,4	99,1	97,5	97,1	97,3	97,3	98,0	0,98	1,00
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	104,4	104,6	104,8	105,1	105,3	102,8	104,9	104,5	0,84	0,80
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	103,3	103,6	103,5	104,7	104,1	103,1	104,3	103,8	0,60	0,58
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	113,5	113,3	113,7	113,1	113,3	113,1	114,0	113,4	0,32	0,28
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	105,6	105,5	104,8	107,1	105,8	106,7	107,1	106,0	0,89	0,84
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,3	105,1	106,1	106,1	106,8	105,3	105,0	105,9	0,88	0,83
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,6	105,0	106,6	107,5	107,4	107,5	106,0	106,6	0,93	0,87
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	111,9	111,8	111,8	112,9	112,0	112,1	111,7	112,0	0,40	0,36
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	109,3	108,1	108,6	109,0	108,2	108,0	108,2	108,5	0,51	0,47



Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	% recuperação Padrão							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Al 394,401 nm	mg L <sup>-1</sup>	97,2	97,6	96,4	96,9	97,8	97,0	97,6	97,2	0,49	0,51
Al 396,152 nm	mg L <sup>-1</sup>	98,9	97,7	97,3	99,5	98,3	96,9	98,7	98,2	0,93	0,95
B 182,641 nm	mg L <sup>-1</sup>	114,5	118,8	115,4	115,0	118,4	116,8	118,1	116,7	1,76	1,51
B 249,773 nm	mg L <sup>-1</sup>	107,2	107,1	108,8	108,6	108,3	110,4	109,3	108,5	1,16	1,07
Ba 233,527 nm	mg L <sup>-1</sup>	95,1	94,0	95,3	94,7	94,2	95,3	94,8	94,8	0,52	0,54
Ba 455,404 nm	mg L <sup>-1</sup>	99,3	99,6	100,8	100,1	100,7	99,1	99,7	99,9	0,66	0,66
Ca 393,366 nm	mg L <sup>-1</sup>	72,4	72,9	72,4	72,2	71,1	73,9	72,7	72,5	0,84	1,16
Ca 422,673 nm	mg L <sup>-1</sup>	94,8	93,9	95,0	94,8	94,0	94,9	94,7	94,6	0,45	0,47
Cd 226,502 nm	mg L <sup>-1</sup>	103,1	103,0	102,2	102,0	101,7	102,5	101,7	102,3	0,58	0,56
Cd 228,802 nm	mg L <sup>-1</sup>	100,5	100,6	99,8	100,5	99,6	100,0	99,1	100,0	0,56	0,56
Co 228,616 nm	mg L <sup>-1</sup>	102,2	101,9	101,7	101,9	101,5	102,2	102,0	101,9	0,25	0,25
Co 237,862 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,4	101,4	100,7	101,3	101,1	101,9	101,1	101,3	0,37	0,36
Cr 283,563 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,1	100,7	101,2	100,6	100,2	101,2	100,9	100,8	0,37	0,37
Cr 284,325 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,7	101,0	101,9	101,4	100,9	101,8	101,8	101,5	0,41	0,40
Cu 324,754 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,4	101,2	102,0	101,6	100,3	101,9	101,5	101,4	0,56	0,56
Cu 327,396 nm	mg L <sup>-1</sup>	100,8	100,5	102,1	101,0	100,3	101,5	100,8	101,0	0,62	0,61
Fe 238,204 nm	mg L <sup>-1</sup>	102,4	102,0	103,4	102,3	101,8	102,7	102,2	102,4	0,53	0,51
Fe 261,187 nm	mg L <sup>-1</sup>	100,9	102,2	100,7	101,8	100,8	101,7	101,9	101,4	0,61	0,60
K 766,491 nm	mg L <sup>-1</sup>	74,4	77,7	78,8	75,8	75,7	75,7	78,0	76,6	1,59	2,07
Li 670,780 nm	mg L <sup>-1</sup>	95,4	96,5	98,1	97,3	97,6	95,4	97,4	96,8	1,08	1,11
Mg 280,270 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,2	101,4	103,0	102,2	101,7	102,1	102,3	102,0	0,61	0,60
Mg 285,213 nm	mg L <sup>-1</sup>	99,7	99,2	99,9	99,7	98,9	100,0	99,7	99,6	0,39	0,40

Apêndice C – Tabela de validação usando método de adição e recuperação. Continuação.

Parâmetros	Unidade	% recuperação Padrão							Média (X)	Desvio padrão (s)	CV (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
Mn 257,611 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,5	101,6	102,5	102,0	101,0	102,5	101,7	101,8	0,55	0,54
Mn 293,930 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,5	101,8	102,6	102,1	101,3	102,0	101,8	101,9	0,42	0,42
Mo 379,825 nm	mg L <sup>-1</sup>	97,5	98,1	97,6	97,7	97,8	98,9	97,8	97,9	0,47	0,48
Mo 386,411 nm	mg L <sup>-1</sup>	99,1	97,5	97,8	98,0	100,0	98,4	98,9	98,5	0,87	0,88
Na 588,995 nm	mg L <sup>-1</sup>	93,5	93,6	91,3	93,7	93,6	92,0	93,1	93,0	0,94	1,02
Na 589,592 nm	mg L <sup>-1</sup>	96,1	96,0	96,3	97,0	96,8	95,2	96,1	96,2	0,59	0,61
Ni 231,604 nm	mg L <sup>-1</sup>	102,0	101,2	101,4	101,7	101,4	102,0	101,9	101,7	0,33	0,32
Ni 341,476 nm	mg L <sup>-1</sup>	97,7	97,7	96,3	96,8	96,0	96,4	96,4	96,8	0,69	0,71
Pb 168,215 nm	mg L <sup>-1</sup>	103,7	103,5	102,4	102,6	102,6	103,1	103,5	103,1	0,53	0,51
Pb 220,353 nm	mg L <sup>-1</sup>	102,8	102,9	101,1	103,0	102,9	101,3	102,8	102,4	0,82	0,81
Si 212,412 nm	mg L <sup>-1</sup>	53,2	52,9	53,2	52,6	53,7	53,1	53,6	53,2	0,38	0,72
Si 251,612 nm	mg L <sup>-1</sup>	52,0	52,2	52,3	51,8	52,2	52,2	52,4	52,2	0,20	0,38
Sn 175,790 nm	mg L <sup>-1</sup>	95,1	94,9	96,9	95,4	94,1	95,6	95,2	95,3	0,85	0,89
Sn 189,991 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,3	109,2	108,4	108,0	111,3	109,7	107,7	108,7	1,60	1,47
Sr 407,771 nm	mg L <sup>-1</sup>	94,0	95,7	94,7	94,4	95,2	94,8	95,0	94,8	0,55	0,58
Tl 132,171 nm	mg L <sup>-1</sup>	98,8	98,0	98,7	98,9	98,8	98,8	97,9	98,6	0,42	0,43
Tl 190,864 nm	mg L <sup>-1</sup>	98,9	97,9	98,7	97,9	98,1	98,4	98,4	98,3	0,39	0,39
Ti 323,452 nm	mg L <sup>-1</sup>	106,0	107,9	106,5	109,3	109,9	107,5	107,1	107,7	1,42	1,32
Ti 334,941 nm	mg L <sup>-1</sup>	104,1	107,7	106,9	106,2	105,8	106,9	106,7	106,3	1,15	1,08
V 309,311 nm	mg L <sup>-1</sup>	96,7	95,2	96,5	95,6	95,8	96,4	96,9	96,2	0,63	0,65
V 311,071 nm	mg L <sup>-1</sup>	99,4	98,7	99,3	99,3	99,4	99,0	99,0	99,2	0,26	0,27
Zn 202,548 nm	mg L <sup>-1</sup>	101,7	101,8	102,4	102,0	101,2	102,1	102,2	101,9	0,39	0,39
Zn 213,856 nm	mg L <sup>-1</sup>	98,4	97,5	97,1	98,4	97,8	98,0	97,4	97,8	0,50	0,51

