

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos



**Otimização das condições de dissolução parcial de sedimentos
em sistema fechado assistida por micro-ondas**

Alessandra Mundy Torrero

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro

2017

Otimização das condições de dissolução parcial de sedimentos em sistema
fechado assistida por micro-ondas

Alessandra Mundy Torrero

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre.

Aprovado por:

Lídia Yokoyama, D.Sc.

(EQ/UFRJ)

Cláudio Gerheim Porto, Ph.D.

(Geologia/UFRJ)

Tatiana Dillenburg Saint’Pierre, Ph.D.

(PUC-Rio)

Orientado por:

Érika Christina A. N. Chrisman, D. Sc.

Rio de Janeiro

2017

FICHA CATOLOGRÁFICA

Torrero, Alessandra Mundy.

Otimização das condições de dissolução parcial de sedimentos em sistema fechado assistida por micro-ondas. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

xii ; 164 p.

Orientadora: Érika Christina A. N. Chrisman, D. Sc.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Sedimento de corrente. 2. Dissolução de amostra. 3. Digestão em micro-ondas

I. Torrero, Alessandra. II. Chrisman, Érika. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Otimização das condições de dissolução parcial de sedimentos em sistema fechado assistida por micro-ondas.

*Dedico este trabalho à minha mãe,
exemplo de vida.
Devo a ela tudo o que sou e conquistei.
Serei eternamente grata.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Lúcia e Alexander, por sempre apoiarem e incentivarem minhas decisões, me dando todo o suporte para que eu continuasse sempre a estudar. Agradeço por todas as lições valiosas que me ensinaram.

À minha irmã Eduarda, amiga incondicional, por me ajudar em todos os momentos da vida. Aos meus irmãos Felipe e Julia, que mesmo sem compreenderem, me ensinaram muito nesses poucos anos.

Aos meus avós Lya, Walter, Glória, Gonzalo e Jacira, que estavam do meu lado para tudo, sempre com muito carinho. À minha tia Cláudia, grande conselheira e amiga. Ao Jorge e Valéria pelo suporte e experiências compartilhados.

Agradeço ao Fernando, pelo apoio, companheirismo e por alegrar a minha vida.

Agradeço à Escola de Química, por ter me tornado engenheira química e mestre.

À minha orientadora Érika Christina A. N. Chrisman pela atenção, dedicação e amizade durante essa jornada. Agradeço as discussões técnicas, mas também as para a vida.

Agradeço à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), por permitir a continuidade de meus estudos, e por ter fornecido a infraestrutura necessária para a realização dos experimentos. E à minha gestora Maria Alice Ibañez Duarte, que acreditou e incentivou o meu projeto desde o início.

Aos meus companheiros de laboratório, Vinícius, Pedro, Liliane, Ana, Cabrini, Pâmela, Gabriela, Paulo e Américo, pelo aprendizado, pelos conselhos relacionados ao mestrado e por tornar os dias de trabalho leves e agradáveis.

Aos meus amigos, antigos e recentes. Em especial à Erika e à Taíse.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esse trabalho.

RESUMO

Sedimento de corrente consiste em um material que sofreu processo de intemperismo e foi transportado. São amplamente utilizados na prospecção mineral para identificação de locais com potencial de exploração econômica e também na avaliação ambiental, sendo um ótimo indicativo da qualidade das águas dos rios. Para análise dos metais presentes em sua estrutura, é necessário um processo de dissolução, comumente com uso de ácidos. O método EPA 3051A propõe uma abertura parcial utilizando uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico em sistema fechado assistido por micro-ondas. A proposta do trabalho foi avaliar as condições preconizadas pelo referido método e, através da metodologia de superfície resposta, realizar experimentos em diferentes condições e propor uma otimização visando melhor eficiência energética, de tempo e menor consumo de reagente. Chegou-se, após avaliações estatísticas, a uma temperatura ótima menor que a proposta pelo método EPA 3051A e menor volume de ácido, bem como menor gasto de tempo que o método de dissolução atualmente utilizado na Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. O método foi validado, mostrando-se satisfatório em termos de repetitividade, precisão intermediária, exatidão e seletividade.

ABSTRACT

Stream sediments consists in a weathered material that have been transported. They are widely used in mineral prospecting to identify potential sites for economic exploration and in environmental evaluation, being a great a great parameter on water quality evaluation. The analysis of the metals present in their structure needs a dissolution, commonly with acids. The EPA 3051A method proposes a partial digestion using a blend of nitric acid and hydrochloric acid and in a closed system assisted by microwave. The purpose of this work was the evaluation of the conditions used by this method and, using response surface methodology, do different experiments and propose an optimized method with a better energy efficiency and less reagent consumption. After a statistical evaluation, it was reached a method that uses a lower temperature and less acid volume than EPA 3051A and less time than the method used in CPRM nowadays. The proposed method was validated and showed satisfactory levels in terms of repeatability, intermediate precision, accuracy and selectivity.

Lista de Figuras

Figura 1 - Número de documentos publicados por ano utilizando as palavras-chave "stream sediment". Adaptado de Scopus.com, 2016	18
Figura 2 - Distribuição por área de estudo das palavras-chave "stream sediment". Adaptado de Scopus.com, 2016.....	19
Figura 3 - Anomalias geoquímicas em solos e sedimentos. Adaptado de BRADSHAW et al, 1974	23
Figura 4 - Mapa de drenagem. Adaptado de HORSNAIL, 2001	23
Figura 5- Relação da força de digestão com o componente solubilizado. Adaptado de ALS MINERAL, 2012.....	34
Figura 6 - Representação gráfica da equação de Horwitz. Adaptado de RIVERA, 2004.....	45
Figura 7 - Gráfico representativo do método de superfície resposta. Adaptado de MONTGOMERY, 2013	48
Figura 8 - Planejamento em estrela para metodologia de superfície resposta. Adaptado de BARROS <i>et al.</i> , 2001	49
Figura 9 - Foto dos frascos distribuídos no rotor do micro-ondas	55
Figura 10 - Programa de digestão seguindo a metodologia USEPA-3051A.....	56
Figura 11 - Foto mostrando a etapa de filtração.....	56
Figura 12 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade do ferro.....	64
Figura 13 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade do manganês	64
Figura 14 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade do zinco.....	65
Figura 15 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade dos elementos cobalto, cromo, cobre, níquel e vanádio.....	65
Figura 16 - Foto do sensor e do tubo após abertura com água régia	67
Figura 17 – Sumário dos valores dos testes estatísticos para os modelos possíveis propostos inicialmente pelo programa <i>Design-Expert</i> ® para o ferro	70
Figura 18 – Lista de parâmetros a serem utilizados para geração do modelo para o ferro	70
Figura 19 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa <i>Design-Expert</i> ® para o ferro com base nos parâmetros escolhidos para o modelo	71
Figura 20 – Outros dados estatísticos para avaliação do modelo escolhido para o ferro	72
Figura 21 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o ferro	72
Figura 22 - Gráficos de resíduos <i>versus</i> valores previstos e resíduos <i>versus</i> ordem de corrida para o modelo gerado para o ferro.....	73
Figura 23 - Gráficos de resíduos <i>versus</i> cada um dos fatores analisados para o modelo gerado para o ferro.....	73
Figura 24 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o ferro <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	74
Figura 25 - Gráfico de Box-Cox para avaliação da necessidade ou não de transformação da resposta para o ferro	74

Figura 26 - Gráficos de perturbação das variáveis temperatura e tipo de ácido para o modelo gerado para o ferro, mantendo volume fixo em 9 mL.....	75
Figura 27 - Gráficos para avaliação da perturbação causada pelas variáveis temperatura e tipo de ácido na faixa de estudo para o modelo gerado para o ferro, mantendo volume fixo em 9 mL.....	76
Figura 28 - Gráficos de interação da temperatura <i>versus</i> volume e da temperatura <i>versus</i> tipo de ácido para o modelo gerado para o ferro	77
Figura 29 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o ferro nos diferentes ácidos	77
Figura 30 - Isocurvas para o modelo gerado para o ferro em cada um dos ácidos utilizados..	78
Figura 31 – Gráfico do cubo com as respostas calculadas utilizando o modelo gerado para o ferro em cada uma das condições extremas.....	78
Figura 32 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o manganês com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos	80
Figura 33 - Gráficos dos resíduos normalizados e dos valores previstos pelo modelo gerado para o manganês <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	81
Figura 34 - Gráfico de Box-Cox para avaliação da necessidade ou não de transformação da resposta para o manganês	81
Figura 35 - Gráficos de interação da temperatura <i>versus</i> volume para os diferentes tipos de ácidos para o modelo gerado para o manganês	82
Figura 36 – Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o manganês para ácido nítrico	83
Figura 37 - Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o manganês para água régia.....	83
Figura 38 - Lista de parâmetros a serem utilizados para geração do modelo para o cobalto ...	85
Figura 39 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o cobalto com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos	86
Figura 40 - Gráficos dos resíduos normalizados e de resíduos <i>versus</i> valores previstos para o modelo gerado para o cobalto.....	87
Figura 41 - Gráfico de resíduos e <i>versus</i> ordem de corrida para o modelo gerado para o cobalto	87
Figura 42 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o cobalto <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	88
Figura 43 - Gráficos para avaliação da perturbação causada pelas variáveis temperatura e volume de ácido na faixa de estudo para o modelo gerado para o cobalto utilizando ácido nítrico.....	88
Figura 44 - Gráficos de interação da temperatura x volume para os diferentes tipos de ácidos para o modelo gerado para o cobalto.....	89
Figura 45 - Gráficos de interação volume <i>versus</i> tipo de ácido em diferentes temperaturas para o modelo gerado para o cobalto.....	90
Figura 46 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o cobalto nos diferentes ácidos	90

Figura 47 - Sumário dos valores dos testes estatísticos para os modelos possíveis propostos inicialmente pelo programa Design-Expert® para o cromo.....	92
Figura 48 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o cromo com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos	93
Figura 49 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o cromo.....	93
Figura 50 - Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores previstos para o modelo gerado para o cromo.....	94
Figura 51 - Gráfico de resíduos e <i>versus</i> ordem de corrida para o modelo gerado para o cromo	94
Figura 52 - Gráfico de DFFITS <i>versus</i> ordem de corrida para o modelo gerado para o cromo	95
Figura 53 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o cromo <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	95
Figura 54 - Gráficos de perturbação das variáveis temperatura e tipo de ácido para o modelo gerado para o cromo, mantendo volume fixo em 9 mL.....	96
Figura 55 - Gráficos de interação da temperatura <i>versus</i> tipo de ácido para diferentes volumes para o modelo gerado para o cromo	97
Figura 56 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o cromo nos diferentes ácidos.....	97
Figura 57 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o cobre com base nos parâmetros escolhidos para o modelo	99
Figura 58 - Outros dados estatísticos para avaliação do modelo escolhido para o cobre.....	99
Figura 59 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o cobre	100
Figura 60 - Gráficos de resíduos <i>versus</i> valores previstos e dos valores previstos pelo modelo gerado para o cobre <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	100
Figura 61 - Gráficos de interação da temperatura <i>versus</i> tipo de ácido para o modelo gerado para o cobre com volume fixo em 9 mL.....	101
Figura 62 - Gráfico do cubo com as respostas calculadas utilizando o modelo gerado para o cobre em cada uma das condições extremas	102
Figura 63 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o cobre nos diferentes ácidos.....	102
Figura 64 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o níquel com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos	104
Figura 65 - Gráficos dos resíduos normalizados e de resíduos <i>versus</i> ordem de corrida para o modelo gerado para o níquel	105
Figura 66 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o níquel <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	105
Figura 67 - Gráficos de interação da temperatura <i>versus</i> tipo de ácido para o modelo gerado para o níquel com volume fixo em 9 mL	106
Figura 68 - Gráfico do cubo com as respostas calculadas utilizando o modelo gerado para o níquel em cada uma das condições extremas	107
Figura 69 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o níquel nos diferentes ácidos.....	107

Figura 70 - Lista de parâmetros a serem utilizados para geração do modelo para o vanádio	109
Figura 71 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o vanádio com base nos parâmetros escolhidos para o modelo	110
Figura 72 - Outros dados estatísticos para avaliação do modelo escolhido para o vanádio	110
Figura 73 - Gráficos dos resíduos normalizados e dos valores previstos pelo modelo gerado para o vanádio <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	111
Figura 74 - Gráficos de resíduos <i>versus</i> cada um dos fatores analisados para o modelo gerado para o vanádio	112
Figura 75 - Gráficos de interação da temperatura <i>versus</i> tipo de ácido e volume de ácido <i>versus</i> tipo de ácido para o modelo gerado para o vanádio	112
Figura 76 - Isocurvas para o modelo gerado para o vanádio em cada um dos ácidos utilizados	113
Figura 77 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o zinco com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos	115
Figura 78 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o zinco	116
Figura 79 - Gráficos de resíduos <i>versus</i> cada um dos fatores analisados para o modelo gerado para o zinco	116
Figura 80 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o zinco <i>versus</i> os valores encontrados experimentalmente	117
Figura 81 - Gráfico de interação da temperatura <i>versus</i> tipo de ácido mantendo o volume fixo em 9 mL e gráficos para avaliação da perturbação causada pelo volume de ácido na faixa de estudo para o modelo gerado para o zinco	118
Figura 82 - Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o zinco para ácido nítrico	118
Figura 83 - Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o zinco para água régia	119
Figura 84 - Fluxograma da metodologia de abertura de amostra com as condições já otimizadas	122

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos sedimentos. Adaptado de CONAMA, 2012.....	20
Tabela 2 - Matriz do método Superfície Resposta com 3 fatores.....	49
Tabela 3 - Fatores e níveis da otimização.....	53
Tabela 4 - Valores certificados para os elementos estudados	53
Tabela 5 - Condições dos experimentos conduzidos.....	54
Tabela 6 - Condições da curva de calibração do ICP-OES	57
Tabela 7 - Fator de diluição empregado para cada volume de ácido utilizado	57
Tabela 8 - Escolha dos elementos a serem analisados.....	58
Tabela 9 - Faixa de valores a serem utilizadas na otimização do método.....	60
Tabela 10 - Valores máximos aceitáveis para o coeficiente de variação para cada elemento .	68
Tabela 11 - Recuperações obtidas para o ferro nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	69
Tabela 12 - Recuperações obtidas para o manganês nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	79
Tabela 13 - Recuperações obtidas para o cobalto nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	84
Tabela 14 - Recuperações obtidas para o cromo nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	91
Tabela 15 - Recuperações de cromo no ponto central utilizando água régia nos experimentos iniciais.....	92
Tabela 16 - Recuperações obtidas para o cobre nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	98
Tabela 17 - Recuperações obtidas para o níquel nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	103
Tabela 18 - Recuperações obtidas para o vanádio nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	108
Tabela 19 - Recuperações de vanádio no ponto central utilizando água régia nos experimentos iniciais.....	108
Tabela 20 - Recuperações obtidas para o zinco nos experimentos iniciais e seus valores de desvios	114
Tabela 21 - Recuperações de zinco no ponto central utilizando água régia nos experimentos iniciais.....	115
Tabela 22 - Condições selecionadas a partir da otimização não considerando o cobalto	120
Tabela 23 - Condições selecionadas a partir da otimização maximizando a resposta do cobalto	120
Tabela 24 - Condições selecionadas a partir da otimização utilizando alvo de 100% de recuperação.....	120
Tabela 25 - Condições avaliadas que foram testadas a fim de se escolher a condição otimizada	121

Tabela 26 - Resultados dos experimentos teste para escolha da condição otimizada	121
Tabela 27 - Valores do teste de linearidade para o ferro	123
Tabela 28 - Valores do teste de linearidade para o manganês.....	123
Tabela 29 - Valores do teste de linearidade para o cobalto	123
Tabela 30 - Valores do teste de linearidade para o cromo.....	124
Tabela 31 - Valores do teste de linearidade para o cobre.....	124
Tabela 32 - Valores do teste de linearidade para o níquel.....	124
Tabela 33 - Valores do teste de linearidade para o vanádio	124
Tabela 34 - Valores do teste de linearidade para o zinco	125
Tabela 35 - Valores do teste do limite de quantificação do método para os oito elementos avaliados	125
Tabela 36 - Limites de quantificação do método de abertura proposto.....	126
Tabela 37 - Recuperações encontradas na primeira batelada de experimentos utilizando as condições do método otimizado	126
Tabela 38 - Valores para cálculo da repetitividade do método otimizado	127
Tabela 39 - Recuperações encontradas na segunda batelada de experimentos utilizando as condições do método otimizado	128
Tabela 40 - Valores para cálculo da precisão intermediária do ferro, manganês, cobalto e cromo.....	129
Tabela 41 - Valores para cálculo da precisão intermediária do cobre, níquel, vanádio e zinco	129
Tabela 42 - Parâmetro T do teste de igualdade entre as bateladas	130
Tabela 43 - Valores e média das recuperações dos elementos ferro, manganês, cobalto e cromo nos 20 experimentos utilizando as condições do método otimizado proposto.....	130
Tabela 44 - Valores e média das recuperações dos elementos cobre, níquel, vanádio e zinco nos 20 experimentos utilizando as condições do método otimizado proposto.....	131
Tabela 45 - Comparação dos valores de recuperação para os oito elementos previstos pelo modelo e os encontrados experimentalmente.....	132
Tabela 46 - Valores para o teste de seletividade dos oito elementos analisados utilizando o modelo otimizado proposto	132
Tabela 47 - Recuperação, coeficiente de variação e precisão intermediária encontrados utilizando o método de abertura em banho-maria	133

Lista de Siglas e Abreviaturas

ANOVA	Análise de Variância
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CPS	Contagem por segundo
CV	Coefficiente de Variação
CVAAS	<i>Cold Vapor-Atomic Absorption</i> (Espectrometria de absorção atômica de Vapor frio)
DP	Desvio Padrão
GFAAS	<i>Graphite furnace atomic absorption</i> (Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite)
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₃ BO ₃	Ácido Bórico
H ₃ PO ₄	Ácido ortofosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
HClO ₄	Ácido Perclórico
HF	Ácido Fluorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)
LAMIN	Laboratório de Análises Minerais
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MRC	Material de referência certificado
OFT	<i>One-factor-at-a-time</i> (Um fator de cada vez)
PCV	Valor do coeficiente previsto pela equação de Horwitz
PEEK	Poliéter-éter-cetona
PEL	<i>Probable Effect Level</i> (nível que indica que efeitos adversos são prováveis)
PFA	Resina de polímero perfluoroalcóxico
STSD	<i>Stream Sediment</i> (Sedimento de corrente)
TEL	<i>Threshold Effect Level</i> (nível que indica o limite aceitável)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2 – OBJETIVO	17
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 – Sedimento de Corrente.....	19
3.1.1. Exemplos de trabalhos publicados que utilizaram sedimentos como objeto de estudo	25
3.2 – Decomposição de amostras.....	28
3.2.1- Características dos ácidos utilizados na digestão.....	30
3.2.2. Digestão Parcial <i>versus</i> Total.....	33
3.2.3. Digestão assistida por micro-ondas.....	37
3.3. Histórico de trabalhos comparando métodos de abertura e otimização.....	41
3.4. Garantia da Qualidade.....	41
3.4.1. Critério de aceitação das replicatas	44
3.5. Análise por ICP-OES.....	46
3.6. Planejamento de experimentos e análise estatística de dados.....	47
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA E EXPERIMENTOS	52
4.1 – Planejamento dos experimentos.....	52
4.2 – Execução das aberturas para otimização.....	55
4.3 – Otimização do método	58
4.4 – Validação do método otimizado	60
4.4.1 - Linearidade	60
4.4.2 – Limite de quantificação	61
4.4.3 – Repetitividade.....	62
4.4.4 – Precisão intermediária	62
4.4.5 – Exatidão.....	63
4.4.6 – Seletividade	63
4.5 – Comparação do método otimizado com o utilizado atualmente na CPRM.....	66
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1- Otimização do método de abertura de sedimentos	67
5.1.1 – Análise dos resultados do Ferro	68
5.1.2 – Análise dos resultados do Manganês	79

5.1.3 – Análise dos resultados do Cobalto	84
5.1.4 – Análise dos resultados do Cromo	91
5.1.5 – Análise dos resultados do Cobre	98
5.1.6 – Análise dos resultados do Níquel	103
5.1.7 – Análise dos resultados do Vanádio	107
5.1.8 – Análise dos resultados do Zinco	114
5.1.9 – Otimização do método de abertura.....	119
5.2 – Validação do método otimizado	122
5.2.1 – Linearidade.....	123
5.2.2 – Limite de quantificação	125
5.2.3 - Repetitividade	126
5.2.4 – Precisão Intermediária.....	128
5.2.5 – Exatidão.....	130
5.2.6 – Seletividade	132
5.3 – Comparação do método otimizado em micro-ondas com o método em sistema aberto estabelecido no LAMIN/CPRM	133
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
6.1 - Conclusões.....	135
6.1 - Sugestões	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
ANEXOS	153
ANEXO I - Valores estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” e pela Resolução CONAMA 454/12.....	153
ANEXO II – Valores encontrados no certificado do material de referência STSD-3. Fonte: LYNCH, 1990.....	154
ANEXO III - Tabela de F de Fisher para intervalo de confiança de 95%. Adaptado de MONTGOMERY, 2013	155
ANEXO IV - Tabela de t de Student para intervalo de confiança de 95%. Adaptado de MONTGOMERY, 2013	156
ANEXO V – Resultados da otimização considerando as faixas estabelecidas e desconsiderando o cobalto	157
ANEXO VI – Resultados da otimização considerando os 8 elementos	161
ANEXO VII – Tabela com artigos que comparam diferentes métodos de abertura	162

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Os ambientes aquáticos são fundamentais para a preservação da vida na Terra. No entanto, eles têm sido cada vez mais castigados pelo despejo de resíduos industriais e domésticos, bem como pela mineração. A liberação de compostos tóxicos no meio ambiente causa danos à flora e à fauna presentes, além de impossibilitar o consumo da água. Trata-se de um risco para a saúde humana, pois esses compostos entram na cadeia alimentar e podem se acumular no organismo (SAKAN *et al*, 2011 e OLIVEIRA, 2012). Como o Brasil possui cerca de 18% da disponibilidade hídrica do globo terrestre (CARVALHO *et al*, 2000), ele é altamente afetado por esses problemas.

Os metais pesados são os contaminantes mais preocupantes. Para o seu monitoramento nos rios, utiliza-se comumente a análise de sedimentos de corrente. Sua habilidade de fornecer dados sobre a contaminação ambiental tem sido amplamente reconhecida (MAIA, 2004). Esses sedimentos acumulam metais e poluentes orgânicos e são um ótimo indicativo da qualidade da água (OLIVEIRA, 2012). Estima-se que no ciclo hidrológico, 99,9% dos elementos contaminantes estejam armazenados nos solos e sedimentos, enquanto somente 0,1% estejam dissolvidos na água (RIBEIRO, 2006). Mais do que isso, os sedimentos agem como carreadores desses poluentes, já que são transportados pela corrente e podem, posteriormente, liberar os metais em águas que apresentem outras condições físico-químicas que permitam a remobilização dos metais (BEVILACQUA *et al.*, 2009).

A grande maioria das técnicas espectroscópicas (como Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), Espectrometria de absorção atômica com Vapor frio (CVAAS) e Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)) utilizadas para a análise dos sedimentos requer uma decomposição (ou dissolução) prévia, para que os compostos presentes no sólido sejam liberados e, assim, quantificados pela introdução de uma solução no equipamento (OLIVEIRA, 2012). A abertura pode ser parcial ou total dependendo do objetivo da investigação, e normalmente são utilizados ácidos fortes e oxidantes para isso, como água régia e ácido fluorídrico (RIBEIRO, 2006). Essas duas técnicas vêm sendo amplamente estudadas, contudo a abertura parcial está ganhando destaque por refletir os metais ambientalmente disponíveis e por ser considerada mais segura, já que não há necessidade de uso de ácido fluorídrico (SASTRE *et al*, 2002 e XU *et al*, 2005).

A digestão pode ser conduzida em ambientes abertos ou fechados, com ou sem auxílio de forno de micro-ondas. Independente da técnica utilizada, a digestão é a etapa limitante da análise do sedimento e consome grande quantidade de reagentes e tempo. O uso de forno de micro-ondas possui diversas vantagens, como maior rapidez de dissolução, já que trabalha com altas pressões, diminuição de possíveis contaminações, dentre outras (GAUDINO *et al*, 2007). A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) possui um método normalizado (EPA 3051A), internacionalmente conhecido para digestão de sedimentos, lodos, solos e óleos utilizando micro-ondas.

Considerando que o método EPA 3051A aplica-se a todos esses materiais geológicos citados, espera-se que seja possível uma otimização das condições para análise exclusivamente de sedimentos. Dessa forma, pode-se desenvolver uma metodologia que resulte numa diminuição de tempo, de energia, e do volume de reagentes empregados, e, conseqüentemente, do custo. Pretende-se, ainda, obter uma melhor recuperação dos elementos a serem quantificados.

Deve-se ressaltar que a diminuição da quantidade de reagentes tem como consequência a diminuição da geração de resíduos, diminuição dos valores dos brancos e ainda contribui para uma melhor segurança de trabalho (KRUG, 2010).

Para estabelecer essa metodologia, será utilizada a técnica de planejamento de experimentos, a fim de se analisar toda a faixa proposta para cada parâmetro, realizando o mínimo de experimentos possível de forma eficaz e econômica.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVO

O objetivo geral do trabalho é a otimização de abertura de sedimento de corrente em sistema fechado assistida por micro-ondas, tendo como base a metodologia USEPA 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos através de uma análise multivariada dos parâmetros temperatura, volume de ácido e tipo de ácido. Visa-se uma melhor recuperação dos elementos com menor gasto de tempo e insumos, utilizando o método de superfície resposta.

É objetivo do trabalho, também, a verificação das condições ótimas encontradas e a comparação das respostas desse método proposto com o método em banho-maria atualmente utilizado para abertura de amostra na Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais.

Objetivos Específicos:

Análise do comportamento das variáveis temperatura, volume de ácido e tipo de ácido em relação a cada elemento através dos resultados dos experimentos realizados de acordo com o método de superfície resposta;

Geração de um modelo ajustado para cada elemento;

Otimização da metodologia de abertura de sedimentos e proposta de um novo método;

Validação da metodologia proposta, através da análise da linearidade, limite de quantificação, repetitividade, precisão intermediária, exatidão e seletividade;

Comparação do método proposto com o método EPA 3051A modificado;

Avaliação do método otimizado e comparação com o método atualmente utilizado no Laboratório de Análises Minerais (LAMIN) da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM).

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fim de verificar a relevância nos dias atuais e identificar os países que se destacam em trabalhos na área, foi feita uma análise dos artigos publicados através da ferramenta de busca do site SCOPUS.

A palavra-chave “*stream sediment*” (sedimento de corrente) foi utilizada a fim de se fazer uma análise da relevância, se é uma área já saturada e atualidade ou não do tema. Foram listados 2.953 resultados. Percebe-se, através da Figura 1, que o número de publicações cresceu exponencialmente com o tempo, mostrando tratar-se de um tema relevante nos dias atuais, com muitas publicações recentes. Até 31 de Dezembro de 2016, foram publicados 2.897 trabalhos na área. A maior parte dos trabalhos foi feita nos Estados Unidos (697), seguido pela China (254). No Brasil foram publicados 55 documentos com o referido tema.

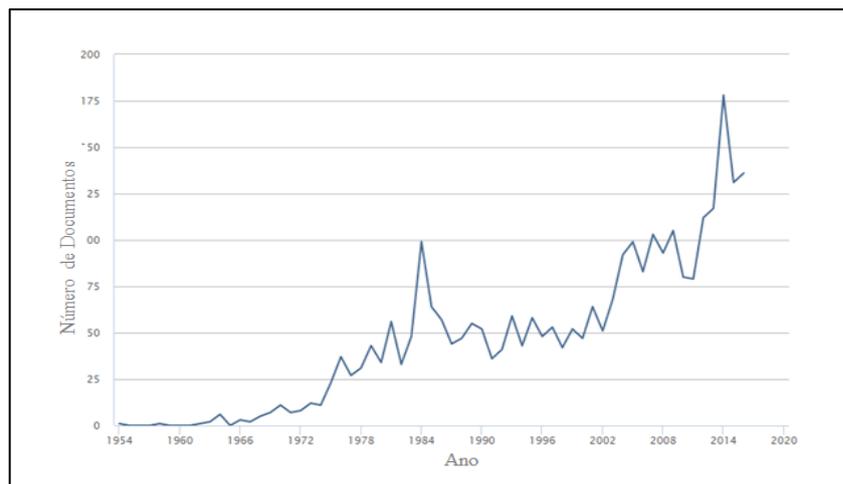


Figura 1 - Número de documentos publicados por ano utilizando as palavras-chave "stream sediment". Adaptado de Scopus.com, 2016

As áreas em que esse tema possui maior número de publicações são as áreas ciências da terra (63,2%) e meio ambiente (41,2%), conforme pode ser visto na Figura 2.

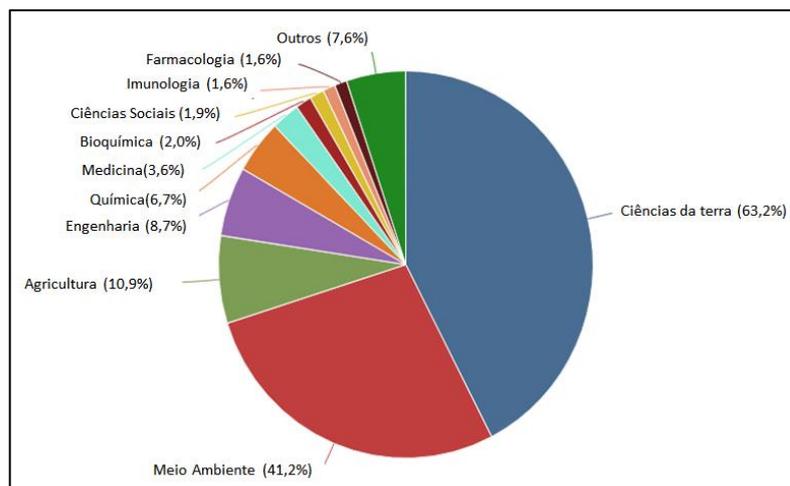


Figura 2 - Distribuição por área de estudo das palavras-chave "stream sediment". Adaptado de Scopus.com, 2016

3.1 – Sedimento de Corrente

Sedimento é uma ocorrência natural, onde um material é fragmentado devido a processos de intemperismo (químico e físico) e erosão, sendo transportado através de redes hidrográficas ou pelo vento (BARTELLI, 2012). Ele consiste de grãos de diferentes tamanhos, desde materiais argilosos e colóides, até precipitados de hidróxido que podem revestir grãos detríticos (materiais derivados de outras rochas) e matéria orgânica (COATS *et al*, 1994).

Os sedimentos são utilizados na prospecção mineral. Através de sua análise, podem-se detectar concentrações anômalas de determinado elemento químico e este indicar um depósito mineral próximo com potencial de exploração econômica, fornecendo subsídios para um investimento na região (LEITE, 2011). A prospecção mineral e a elaboração de mapas geoquímicos no Brasil são executadas pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil (CPRM), há várias décadas (SILVA, 2008 e SILVEIRA *et al*, 2011).

Os sedimentos também podem ser utilizados para outro tipo de estudo: avaliação ambiental. Eles servem para rastrear fontes de contaminação, bem como monitorar os contaminantes advindos de atividades antropológicas (SANCHES FILHO, 2013).

O processo chamado intemperismo é o grande responsável pela formação dos sedimentos e solos. O intemperismo físico promove a desagregação de rochas mecanicamente, e é impulsionado pelo intemperismo químico, que altera quimicamente ou

dissolve o mineral através de reações como hidrólise, carbonatação, dissolução e oxidação. Da mesma forma, a rocha fragmentada aumenta a superfície de contato, favorecendo o intemperismo químico (PRESS *et al*, 2006 e LICHT *et al*, 2007). O intemperismo é influenciado por uma série de fatores, como o clima, o relevo, a biosfera, o tempo de exposição aos agentes intempéricos e o material parental (TEIXEIRA *et al*, 2003).

Os sedimentos podem ter três origens: a partir do intemperismo dos continentes, restos de organismos que secretam conchas minerais e precipitação de elementos químicos dissolvidos, que se combinam para formar novos minerais (PRESS *et al*, 2006). São constituídos basicamente por material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta, bem como material orgânico e de origem antrópica. Os espaços entre as partículas são preenchidos por água intersticial, que equivale a aproximadamente 50% do volume total (BOSTELMAN, 2006).

Pode-se dividi-los em dois grupos: clásticos (ou químicos) e bioquímicos. Os primeiros são formados a partir da fragmentação de rochas preexistentes e são classificados pelo tamanho de suas partículas (Tabela 1). Já os sedimentos químicos e bioquímicos, são precipitados de íons ou moléculas em solução, e tem sua classificação baseada na sua composição química (PRESS *et al*, 2006).

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos sedimentos. Adaptado de CONAMA, 2012

Classificação	(mm)
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,062
Silte	0,062 a 0,00394
Argila	0,00394 a 0,0002

A erosão mobiliza as partículas produzidas, que são transportadas através de redes hidrográficas ou correntes de vento e pelo deslocamento das geleiras. No primeiro caso, são chamadas de sedimento de corrente.

Os ambientes aluviais (fluviais) estão presentes em todos os continentes exceto na Antártida (PRESS *et al*, 2006), e apresentam grande importância econômica como hospedeiros de recursos minerais, energéticos e hídricos (TEIXEIRA *et al*, 2003).

O Brasil possui uma das maiores redes fluviais do mundo, de grande importância para o seu desenvolvimento. Seus depósitos são amplamente distribuídos e devem ser estudados. O transporte depende do fluxo do rio e das características do sedimento, como seu tamanho e forma. A carga suspensa normalmente é composta de grãos finos como silte e argila e responde pela maior fração dos sedimentos transportados. O material mais grosso e pesado se desloca pela parte inferior da corrente e é chamado de carga do leito (CARVALHO *et al*, 2000).

Elementos-traço (elementos que ocorrem na natureza em concentrações abaixo de 0,1%), como os metais pesados, são considerados dentre todos os contaminantes, de grande significância ecologicamente, biologicamente e para a saúde. (FLORIAN *et al*, 1998). São os compostos inorgânicos que mais preocupam os estudiosos, visto que, apesar de alguns serem necessários em quantidades mínimas, são extremamente tóxicos se estiverem em altas concentrações (PARIZANGANEH *et al*, 2012). Magnésio, ferro, zinco e cobre, por exemplo, são essenciais aos seres vivos em pequenas concentrações, mas podem se tornar tóxicos em concentrações altas. Já outros como o mercúrio, o chumbo e o cádmio não tem nenhuma função biológica conhecida (SEIBERT, 2002 e OLIVEIRA, 2012). Por não serem degradáveis representam uma grande ameaça ao ecossistema e à biodiversidade (OLIVEIRA e MARINS, 2011). Os sedimentos estão entre as melhores amostras para avaliação da contaminação por metais (NAVARRO *et al*, 2011).

A fixação dos metais nos sedimentos pode acontecer de três formas: Adsorção sobre as superfícies das partículas minerais, influenciada pelo tamanho desta, uma vez que, quanto mais fina, maior a área superficial e maior a retenção de contaminantes; complexação pela matéria orgânica, onde o material húmico extrai, através de troca iônica, cátions de metais tóxicos, com os quais tem grande afinidade; e reações de precipitação dos metais nos sedimentos, que podem ocorrer na forma de sulfetos, carbonatos, hidróxidos ou sulfatos (CHAO, 1984, BAIRD, 2002 e SEIBERT, 2002).

Metais em sedimentos de corrente, solo e água tem tanto origem geogênica (intemperismo das rochas ultramáficas, depósitos de fósforo e poeira vinda pelo vento) como antropogênicas (desenvolvimento urbano, extensa agricultura e atividades industriais) e a concentração dos elementos traços pode variar com o tempo e condições físico-químicas, bem como devido a processos de envelhecimento, como a cristalização (COATS *et al*, 1994). A quantidade de um elemento no solo ou sedimento, se comparado com a quantidade do mesmo

elemento do depósito mineral, varia de acordo com a mobilidade do mesmo e sua capacidade de ser dissolvido. Um depósito com concentrações iguais de zinco e chumbo, por exemplo, pode gerar um sedimento muito mais concentrado em chumbo (HAWKES, 1957).

As amostras de sedimento de rios, lagos e lagoas representam a integração de todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático à montante. São comumente utilizadas nas primeiras fases de prospecção (“prospecção estratégica”), onde se visa encontrar anomalias geoquímicas relacionadas à mineralização, ou seja, concentrações anômalas de elementos que contrastem nitidamente com o ambiente que representa o fundo geoquímico ou *background* (faixa de concentração normalmente encontrada do elemento no ambiente), bem como observar a homogeneidade da distribuição (HAWKES e WEBB, 1962 e LNEG, 2015).

Define-se, então, uma área mais restrita e passa-se a uma fase de detalhes (“prospecção tática”), que envolve o adensamento da amostragem de sedimento e a coleta de uma malha de solos e concentrado de bateia, a fim de se encontrar a litologia ou associação litológica responsável pela anomalia, que poderá representar uma área mineralizada. Após estas fases, a rocha ou mineralização é estudada. Os resultados dessa atividade fornecem um guia eficiente para identificar padrões geoquímicos regionais e áreas de localização de alto potencial de exploração mineral (LEITE, 2011, ABDOLMALEKI *et al*, 2014 e LNEG, 2015).

Anomalias geoquímicas são formadas naturalmente durante o processo de formação do solo. Através do intemperismo da rocha (ambiente geoquímico primário), o solo (ambiente geoquímico secundário, que inclui os sedimentos e a água) é formado com concentrações maiores de determinados elementos referentes àquela mineralização. Espalhamento e dispersão lateral devido a causas naturais, como erosão, fazem com o que as anomalias sejam encontradas em uma área várias vezes maior que a expressão da rocha (halos geoquímicos), o que pode ser observado na área com pontos pequenos na Figura 3. Os metais podem, então, ser solubilizados no ambiente aquático do lençol freático, sendo deslocados e, quando as condições físico-químicas são alteradas, se depositam em sedimentos do rio a jusante, representados pelos pontos maiores na Figura 3, dando origem as anomalias hidromórficas. A maioria das amostras analisadas são do ambiente secundário, o que o torna de grande importância na prospecção geoquímica (BRADSHAW *et al*, 1974, RIBEIRO, 2006 e HORSNAIL, 2001).

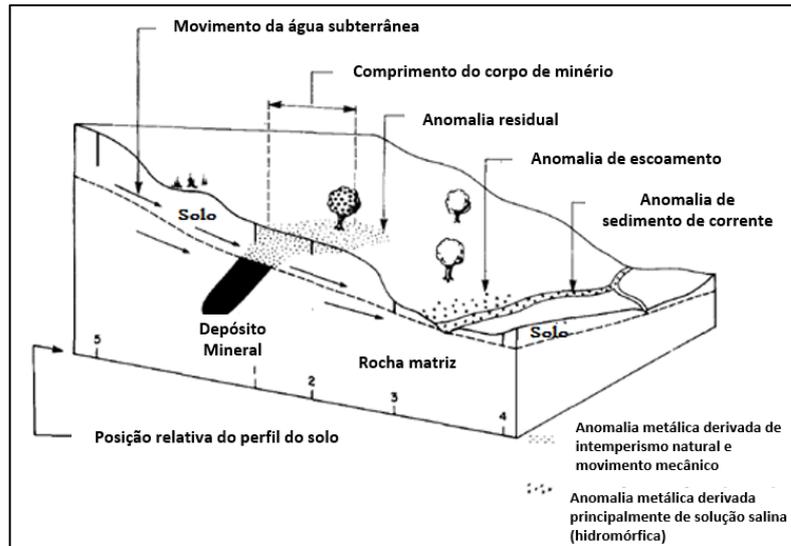


Figura 3 - Anomalias geoquímicas em solos e sedimentos. Adaptado de BRADSHAW et al, 1974

Amostras de sedimento são coletadas em intervalos ao longo de todo o sistema de drenagem e os resultados são plotados em um mapa de drenagem. Assim, um aumento da concentração de um elemento rio acima pode indicar a aproximação de uma zona mineralizada. Um exemplo ilustrativo pode ser visto na Figura 4 (HORSNAIL, 2001).

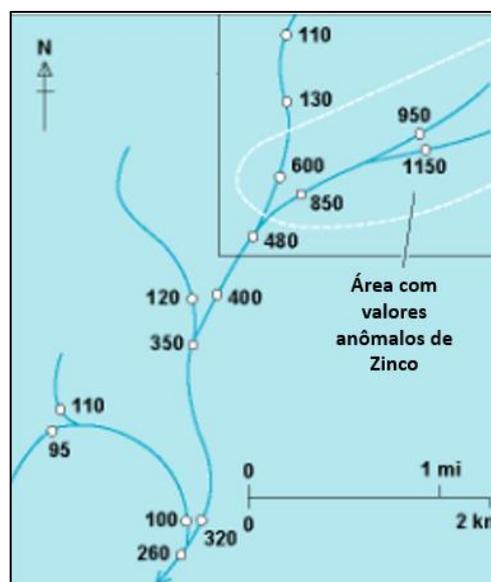


Figura 4 - Mapa de drenagem. Adaptado de HORSNAIL, 2001

Dois critérios são fundamentais na interpretação dos resultados. O primeiro é avaliar se o elemento detectado se moveu mecanicamente ou em solução e o segundo é a avaliação da distribuição desse elemento na área estudada (BRADSHAW *et al*, 1974).

Segundo HAWKES e WEBB (1962) em 1937 o pesquisador Goldschmidt agrupou os minerais segundo afinidades geoquímicas semelhantes. Elementos da mesma classe podem formar associações geoquímicas que indicam determinadas mineralizações. A presença de um elemento de uma associação sugere a provável presença de outros do mesmo grupo que, por alguma razão, são mais difíceis de serem detectados. Goldschmidt também expõe que elementos pertencentes a classes similares podem apresentar mobilidades geoquímicas diferentes. Através desse conhecimento, é possível utilizar os elementos com maior mobilidade no ambiente superficial como farejadores de elementos menos móveis. Deve-se atentar que a mobilidade dos elementos está relacionada às condições ambientais e propriedades mecânicas da fase móvel, portanto o entendimento do princípio dessa mobilidade é extremamente importante para o planejamento da pesquisa (HAWKES e WEBB, 1962 e SANTOS, 2014).

Apesar dos solos e sedimentos serem muito utilizados na prospecção geoquímica, e reflitem a matriz mineral próxima, a sua composição pode ter uma contribuição antrópica. Atividades industriais, mineração, urbanização, áreas irrigadas e aquicultura podem elevar as concentrações de determinados elementos acima do *background* da região a jusante, seja pelo aumento da taxa de erosão, seja pela liberação de elementos antes não presentes (CARVALHO *et al*, 2000). O seu estudo, portanto, também está relacionado às questões ambientais, sendo utilizados como indicadores ambientais devido a sua capacidade de incorporar e acumular contaminantes. (OLIVEIRA e MARINS, 2011).

Sob o ponto de vista ambiental, além dos sedimentos serem um dos maiores poluidores da água, ainda podem ser considerados catalisadores, carreadores e fixadores de outros agentes poluidores (CARVALHO *et al*, 2000). A disponibilidade dos metais presentes está relacionada à forma geoquímica de retenção e às condições do meio aquático, como pH, temperatura, potencial redox (Eh) e fluxo de água. Os contaminantes retidos podem se remobilizar caso as condições do novo ambiente sejam diferentes. (REZENDE, 2015). Em pH mais altos, por exemplo, ocorre uma diminuição da disponibilidade dos constituintes para a água e quando há deposição alta de um determinado metal, este pode influenciar a deposição de outros (co-precipitação) (REZENDE, 2009 e SEIBERT, 2002). Logo, os sedimentos agem como potencializadores dos problemas ambientais causados por pesticidas, agentes químicos, bactérias e nutrientes (CARVALHO *et al*, 2000).

A CETESB classifica o grau de contaminação de um sedimento e seus possíveis efeitos deletérios sobre a biota aquática tomando como base os valores estabelecidos pelo “*Canadian Concil of Ministers of the Environmental*”. O nível 1 ou TEL (*Threshold Effect Level*) representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. Já o nível 2 ou PEL (*Probable Effect Level*) representa a concentração acima da qual é frequentemente esperado o citado efeito adverso para a biota. A Resolução do CONAMA nº 454 de 2012 utiliza esses valores para avaliação do material dragado. (CETESB, 2006).

Segundo CAVALCANTI *et al*, 2014, não é adequado se fazer uma simples comparação dos valores obtidos na análise dos sedimentos de corrente e os níveis indicados pelo CONAMA, pelo fato do segundo tratar de sedimentos de fundo. Contudo, esses valores são utilizados como base devido à ausência de referências mais apropriadas. A título de curiosidade, a tabela com os valores para água doce encontra-se no Anexo I do presente trabalho.

3.1.1. Exemplos de trabalhos publicados que utilizaram sedimentos como objeto de estudo

Em 1862, o cientista sueco Hampus Von Post realizou os primeiros estudos relacionados à caracterização de sedimentos. As implicações desses sedimentos em ambientes aquáticos foram, então, mostradas no livro de Einar Nauman em 1930 (REZENDE, 2009). Durante essa década, a União Soviética e a Escandinávia começaram a utilizar os sedimentos na prospecção geoquímica, conduzindo diversos estudos. Depois da Segunda Guerra Mundial, as metodologias foram difundidas para o ocidente e amplamente utilizadas por agências governamentais e companhias de mineração. Em 1947, os professores Hawkes e Webb formalizaram o estudo nos Estados Unidos e Inglaterra respectivamente (HAWKES e WEBB, 1962 e HORSNAIL, 2001). No Brasil, o primeiro levantamento para exploração mineral foi a detecção de chumbo em amostras do Vale do Ribeira, realizado por Melsher em 1958 (SANTOS, 2014).

Desde então, os sedimentos vêm sendo amplamente estudados devido à capacidade de retenção de poluentes, sendo utilizados tanto na prospecção mineral como na avaliação do nível de contaminação dos ambientes aquáticos (REZENDE, 2009).

A seguir serão mostrados alguns trabalhos publicados que utilizaram sedimento de corrente como material de estudo, principalmente no Brasil.

MARINI *et al* (2000) utilizaram um banco de dados de 51 amostras de sedimento de corrente coletadas no Vale Bisagno na Itália para, através de simulação, prever a composição química da água subterrânea. Concluíram que os sedimentos são representativos dos afloramentos rochosos na bacia e que é razoável sua utilização para estabelecer limites para as águas subterrâneas, discriminando concentrações de *background* de contribuições antrópicas.

DePaula e Mozeto (2001) realizaram um estudo na Praia do Sul em Ilha Grande (Rio de Janeiro), a fim de verificar a possibilidade desta ser usada como sítio de referência para estudos bioquímicos e ecotoxicológicos na costa sudeste do Brasil, visto que possui um ecossistema típico dessa região. Para tal, foram analisados metais (Cr, Cu, Pb, Fe, Mn, Zn e Al) e carbono em amostras de sedimento. O resultado mostrou que a área está bem preservada, surpreendendo os pesquisadores. Analisando os resultados percebeu-se que o pH e o Eh são os parâmetros que mais influenciam na concentração dos elementos encontrados nos sedimentos e que a quantidade de matéria orgânica influencia no teor de cobre. Concluiu-se que a área pode ser usada como referência.

ALVES (2002) analisou sedimentos coletados na Bacia do Ave, uma das regiões mais poluídas de Portugal e chegou à conclusão que a implementação de estações de tratamento de águas residuais na bacia pode ter sido a responsável pela tendência decrescente da poluição por metais na região, averiguada comparando-se o trabalho com estudos anteriores.

MAIA (2004) fez um estudo para verificar uma possível contaminação em drenagens da bacia hidrográfica do rio Meia Ponte em Goiânia utilizadas para recreação e irrigação. Foi constatado que algumas drenagens apresentavam concentrações elevadas de cromo, manganês, cobre, chumbo e alumínio, representando um risco para a população.

BOSTELMANN (2006) coletou amostras de sedimento da represa Billings, baço Rio Grande, em São Paulo e analisou treze elementos utilizando diferentes técnicas analíticas e de aberturas. Foram verificadas altas concentrações de alguns metais nos sedimentos, principalmente mercúrio. Foi aconselhado não serem realizadas atividades que possam alterar as condições do ambiente e remobilizar os metais.

MARTINS (2009) avaliou duas áreas de antigas instalações de fundição e beneficiamento mineral no município de Apiaí/SP através da análise de seis elementos presentes em solos e sedimento de corrente. Foram comprovadas contaminações

potencialmente danosas à saúde humana pelo contraste com os valores naturais desses elementos no entorno.

LUZ (2011) utilizou um banco de dados geoquímicos de sedimentos e solos de campanhas de exploração da Faixa Piritosa Ibérica a fim de se definir e consolidar uma metodologia para a criação e tratamento desse tipo de dados. Foi possível identificar anomalias e distingui-las da dispersão resultante de atividades extrativistas da região. Concluiu-se que os dados são muito promissores no uso em campanhas de prospecção e pesquisa mineral.

Também em 2011, ANDRIOTTI *et al.* analisaram 609 amostras de sedimento coletados na Bacia do Itajaí, em Santa Catarina, para identificação de anomalias e associação de variáveis a fim de identificar processos geológicos atuantes na região. Foram identificadas associações relacionadas a rochas basálticas/ultrabásicas e demarcantes de granito português.

OLIVEIRA (2012) analisou 29 metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimentos de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas, Tocantins. A conclusão mostrou que os sedimentos apresentavam qualidade ótima se comparados com a classificação feita pela CETESB. Tal estudo é outro exemplo de como os sedimentos podem auxiliar na saúde pública.

PAPADOPOULOU-VRYNIOTI *et al.* (2013) coletaram amostras de sedimento de rios localizados na cidade de Arta, na Grécia ocidental, a fim de determinar a distribuição espacial de onze elementos selecionados e avaliar os fatores geogênicos e antropogênicos. Percebeu-se altas concentrações dos elementos e concluiu-se que ambos os fatores contribuem para tal resultado.

SILVA e OLIVEIRA (2014) também fizeram um estudo voltado para o monitoramento ambiental. Foram analisadas amostras de sedimentos de uma lagoa de retenção proveniente do sistema de drenagem de água pluvial e partículas sólidas localizado no Porto de Aratu na Bahia a fim de se observar a ação antrópica sob os sedimentos a partir da determinação dos metais contidos na fração solúvel. Chegou-se à conclusão que os níveis estavam dentro do aceitável se comparados com a Resolução CONAMA 454/2012. Contudo, tal resolução avalia o teor total de metais presentes e não o biodisponível, foco do estudo.

HOSSEINI *et al.* (2014) disseram que, para a identificação de depósitos de ouro, os sedimentos de corrente têm um papel fundamental. A análise estatística de dados de sedimento de corrente e litogeoquímica provenientes da zona Sanandaj-Sirjan no Iran

indicaram concentrações anômalas de ouro nas regiões central e oriental, que estão associadas a rochas meta-vulcânicas e graníticas. Nessas regiões há altas concentrações sobrepostas de ouro, arsênio e prata.

CANDEIAS *et al.* (2015) realizaram um estudo em uma área de mineração de Portugal a fim de verificar o impacto da atividade no ambiente. Foram colhidas amostras de água e sedimento de corrente em diferentes condições climáticas e analisaram-se elementos maiores e traços. Altas concentrações de metais como cádmio, ferro, manganês, zinco, cobre e arsênio foram encontradas nos depósitos de água da região. O uso dessa água para consumo e irrigação representa uma ameaça à saúde da população, principalmente devido a sua característica carcinogênica. Já a análise feita nos sedimentos, concentrações extremamente altas de prata, arsênio, cádmio e cobre foram observadas. Como os sedimentos são bons receptores de metais presentes na água, concluiu-se que ocorreu um enriquecimento desses metais tóxicos. Oitenta por cento das amostras foram classificadas como apresentando um nível de grande preocupação, e efeitos biológicos adversos são esperados para a região.

No mesmo ano, FALEIRO *et al.* (2015) avaliaram a contribuição natural e antrópica dos elementos presentes em amostras de água e sedimentos da bacia do rio Corrente, Goiás. Concluiu-se que o substrato rochoso é a principal contribuição para a distribuição dos elementos na região, mas que, em áreas com atividades agrossilvopastoris, foram encontradas concentrações mais altas de alguns elementos, indicando contribuição antrópica. Foram reportadas altas concentrações de alguns metais pesados, demandando atenção e novas análises. Tais estudos devem ser utilizados como ferramentas para o planejamento de ações relacionadas à saúde pública, ocupação de áreas e para obras de saneamento.

3.2 – Decomposição de amostras

O avanço das técnicas espectrométricas permitiu que um grande número de elementos químicos pudesse ser determinado em baixas concentrações, o que contribuiu muito para o avanço de várias áreas. Contudo, normalmente essas técnicas requerem que o material seja introduzido na forma de soluções aquosas. Portanto, para que as amostras de sedimento coletadas possam ser analisadas, é preciso que elas sofram um processo de dissolução, ou digestão. Essa etapa é determinante na qualidade da análise, logo a escolha do método é um passo importante para a sua validação (KRUG, 2010), principalmente em se tratando de

sedimentos, que são considerados amostras de matriz complexa e difíceis de tratar (SEIBERT, 2002 e RIBEIRO, 2006). Trata-se da etapa limitante de todo o processo de análise do sedimento, que envolve grande consumo de tempo (HU e QI, 2014) e possui um vasto campo para melhorias (LAMBLE e HILL, 1998).

A digestão visa degradar e solubilizar a matriz para que os metais sejam liberados para a análise. Ela permite que seja feita uma concentração dos metais presentes para que possam ser melhor quantificados e, ao mesmo tempo, diluir a matriz para que o efeito matriz seja constante e mensurável (MITRA, 2003).

O resultado do processo de digestão depende de uma série de fatores, como a matriz a ser analisada (natureza da amostra), os reagentes empregados na decomposição, a temperatura e tempo empregados, os elementos que serão determinados, bem como o método de determinação, a exatidão e a precisão desejados (KRUG, 2010 e ROJE, 2011). A escolha do método de digestão, portanto, deve levar em consideração todas essas variáveis, além dos reagentes, infraestrutura do laboratório, equipamentos e consumíveis disponíveis, bem como aspectos econômicos e de segurança (HU e QI, 2014).

Atualmente não há consenso de um único método de digestão a nível internacional e, como diferentes procedimentos podem levar a diferentes resultados e conclusões, a comparação de resultados de estudos em diferentes partes do mundo é dificultada (PEREZ-SANTANA *et al.*, 2007 e QUEVAUVILLER, 1998).

As técnicas comumente usadas em laboratórios de rotina para dissolução de amostras geológicas sólidas são: a combustão, a fusão, o ataque ácido em sistema aberto e o ataque ácido em sistema fechado com ou sem auxílio de micro-ondas (RIBEIRO, 2006).

A técnica de combustão é a mais simples. Aquece-se a amostra em uma mufla, destruindo a matéria orgânica, em seguida dissolve-se o resíduo em ácido. Trata-se de uma técnica pouco usada pelo seu alto gasto energético e de tempo, dificuldade de dissolução da amostra, pelo alto grau de contaminação e por haver perda de elementos voláteis (NOGUEIRA, 2003).

A digestão por fusão emprega o uso de excesso de um reagente (como carbonato de sódio, tetraborato de lítio e pirossulfato de potássio), seguido por aquecimento em forno mufla, convertendo o mineral em diferentes formas sólidas facilmente dissolvidas em ácido. Devido ao uso de grande quantidade de reagente, há um alto risco de contaminação e altos

teores salinos na solução final. As altas temperaturas podem levar a perda por volatilização. Essa técnica é mais utilizada para determinação de elementos maiores (NOGUEIRA, 2003)

Na digestão ácida, a amostra é dissolvida em um ou mais ácidos e aquecida em sistema aberto ou fechado. No primeiro caso se utiliza um recipiente (usualmente um Becker coberto com um vidro de relógio) onde a amostra e o ácido serão introduzidos, e a solução é aquecida utilizando banho-maria. Na digestão em sistema fechado utiliza-se um bloco digestor ou um aquecimento por micro-ondas (MITRA, 2003).

O ataque ácido é amplamente utilizado e é preferível em relação às outras técnicas por diversas razões, dentre as quais pode-se citar: a facilidade da matéria orgânica ser volatilizada sobre a forma de CO₂; não adicionar sal extra à amostra; e os níveis de concentração do branco serem menores pelo alto grau de pureza dos ácidos (MENDONÇA, 2006).

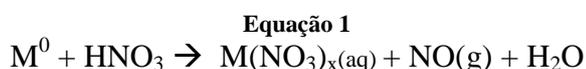
Pelas razões expostas, o presente trabalho se limitará a revisão bibliográfica das digestões ácidas.

Na abertura de amostra através de ataque ácido pode-se utilizar diferentes ácidos ou combinações dos mesmos. São eles: ácido nítrico (HNO₃), ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido perclórico (HClO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido ortofosfórico (H₃PO₄) (RIBEIRO, 2006 e MATTHEWS-AMUNE *et al.*, 2012). A escolha do ácido ou da combinação de ácidos vai depender do objetivo do estudo, elementos de interesse, condições experimentais e de possíveis interferências (MATTHEWS-AMUNE *et al.*, 2012).

3.2.1- Características dos ácidos utilizados na digestão

3.2.1.1. Ácido Nítrico

O ácido nítrico é um dos ácidos mais utilizados para abertura de amostras. É um ácido forte e oxidante, sendo capaz de oxidar todos os metais, com exceção dos metais nobres, liberando sais de nitrato (KRUG, 2010 e HU e QI, 2014), conforme Equação 1 (LINK *et al.*, 1998). É bastante utilizado para dissolver matéria orgânica, reagindo prontamente com grupos alifáticos e aromáticos. Possui ponto de ebulição em 122 °C e é normalmente comercializado com concentração entre 65 e 69% m/m (NOGUEIRA, 2003 e MENDONÇA, 2006).



Equação 1

3.2.1.2. Ácido Clorídrico

O ácido clorídrico é utilizado na dissolução da maioria dos metais mais eletropositivos que o H⁺, seus óxidos e hidróxidos. Também é capaz de dissolver boratos, carbonatos, sulfetos e fosfatos, assim como alguns silicatos (KRUG, 2010).

O HCl possui ponto de ebulição em 110 °C e é comumente comercializado com um grau de pureza entre 36 e 38%. Não possui propriedades oxidantes, apesar de ser um ácido forte (NOGUEIRA, 2003).

3.2.1.3. Água Régia

Água régia trata-se da mistura do ácido nítrico e clorídrico na proporção 1:3 v/v. O ácido nítrico oxida o clorídrico segundo a Equação 2, dando origem ao cloro molecular e cloreto de nitrosila (NOCl), produtos altamente oxidantes e reativos. Essa mistura junto com os íons cloreto (complexantes) faz com que a água régia seja muito eficiente na dissolução de metais nobres e ligas metálicas (JARVIS, 1992 e MENDONÇA, 2006).

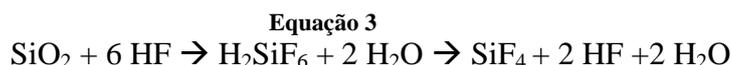


Trata-se de uma mistura bastante empregada na dissolução de materiais geológicos e ambientais (NOGUEIRA, 2003). É considerada adequada para dissolução de sulfatos, sulfetos, óxidos e carbonatos, mas proporciona uma abertura parcial para a maioria dos elementos formadores de rochas e de natureza refratária (GAUDINO *et al.*, 2007). Apesar de proporcionar uma abertura parcial, a abertura feita com água régia é conhecida por alguns autores como pseudo-total por propiciar a estimativa da quantidade total potencialmente mobilizada pela mudança de condições ambientais (MOSSOP e DAVIDSON, 2003 e RAO *et al.*, 2007).

Os ácidos nítrico e clorídrico também podem ser utilizados em outras proporções como a chamada água régia invertida ou água régia de Leford, onde tem-se uma parte de ácido clorídrico para três de nítrico (KRUG, 2010). Também pode ser misturada ao peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para aumentar a destruição de material orgânico (GAUDINO *et al.*, 2007).

3.2.1.4. Ácido Fluorídrico

Trata-se de um ácido fraco, não oxidante e com ponto de ebulição de 112 °C (NOGUEIRA, 2003). É utilizado principalmente na dissolução de materiais que contenham silicatos, pois é o melhor ácido para quebra de ligações Si-O. Ele reage conforme a Equação 3 (KRUG, 2010):



Normalmente é utilizado em conjunto com outros ácidos, pois os sais formados são geralmente pouco solúveis (POTTS, 1987). A adição de H₃BO₃ (ácido bórico) é normalmente recomendada para facilitar a dissolução dos fluoretos precipitados, apesar de gerar um efeito matriz que diminui a sensibilidade da análise por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (CHEN e MA, 2001).

O HF é um dos ácidos mais perigosos no laboratório, sendo altamente corrosivo e tóxico. Ele ataca vidrarias, logo recomenda-se o uso de utensílios de PTFE (politetrafluoroetileno), mais conhecido como Teflon® (HU e QI, 2014).

3.2.1.4. Outros ácidos

Alguns outros ácidos podem ser utilizados para abertura de amostra de sedimento, contudo, seus usos não são frequentes.

O ácido perclórico (HClO₄) tem alta capacidade de oxidação e desidratação. É mais utilizado para tratamento de amostras com alto teor de orgânicos. Seu alto ponto de ebulição promove melhor ataque do HF aos minerais refratários (HU e QI, 2014). Os percloratos formados são, na sua maioria, solúveis em água (MENDONÇA, 2006).

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é o ácido mineral com maior ponto de ebulição (338 °C) e, portanto, auxilia o HF em aberturas totais, mas também possibilita a volatilização de alguns elementos-traço. É um ácido pouco usado por sua remoção ser difícil, pelo fato de alguns sulfatos terem baixa solubilidade, por causarem interferências no ICP-MS e por apresentar problemas na nebulização do ICP-OES devido sua alta viscosidade (NOGUEIRA, 2003 e HU e QI, 2014).

O ácido ortofosfórico (H_3PO_4) tem uma utilização limitada, já que íons fosfatos causam interferências complexando e precipitando elementos a serem analisados (HU e QI, 2014).

3.2.2. Digestão Parcial *versus* Total

A digestão parcial trata-se de uma extração onde produtos específicos do intemperismo são dissolvidos e que comumente se utiliza água régia. Ela se baseia no fato de que os elementos relacionados à mineralização ou elementos farejadores são introduzidos na matriz geológica por movimentos hidromórficos ou por outros processos de intemperismo e são mais facilmente solubilizados do que os mesmos elementos presentes na estrutura cristalina dos silicatos ou outros minerais resistentes (CHAO, 1984).

A digestão parcial tem como alvo estas fases minerais mais instáveis, como os óxidos de ferro e manganês, sulfetos, carbonatos, orgânicos e metais adsorvidos na parte externa ou presentes na água da parte porosa. Tais fases tem maior influência na biota aquática e representam os metais ambientalmente disponíveis, tanto de origem antrópica como natural (SCOULLER *et al.*, 2006 e OLIVEIRA, 2012). Esse tipo de digestão não é capaz de atacar minerais silicáticos, como quartzo, nem minerais resistentes, como cromita, rutilo, cassiterita, ilmenita e zircão (ALS MINERALS, 2012).

A técnica de digestão parcial pode ser dividida em dois tipos: dissolução simples ou sequenciada. A primeira trata-se de uma digestão não-seletiva, onde uma fração razoavelmente definida da amostra será dissolvida. A digestão sequenciada visa separar a amostra em diferentes fases químicas e emprega diferentes ácidos em sequência (CHAO, 1984). A digestão simples apresenta algumas vantagens, como: menor grau de contaminação, visto que a amostra é menos manipulada e somente um reagente é empregado; ser uma técnica mais simples e mais rápida; e haver menor possibilidade de readsorção (REZENDE, 2009).

Um problema recorrente encontrado nas análises baseadas na dissolução parcial é a pouca quantidade de materiais de referência reconhecidos disponíveis que podem ser utilizados para a validação dos métodos (WALSH *et al.*, 1997).

A técnica de digestão total geralmente utiliza o ácido fluorídrico em conjunto com outros ácidos, a fim de se dissolver todas as fases presentes na amostra, inclusive a fase silicática. Assim, todos os elementos presentes serão liberados para a análise. O ponto

positivo do uso dessa técnica é que seus resultados são mais facilmente comparados entre diferentes estudos (SCOULLER *et al.*, 2006).

Quando se utiliza ácido fluorídrico, normalmente é necessária a adição de ácido bórico (H_3BO_3) para facilitar a manipulação e a dissolução dos fluoretos precipitados (RIBEIRO, 2006).

A Figura 5 mostra as fases solubilizadas com o uso de diferentes ácidos.

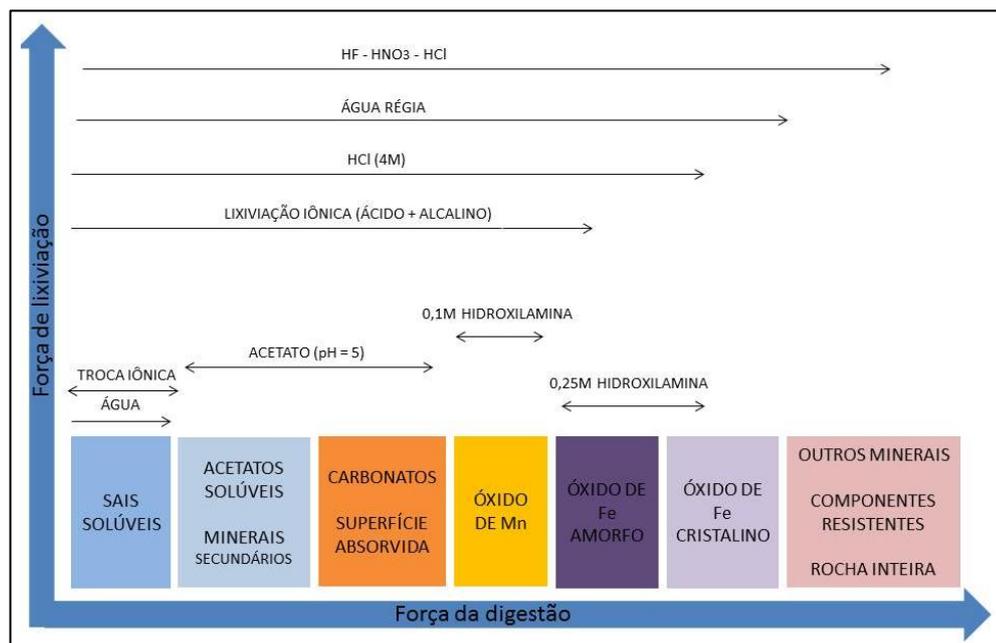


Figura 5- Relação da força de digestão com o componente solubilizado. Adaptado de ALS MINERAL, 2012

Existem diversos trabalhos que apresentam motivos do uso do método de digestão parcial ser melhor que o total, ou que mostram resultados satisfatórios utilizando essa técnica. Alguns deles serão apresentados a seguir.

Em 1987 já se discutia a questão. CHURCH e colaboradores publicaram um estudo onde mostraram que na exploração geoquímica é preferível utilizar a dissolução parcial ao invés da total. O primeiro motivo seria que grande parte dos elementos associados à mineralização e prospecção geológica ocorrem em fases que são mais facilmente intemperizadas, próximas à superfície e não os que estão ligadas nos silicatos. Os compostos hidromórficos (saturados em água) produzidos pelo intemperismo podem ser facilmente dissolvidos usando digestão parcial. O segundo seria que o processo de abertura parcial aumenta a concentração de metais presentes nas fases de mineralização em relação aos retidos nas fases residuais de silicatos, proporcionando uma pré-concentração de elementos de

interesse, já que muitas fases ou sites que contêm metais litologicamente importantes não são dissolvidos (CHURCH *et al.*, 1987).

COATS *et al.* (1994) também expuseram que, usando uma abertura parcial ao invés de total, aumenta-se o contraste entre o background e as anomalias, já que é possível ser feita uma extração seletiva das fases hidromórficas, facilitando a análise dos resultados. Quando uma abertura total é empregada, o sedimento é completamente dissolvido e a solução contém traços de metais de todas as partes componentes da amostra, desde o *background* detrítico até material hidromórfico derivado de uma jazida. Além disso, a dissolução parcial é utilizada para identificar as fases envolvidas nas ligações metálicas, para selecionar matrizes e extratores adequados e a fim de reconhecer anomalias falsas.

Segundo WALSH *et al.* (1997), independente da finalidade do estudo geoquímico, ou seja, tanto na prospecção mineral como os que visam monitoramento ambiental, somente alguns elementos de interesse necessitam ser analisados. Estes elementos não estão presentes na parte insolúvel e podem ser totalmente dissolvidos por um ácido ou combinação sem a utilização de ácido fluorídrico.

FLORIAN *et al.* (1998) também dissertam sobre o uso do ácido fluorídrico. De acordo com os autores, para a maioria dos estudos ambientais a abertura parcial fornece melhores informações a respeito da mobilidade dos metais tóxicos e sua biodisponibilidade do que a abertura total, pois esta ataca a matriz de alumino-silicato. Acrescentam, ainda, que a abertura parcial é mais rápida, fácil de ser realizada e evita o uso do ácido fluorídrico, ácido perigoso de ser manuseado e que pode degradar o vidro dos equipamentos de análise ou que precisa ser removido com a adição de H_3BO_4 , o que aumenta ainda mais o tempo do processo.

Segundo SASTRE *et al.* (2002), a utilização de digestão completa para investigação de amostras ambientais é desnecessária. O método que não utiliza HF obtém uma solução que pode ser diretamente medida, sem necessidade de um processo de secura demorado, portanto se torna mais simples, barato, rápido e econômico. No entanto, o estudo coloca que para validação do método é interessante comparar os resultados com uma abertura total para avaliar a extensão da dissolução dos elementos contidos na amostra.

POTTS e ROBINSON (2003) expuseram que uma vantagem da abertura parcial com água régia é a retenção de alguns elementos voláteis, como As, Hg, S, Sb e Se na solução dissolvida, se comparado com o método utilizando ácido fluorídrico.

XU *et al.* (2005) publicaram um estudo sobre a influência da adição de ácido fluorídrico na digestão ácida assistida por micro-ondas. Na revisão bibliográfica feita, foi encontrado que, para muitos elementos, os dois tipos de digestão mostram resultados bem parecidos, com exceção do cobre. No estudo, as recuperações para alguns elementos como alumínio, cálcio e magnésio foram significativamente menores quando o HF foi adicionado. Além disso, quando adiciona-se ácido bórico para remoção do ácido fluorídrico ocorre uma contaminação da tocha do ICP-OES, prejudicando a análise. Para elementos-traço como cobalto, cromo, manganês, níquel, chumbo e zinco, a adição de HF não representou grande diferença, e as recuperações com o método de abertura parcial mostraram-se boas. Concluiu-se, então, que a adição de HF não é necessária e o seu uso deve ser evitado ao máximo devido a seu forte efeito negativo sobre os instrumentos de análise e também considerando a segurança de trabalho.

No estudo de SCOLLER *et al.* (2006) foi recomendado o uso da abertura parcial para distinção entre *background* e contaminação antrópica, principalmente quando dados anteriores do local não estão disponíveis para comparação. Segundo os autores, a digestão parcial da fração menor que 2 mm do sedimento permite o reconhecimento da contaminação fraca, moderada e severa e também a variação espacial, o que a digestão total não permite. Quando as metodologias são comparadas para a fração menor que 63 µm, a abertura parcial minimiza a possibilidade do erro estatístico tipo 2, onde falha-se na identificação da contaminação de um sitio quando este apresenta concentração alta de um elemento, ou seja, dada a hipótese nula de que não há diferença entre a região impactada e a referência, assume-se que é verdadeira, mas é falsa.

BETTIOL *et al.* (2008) avaliaram técnicas de abertura em micro-ondas para determinação do conteúdo de metais biodisponíveis em sedimentos. De acordo com o trabalho, o estudo da abertura parcial é importante para detectar a origem, a mobilidade, biodisponibilidade de metais em sedimentos, bem como avaliar o risco da disposição de material a ser dragado. Já a abertura total tem uma significância ecotoxicológica limitada, pois disponibiliza material que não é liberado na coluna de água ou não é assimilada por organismos aquáticos, seja pela solução ou pela ingestão das partículas. O método utilizando HNO₃ em micro-ondas provou ser efetivo e simples.

ROJE (2011) expõe que o processo de abertura, onde elementos são transferidos dos sedimentos para a solução a ser analisada, deve ser escolhido levando em consideração o

objetivo da investigação. Deve-se ter especial atenção quando o objetivo é a avaliação do impacto antropogênico, visto que digestões muito fortes podem levar a uma sobre-digestão, e, conseqüentemente, a conclusões erradas a respeito do risco ambiental. A mobilidade e potencial tóxico dependem do tipo de ligação do metal com o sedimento. Para a maioria dos estudos ambientais, a digestão de sedimentos utilizando ácido nítrico ou água régia apresenta bons resultados. O trabalho analisou diferentes ácidos e chegou à conclusão que a água régia foi o reagente mais favorável à recuperação dos elementos com o objetivo de avaliar a concentrações de metais em um estudo ecológico.

De acordo com KELEPERTZIS *et al.* (2012), a digestão parcial utilizando água régia é eficiente na dissolução de elementos tóxicos, auxiliando, portanto, na busca por áreas potencialmente tóxicas.

CHAND e PRASAD (2013) expõem que o uso de ácidos perigosos como HF e HClO₄ é muitas vezes recomendado por ainda ser difícil a abertura total de matrizes silicáticas e orgânicas sem o uso deles. No entanto, lembram dos efeitos adversos dos mesmos, como erosão dos equipamentos e a necessidade de condições específicas no laboratório e ressalta o uso da água régia como uma alternativa mais segura com bons resultados, além da rapidez e facilidade.

SANTOS (2014) fala do uso de diferentes forças ácidas. De acordo com o estudo, quanto mais forte o ácido utilizado, mais fases minerais serão dissolvidas e com isso algumas feições indesejáveis podem ocorrer. O uso do ácido fluorídrico proporciona a extração de grande quantidade de minerais silicáticos, o que pode aumentar o ruído (aumento do background) e, conseqüentemente, diminuir a relação anomalia/background, prejudicando a interpretação dos resultados para uma prospecção geoquímica.

3.2.3. Digestão assistida por micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes cuja frequência varia de 300 a 300.000 MHz. Os equipamentos domésticos e de laboratório trabalham com a frequência de 2.450 MHz. Quando essas ondas dotadas de energia atingem o material, interagem com os íons dissolvidos e com o solvente provocando aumento de temperatura. Essa elevação na temperatura ocorre devido, principalmente, aos fenômenos de migração iônica e rotação de dipolos, além do movimento molecular gerado (BRUM, 2007 e KRUG, 2010).

A interação do material com a onda é dada pelo efeito de absorção, onde a energia eletromagnética é absorvida e convertida em energia térmica (calor). O fator de dissipação determina o quanto cada material irá aquecer. Os frascos utilizados para colocar a amostra devem ser transparentes (penetração nula da radiação), fazendo com que o aquecimento aconteça de dentro para fora e não ao contrário como nos sistemas convencionais onde o recipiente é aquecido primeiro (KRUG, 2010 e OLIVEIRA, 2012). Exemplos de materiais são o quartzo e os fluoropolímeros (ANTON PAAR, 2009).

É importante avaliar a capacidade do ácido utilizado de absorver a energia e convertê-la em calor, que depende das suas propriedades dielétricas. Essa absorção pode ser representada pela tangente de perda, razão entre o fator de perda dielétrica e constante dielétrica. A primeira mede a eficiência da conversão da radiação em calor e a segunda descreve a polarização de moléculas no campo magnético. Um fator alto indica absorção eficiente e, conseqüentemente, aquecimento rápido. Solventes polares absorvem melhor as micro-ondas que os apolares (BRUM, 2007 e TSUKUI e REZENDE, 2014).

Enquanto a digestão em sistema aberto é limitada pela temperatura de ebulição da solução na pressão atmosférica, em sistema fechado em micro-ondas pode-se atingir temperaturas de até 260 °C, aumentando a cinética da reação e, conseqüentemente, diminuindo o tempo necessário para a digestão (BERGHOF, 2015).

A digestão assistida por micro-ondas tem se mostrado atrativa em relação à digestão convencional por ser um processo mais rápido, eficiente e seguro e que permite menor interferência do operador, melhorando a repetitividade e precisão intermediária. O uso de recipientes fechados minimiza a contaminação e diminui a quantidade de reagentes necessários, além de diminuir as perdas por volatilização (SEIBERT, 2002 e RIBEIRO, 2006). Essas questões mencionadas são a razão do grande número de publicações na área de química verde, que se preocupa em desenvolver estratégias sustentáveis na área da química, com, por exemplo, redução da quantidade de resíduos. (TSUKUI e REZENDE, 2014).

Uma das vantagens do uso dos fornos de micro-ondas atuais é a possibilidade de controle de temperatura e pressão tanto dentro de cada recipiente como fora, na cavidade. Esse monitoramento permite que as condições do experimento como tempo e potência sejam otimizadas. Trata-se de uma vantagem importante, visto que a temperatura é comprovadamente um dos parâmetros que mais influenciam na precisão da abertura e o seu

controle permite melhor reprodutibilidade por diferentes operadores e laboratórios (LINK *et al.*, 1998).

O uso de materiais com alta resistência como PTFE (Teflon®) e resina de polímero perfluoroalcóxico (PFA) também constitui uma grande vantagem, visto que permitem a digestão em altas pressões e, conseqüentemente, em altas temperaturas (KRUG, 2010). O uso desses materiais possui outro motivo: o fato de serem transparentes à radiação de micro-ondas (TSUKUI e REZENDE, 2014).

As desvantagens do uso de forno de micro-ondas são o investimento inicial elevado e a necessidade de treinamento dos operadores (MELAKU *et al.*, 2005 e TSUKUI e REZENDE, 2014).

A abertura assistida por micro-ondas é utilizada para diversos tipos de amostras, inclusive geológicas, como sedimentos (RIBEIRO, 2006). Atualmente existem diversos métodos normalizados que empregam diferentes ácidos utilizando forno de micro-ondas para esse tipo de amostra. Alguns exemplos são USEPA 3051 e USEPA 3052. (SAKAN *et al.*, 2011).

3.2.3.1. Método USEPA 3051A

Em 1980, a Agência Americana de Proteção Ambiental (US EPA) lançou uma publicação chamada “Métodos de teste para avaliação de resíduos sólidos – SW-846”. Ela reúne uma coletânea oficial de métodos analíticos e de amostragem aprovados segundo os critérios da agência que incluem oferecer alternativas rentáveis com melhorias significativas na qualidade dos dados e aplicação no monitoramento ambiental. Essa publicação sofre alterações frequentes, com a inserção de novos métodos acompanhando o avanço dos estudos em diferentes áreas. Três métodos utilizando micro-ondas estão disponíveis: 3015A, 3051A e 3052. O primeiro tem como objetivo a digestão de amostras aquosas e extratos, o segundo de amostras de sedimento, lamas, solos e óleos e o último, digestão total de amostras silicáticas e orgânicas (ANTOON PAAR, 2015).

A metodologia USEPA 3051A data de 1996 e tem como objetivo principal a extração dos elementos constituintes da amostra utilizando HNO₃, ou alternativamente HNO₃ e HCl, assistida por equipamento de micro-ondas. Trata-se de uma metodologia para abertura parcial e não total, portanto o analito extraído provavelmente não refletirá a concentração total

contida na amostra. O método contempla os seguintes elementos para amostras de sedimentos, solos, lamas e óleos: Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Ti, V, Zn (USEPA, 2015).

O referido método necessita de um equipamento com sensor de temperatura com controle *feedback* e configuração do método baseado na relação temperatura x tempo. O método anterior, USEPA 3051, utilizava configuração relacionada à potência e não à temperatura.

O procedimento detalhado no método em sua revisão 1 de 2007 é o que se segue:

Pesar 100 a 500 mg de amostra homogeneizada. Adicionar, em seguida, 10 mL de HNO₃ ou 12 mL de água régia invertida no frasco apropriado para micro-ondas dentro de uma capela. Colocar os vasos no rotor e o mesmo dentro da cavidade do forno de micro-ondas. O programa a ser setado é: uma rampa de 5,5 minutos até a temperatura de 175 °C seguida de um *hold* de 4,5 minutos, totalizando 10 minutos de abertura. Esperar resfriar com ou sem ajuda externa até atingir a temperatura ambiente. É desejável que se atinja uma concentração de ácido de aproximadamente 2% para não danificar o equipamento de análise, depois centrifugar e filtrar a amostra (USEPA, 2015).

É importante atentar para o fato da pressão alcançada na abertura aumentar com o aumento do volume de ácido clorídrico adicionado e que é dispensado o uso do H₂O₂ utilizado no método EPA 3050B devido às altas temperaturas utilizadas, alcançando um alto poder oxidante somente com o HNO₃ (LINK *et al.*, 1998).

3.2.3.2. Histórico do uso de micro-ondas para abertura de amostras

A patente do primeiro forno de micro-ondas data de 1946, publicada por engenheiros da Raytheon Corporation depois da pesquisa de Percy Spencer, que verificou a influência das ondas eletromagnéticas sobre alguns materiais. Contudo, a aplicação industrial só começou na década de 1960, pela indústria alimentícia seguida pela indústria de polímeros (BRUM, 2007).

O primeiro trabalho publicado sobre a utilização de micro-ondas doméstico para digestão de amostra foi em 1975 por Abu-Samra, que realizou decomposição de material biológico para análise de metais-traço. Somente em 1984 um estudo sobre abertura de sedimento foi publicado, por Nadkarni. Com o incremento do uso de micro-ondas para

preparo de amostra, no final da década de 1980 foram introduzidos no mercado os micro-ondas específicos para laboratório (MENDONÇA, 2006), cuja principal diferença está relacionada a segurança contra vazamento de radiação e explosão (NOGUEIRA, 2003)

Nos últimos anos, vários métodos de abertura de amostra assistida por micro-ondas veem sendo utilizados por diferentes autores, e novos estão sendo elaborados e testados, mostrando que seu uso vem ganhando reconhecimento pela sua efetividade e economia (LAMBLE e HILL, 1998 e GAUDINO *et al.*, 2007). Alguns exemplos estão apresentados no Anexo VII.

3.3. Histórico de trabalhos comparando métodos de abertura e otimização

A comparação de métodos e estabelecimento de condições ótimas de operação para abertura de amostras vêm sendo bastante estudados ao longo de muitos anos. A relevância do assunto é evidenciada pela quantidade de diferentes abordagens e comparações, todas objetivando encontrar o melhor método segundo diferentes critérios, como exatidão, acurácia e segurança, para elementos individuais ou um conjunto, e para um determinado tipo de matriz ou para vários.

Apesar de existirem publicações antigas, o tema ainda é bastante estudado atualmente, mostrando que ainda há margem para melhorar as condições.

A fim de se comparar as condições avaliadas nos trabalhos realizados, optou-se por elaborar uma tabela com informações de quinze estudos sobre abertura de materiais geológicos de 1995 até hoje (tabela no Anexo VII).

Através da referida tabela, percebe-se que a maioria dos autores chegaram à conclusão que o uso de água régia é o mais indicado para abertura de material geológico segundo diferentes critérios. A quantidade de amostra normalmente utilizada variou de 250 a 500 mg e os elementos que se destacaram foram cromo, cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco. Quando o objetivo é otimização, as condições que mais foram avaliadas foram o tempo, temperatura e quantidade de ácido.

3.4. Garantia da Qualidade

A garantia da qualidade é extremamente importante em química analítica. O controle de qualidade permite a identificação de erros e gera informações que comprovam a acurácia,

além de garantir que as incertezas estão dentro do limite aceitável (LICHT *et al.*, 2007). A validação de um método é “a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos” (ABNT, 2005). Essa confirmação é feita através de certos parâmetros, que devem ser medidos e registrados (MATUSIEWICZ, 2003). Alguns estão apresentados a seguir.

O limite de detecção (LD) se refere a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra. (LARA, 2008 e GEBOY e ENGLE, 2011). Para o cálculo do LD do equipamento, normalmente utiliza-se um valor de sinal/ruído igual a 3. Já o LD do método é definido como a concentração que se pode afirmar que é maior que zero. Outro parâmetro é o limite de quantificação (LQ), menor concentração que pode ser definida com exatidão e precisão aceitáveis. Valores menores que esse número devem ser reportados como “< LQ”, pois não se pode afirmar que é o valor presente na amostra (ALBANO e RAYA-RODRIGUEZ, 2015).

O preparo de uma curva de calibração é comumente necessário. Nela é possível obter a relação entre o sinal observado e a concentração correspondente. Para avaliação da linearidade dessa curva, é necessário a observação do coeficiente de correlação (PORTAL ACTION, 2015).

A seletividade está relacionada ao efeito matriz. A matriz é definida como todos os outros componentes da amostra que não sejam o analito de interesse (GEBOY e ENGLE, 2011). São feitos testes a fim de se averiguar as possíveis interferências causadas pelas substâncias que compõe a matriz amostral, que podem ser de origem física, química ou de ionização (OLIVEIRA, 2012). A análise da influência pode ser feita através de *spike* (adição de uma quantidade conhecida do analito à amostra e verificação da recuperação) ou pela comparação da inclinação de curvas de calibração com e sem a matriz (LARA, 2008 e OLIVEIRA 2012). Ainda é possível aplicar testes F ou t de *student* fazendo a comparação entre duas soluções com a mesma concentração do analito, sendo uma com a matriz e outra sem (INMETRO, 2011).

A exatidão, ou acurácia, é um parâmetro muito utilizado para análise dos resultados. Trata-se da concordância entre o valor encontrado e o aceito como verdadeiro, definido como valor observado dividido pelo valor convencionalmente verdadeiro (INMETRO, 2011). A tendência (bias) em apresentar valores maiores ou menores que o verdadeiro é traduzida como erro sistemático. Essa avaliação pode ser feita através de *spike* ou de análise de uma amostra

de concentração conhecida (padrão) (ALBANO e RAYA-RODRIGUEZ, 2015). Esse erro pode ser minimizado através da análise de um branco, solução que sofreu todas as etapas do processo analítico, mas que não teve amostra adicionada, que mostra possíveis contaminações sofridas ao longo do processo (OLIVEIRA, 2012).

A precisão é o desvio encontrado entre testes independentes, feitos sob condições estipuladas de uma mesma amostra, e pode ser expressa através do coeficiente de variação. Quanto menor a variação, ou seja, menor o chamado erro aleatório, mais preciso é o resultado. Pode-se calcular a repetitividade, a precisão intermediária e a reprodutividade (MURPHY, 2010).

Repetibilidade diz respeito ao grau de concordância encontrado entre medições feitas sob as mesmas condições, no mesmo dia, pelo mesmo operador e no mesmo laboratório (LEITO *et al.*, 2016).

Por sua vez, a reprodutibilidade interna ou precisão intermediária avalia a variação de resultados entre análises de uma mesma amostra, mas em medições feitas variando alguma condição, como diferentes dias, equipamentos ou analistas. Quanto maior a concentração do analito na amostra, menor é o desvio aceitável (LICHT *et al.*, 2007 e INMETRO, 2011). LEVINSON, 1974 *apud* LICHT *et al.*, 2007 comenta que, em estudos de prospecção geoquímica, o alcance de resultados precisos é mais importante que resultados exatos, visto que o que se espera é encontrar anomalias. O desvio padrão da precisão intermediária (DPi) pode ser calculado conforme a Equação 4 (INMETRO, 2011).

$$\text{Equação 4}$$

$$DPi = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}$$

Sendo:

t – total de amostras ensaiadas;

n – total de ensaios efetuados por amostra;

j – nº da amostra, $j = 1, t$

k – nº do ensaio da amostra j , $k = 1, n$

y_{jk} – valor do resultado k para a amostra j

\bar{y}_j - representa a média aritmética dos resultados da amostra j .

A reprodutibilidade visa verificar a precisão de resultados entre diferentes laboratórios (LEITO, 2016). O presente trabalho não realizará a sua avaliação.

A estabilidade mede a variação da concentração dos elementos presentes na amostra com o passar o tempo. Não é um parâmetro normalmente utilizado para validação de métodos, mas é importante, pois influencia a precisão e exatidão dos resultados (LEITO, 2016). Esse teste irá indicar o tempo que a amostra pode ser armazenada mantendo as suas propriedades.

Para uma avaliação correta dos parâmetros listados é importante que se faça uso de um material de referência certificado (MRC) (INMETRO, 2010). Segundo LICHT *et al.*, 2007, eles têm um papel fundamental em medidas geoquímicas.

Materiais de referência são materiais suficientemente homogêneos e estáveis para serem usados na calibração de equipamentos, na atribuição de valores a materiais e na avaliação de um método ou para fins de controle de qualidade (INMETRO, 2010). MRC é um material de referência cujas propriedades foram avaliadas por procedimentos metrologicamente válidos e que é acompanhado de um certificado rastreável que especifica o valor da propriedade e a sua incerteza associada emitido por uma entidade reconhecida (ALBANO e RAYA-RODRIGUEZ, 2015).

Além do material de referência, deve-se sempre utilizar um branco, ou seja, um frasco com os mesmos reagentes utilizados na abertura e que passe por todo o processo de maneira igual, mas sem conter a amostra. Ele serve para identificar qualquer contaminação advinda dos reagentes, do frasco ou do ambiente (HU e QI, 2014).

3.4.1. Critério de aceitação das replicatas

Para avaliar a precisão das replicatas é feito o cálculo do coeficiente de variação, ou desvio padrão relativo, dividindo-se o desvio padrão pela concentração média, ambos na mesma unidade (INMETRO, 2011). A equação é a que se segue (Equação 5):

$$\text{Equação 5} \\ \text{CV (\%)} = \text{DP} / \text{média}$$

Para critério de aceitação das replicatas, utiliza-se comumente a equação de Horwitz. Trata-se de um parâmetro empírico usado como valor de referência em controle de qualidade

que gera um valor de coeficiente de variação aceitável para cada concentração (RIVERA, 2004 e TAVERNIERS *et al.*, 2004). A Equação 6 apresenta a fórmula, sendo C a concentração mássica adimensional.

Equação 6

$$CV (\%) = 2^{(1-0,5\log C)}$$

A representação gráfica da equação está mostrada na Figura 6. Percebe-se que quanto menor a concentração, maior variação é aceitável entre as replicatas.

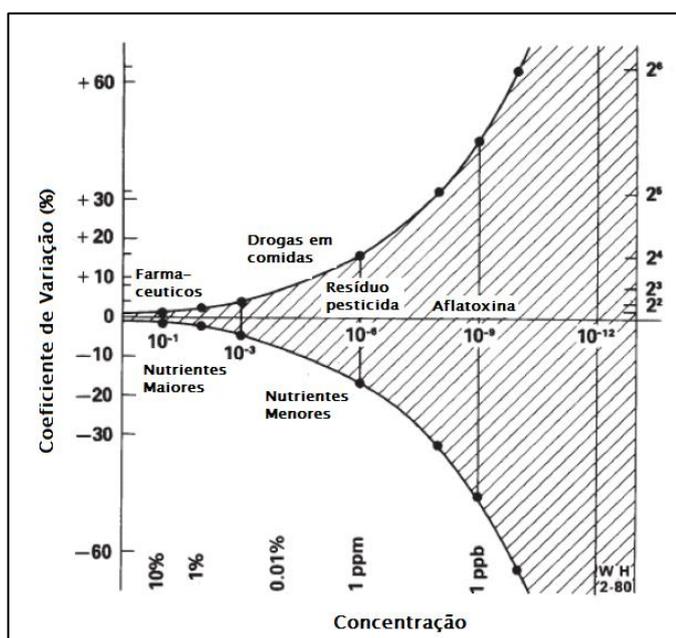


Figura 6 - Representação gráfica da equação de Horwitz. Adaptado de RIVERA, 2004

A razão de Horwitz (HorRat) é dada pela Equação 7, sendo CV o coeficiente de variação calculado com os dados do laboratório e PCV o valor do coeficiente previsto pela equação de Horwitz. Para critério de aceitação das replicatas, utiliza-se a razão HorRat, que deve ser igual ou menor que 2,0 para que a reprodutibilidade do método seja considerada satisfatória (INMETRO, 2011).

Equação 7

$$\text{HorRat} = CV/PCV$$

3.5. Análise por ICP-OES

As técnicas mais comumente utilizadas para quantificar os elementos-traço presentes na solução digerida são o ICP-OES e o ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado). O presente estudo utilizou a técnica de ICP-OES para análise das soluções obtidas com a abertura devido a sua disponibilidade no Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN) da CPRM, que já possui um método estabelecido para medição de vinte e sete elementos.

A técnica de ICP-OES se baseia na energia emitida por um elétron ao voltar para o seu estado fundamental após ter sido excitado. Uma fonte fornece energia suficiente para a excitação de elétrons dos átomos de uma amostra, que passam de uma camada mais interna para uma mais externa, de maior nível energético. Se essa energia for alta o suficiente, o elétron pode se dissociar completamente do átomo, processo conhecido como ionização. Quando o elétron excitado volta ao seu estado fundamental, processo chamado de relaxação, emite fótons com um comprimento de onda característico do elemento ao qual ele pertence, já que a diferença de energia entre as camadas depende do átomo em questão. A intensidade detectada pelo equipamento é proporcional à concentração do elemento na amostra analisada (BOSS, 2004).

A fonte de energia utilizada no ICP-OES é um plasma de argônio, nuvem de gás quimicamente inerte e fortemente ionizado, cuja temperatura pode atingir os 10.000 K, formado em uma tocha de quartzo presente na parte interna do equipamento (OLIVEIRA, 2012). A interferência química é minimizada, visto que essa temperatura permite completa atomização dos elementos (LINS, 2003). A amostra líquida é nebulizada no fluxo de argônio e introduzida no plasma (LICHT *et al.*, 2007).

Para que a determinação quantitativa possa ser feita, é preciso o preparo de uma curva de calibração para cada elemento utilizando soluções-padrão de concentrações conhecidas. A concentração do elemento na amostra analisada será obtida através da interpolação da intensidade medida e a sua concentração correspondente na curva. A linha espectral de cada elemento deve ser escolhida levando em consideração a intensidade da mesma, possíveis interferências e a concentração do analito presente (LICHT *et al.*, 2007).

3.6. Planejamento de experimentos e análise estatística de dados

Experimentos são procedimentos utilizados para avaliar o desempenho de processos e sistemas, nos quais uma entrada é transformada por uma série de fatores gerando respostas (propriedade de interesse). Alguns desses fatores são controláveis e outros não e podem, ainda, ser quantitativos, como temperatura e pressão, ou qualitativos, como tipo de catalisador. O objetivo da análise experimental é determinar quais são os fatores que mais influenciam a resposta e quais são os valores (níveis) que geram a resposta mais próxima da desejada (BARROS *et al.*, 2001 e MONTGOMERY, 2013).

O planejamento dos experimentos é uma etapa crucial para uma boa avaliação posterior, pois os resultados e conclusões dependem da forma como os experimentos foram conduzidos. Ele também auxilia numa maior objetividade, gerando economia de tempo e dinheiro ao permitir obter o máximo de informação útil com o mínimo de experimentos (COSTA *et al.*, 2013 e PORTAL ACTION, 2015).

Uma estratégia bastante utilizada é a OFAT (*one-factor-at-a-time*), na qual o analista escolhe um ponto de partida e realiza diferentes testes variando um fator de cada vez. A grande desvantagem desse método é o fato de não considerar possíveis interações entre as variáveis. São comuns as situações em que o valor ideal de uma variável depende do valor da outra, ou seja, as variáveis não são independentes. Assim, pode-se não chegar a melhor combinação. A variação simultânea é, portanto, a melhor maneira de avaliar os diferentes fatores (BARROS *et al.*, 2001).

Uma boa abordagem para sistemas influenciados por mais de um fator é a análise fatorial, em que os fatores são modificados simultaneamente, permitindo observar a interação entre eles. Através dela é possível avaliar os efeitos de todos os fatores minimizando o trabalho necessário. Usualmente são utilizados k fatores em dois níveis, resultando em 2^k que contém todas as possíveis combinações entre níveis e fatores dentro do intervalo de investigação. Normalmente é utilizada em etapas preliminares de estudo (LARA, 2008 e OLIVEIRA, 2012).

Existem três princípios básicos em relação ao planejamento fatorial: randomização (aleatorização), replicação e blocagem. O primeiro diz respeito à ordem de execução dos experimentos. A fim de se evitar erros sistemáticos, os experimentos devem ser realizados de forma aleatória para que, assim, condições que não estejam sendo estudadas, ou não foram percebidas, não alterem a análise dos resultados. Dessa forma, ocorre uma distribuição

equânime de todos os fatores não considerados. Já a realização de replicatas (execução de um experimento com as mesmas condições em momentos diferentes) permite o cálculo do erro experimental e a obtenção de um valor mais preciso através da média dos valores encontrados. A blocagem é utilizada para reduzir ou eliminar a variação devido a fatores que afetam a resposta, mas que não são de interesse do estudo (MONTGOMERY, 2013 e PORTAL ACTION, 2015).

Quando o objetivo dos experimentos é a otimização das condições de um processo, costuma-se utilizar a metodologia de superfície resposta, ou metodologia RSM, proposta por G.E.P Box na década de 1950. Superfície de resposta é a função que descreve a influência dos fatores sobre a resposta. As respostas são plotadas em um gráfico, onde é fácil a visualização da condição ótima de operação (Figura 7) (BARROS *et al.*, 2001 e MONTGOMERY, 2013)

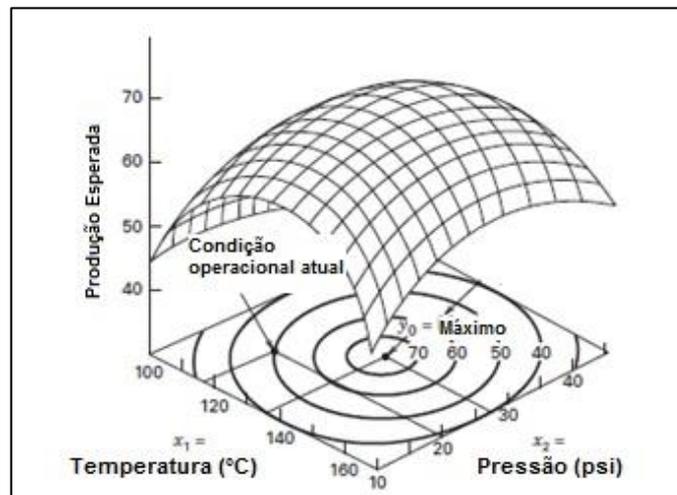


Figura 7 - Gráfico representativo do método de superfície resposta. Adaptado de MONTGOMERY, 2013

A fim de aumentar o grau de liberdade e utilizar um modelo não-linear, utiliza-se, um planejamento dos experimentos ampliado. Em geral essa ampliação é feita pelo método de planejamento em estrela, em que parte-se dos pontos da análise fatorial acrescida do ponto central e rotaciona-se em 45 graus, obtendo, assim, novos pontos de experimentos, como pode ser visto na Figura 8. O parâmetro α (distância entre o ponto central e o ponto axial) deve ser escolhido de modo a não varrer faixas muito amplas, mas que produza efeitos significativos sobre a resposta. Costuma-se utilizar α entre 1 e \sqrt{k} , sendo k o número de parâmetros (BARROS *et al.*, 2001).

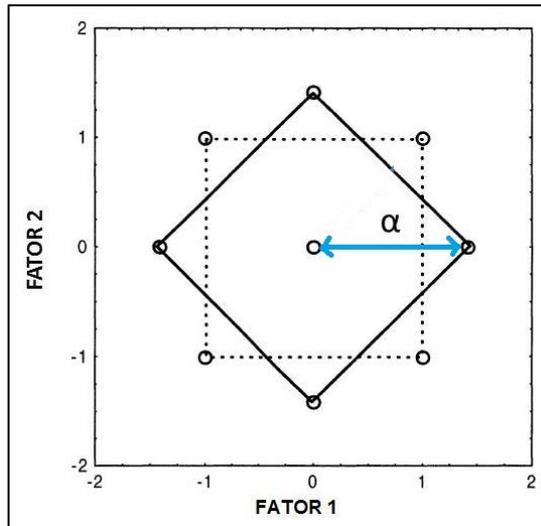


Figura 8 - Planejamento em estrela para metodologia de superfície resposta. Adaptado de BARROS *et al.*, 2001

A matriz utilizada para a realização de experimentos através do método de superfície resposta com três fatores, sendo os níveis expressos da forma codificada, é a apresentada na Tabela 2. O número total de experimentos a serem realizados utilizando 2 níveis e k parâmetros numéricos pode ser calculado da seguinte maneira: $2^k + 2k + 1$ (ponto central).

Tabela 2 - Matriz do método Superfície Resposta com 3 fatores

	N	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Pontos fatoriais	1	-1	-1	-1
	2	1	-1	-1
	3	-1	1	-1
	4	1	1	-1
	5	-1	-1	1
	6	1	-1	1
	7	-1	1	1
	8	1	1	1
Ponto Central	9	0	0	0
Pontos axiais	10	$-\alpha$	0	0
	11	α	0	0
	12	0	$-\alpha$	0
	13	0	α	0
	14	0	0	$-\alpha$
	15	0	0	α

A análise de variância (ANOVA) é um método que observa as variâncias de todos os componentes em relação à variância total e verifica a qualidade do ajuste de um modelo

proposto. Para fazer essa análise é preciso, primeiro, decompor o desvio da resposta observada em relação à média global das respostas (BARROS *et al.*, 2001).

O desvio observado entre uma resposta e a média pode ser decomposto de duas parcelas: desvio entre a previsão do modelo para o ponto e a média observada, e o desvio entre o valor observado e o previsto. Este último deve ser o menor possível. A soma quadrática de todos os desvios em relação a todos os pontos observados é a soma quadrática devida à regressão somada à soma quadrática residual (variação das respostas que o modelo não consegue reproduzir). O resíduo, por sua vez, pode ser decomposto em erro puro, devido as diferenças entre as duplicatas, e “*lack of fit*” ou falta de ajuste do modelo às respostas observadas. O resíduo deve ser pequeno para que o coeficiente de determinação, R^2 , seja o mais próximo de 1, mostrando bom ajuste do modelo (BARROS *et al.*, 2001).

Pode-se, ainda, calcular os efeitos atribuídos a cada fator, ou seja, a mudança sofrida pela resposta pela alteração de uma variável específica do seu nível mais baixo para o mais alto e vice-versa (PORTAL ACTION, 2015).

Para averiguar a representatividade do modelo e testar se a regressão é estatisticamente significativa é interessante aplicar testes de hipóteses aos parâmetros. Usualmente utiliza-se como hipótese nula (H_0) a afirmação de que não há relação entre a resposta e o fator. Para que a análise possa ser feita, é necessário que os erros tenham distribuição normal e sejam independentemente distribuídos (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

Utiliza-se o teste F de Fisher e verifica-se a probabilidade de se cometer erro tipo 1, ou seja, a chance de rejeitar a hipótese quando esta é verdadeira. Para isso, calcula-se F, razão entre a média quadrática devido à regressão e a média quadrática devido ao resíduo. Esse valor deve ser maior que o valor de F tabelado (Anexo III) para uma determinada confiança (95%, por exemplo) e respectivos graus de liberdades, para que a probabilidade de se cometer o erro tipo 1 seja menor que o risco α (5%, por exemplo). Nesse caso, rejeita-se a hipótese nula e considera que há relação entre as variáveis, concluindo-se que o fator testado é significativo. O “*p-value*” calculado indica a probabilidade do erro, conseqüentemente, quanto menor, melhor (MONTGOMERY, 2013 e DESIGN-EXPERT, 2016).

Todo esse processo pode ser realizado com a ajuda de um *software*, como o *Design-Expert*®, desenvolvido pela Stat-Ease Inc., que é uma ferramenta simples para planejamento de experimentos e análise de variância dos fatores.

O programa avalia cada um dos fatores escolhidos para o modelo, calculando as somas e médias quadráticas, bem como os valores de F e *p-value*. O analista, através desses dados deve decidir que fatores serão considerados no modelo.

O programa também fornece os cálculos dos coeficientes de determinação ajustados e previstos. O primeiro reflete o número de fatores do modelo e é útil para averiguar o impacto de se adicionar ou remover termos. O segundo mensura o quão bem o modelo prevê a resposta de um novo experimento. Ambos devem ser próximos para considerar o modelo adequado (DESIGN-EXPERT, 2016).

Após a escolha e avaliação do modelo, é possível verificar como cada fator influencia na resposta, a interação entre eles e realizar uma otimização para escolha de melhores condições para o experimento.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA E EXPERIMENTOS

A metodologia foi dividida em cinco etapas. Primeiro foi feito o planejamento dos experimentos a serem conduzidos e em seguida a execução dos mesmos. Então foram gerados modelos válidos para cada elemento e foi feita uma otimização utilizando o programa *Design-Expert*®. Foram realizados testes de validação utilizando o método proposto na etapa de otimização e, em seguida, os resultados foram comparados com os do LAMIN/CPRM. Cada uma das etapas será explicada adiante.

4.1 – Planejamento dos experimentos

Tomou-se como base o método EPA 3051A descrito na página 40. Tal método utiliza água régia invertida, mas achou-se que o uso de água régia seria mais adequado para a análise, visto tratar-se de um ácido mais comumente encontrado nos estudos e por ser o utilizado há anos pela CPRM, referência em análise de material geológico.

A realização dos experimentos para otimização de abertura de amostra em micro-ondas seguiu a metodologia de superfície resposta utilizando três parâmetros e dois níveis, sendo realizados em triplicata utilizando $\alpha=1,41421$.

Os fatores analisados foram a temperatura, o volume de ácido e o tipo de ácido. As condições de temperatura e volume de ácido preconizadas pelo método EPA 3051A foram utilizadas como níveis superiores da otimização, visto que é desejado encontrar condições mais brandas e com menor consumo de insumos. A massa de amostra utilizada foi de $0,375 \pm 0,005$ g. Tal quantidade visou reproduzir a relação quantidade de amostra / quantidade de ácido utilizada no LAMIN/CPRM e considerando a quantidade mínima de 6 mL de ácido preconizada pelo fabricante do micro-ondas.

O nível inferior de temperatura foi escolhido baseado em testes preliminares, em que foram escolhidas as condições nas quais se obteve recuperações acima de 75% para a maioria dos elementos estudados. O nível inferior para o volume de ácido foi de 6 mL, respeitando a indicação do fabricante. O volume no ponto axial inferior seria 4,76 mL, mas essa quantidade foi substituída pelo mínimo de 6 mL. A variável qualitativa, tipo de ácido, pode assumir o valor de água régia ou ácido nítrico, conforme o método USEPA 3051A apresenta. Os níveis de cada fator são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Fatores e níveis da otimização

Fator \ Nível	-	+
Temperatura (°C)	100	175
Volume de ácido (mL)	6	12
Tipo de ácido	Ácido Nítrico	Água Régia

As respostas avaliadas foram as recuperações (Equação 8) encontradas para os elementos Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn ao comparar os valores obtidos na abertura parcial do padrão de referência STSD-3 do *Natural Resources Council Canada*, com os valores reportados no certificado para abertura parcial (LYCHT, 1990). Tal MRC foi analisado por 35 laboratórios diferentes utilizando a fração com menos de 80 mesh do material recolhido em quatro rios diferentes. A escolha dos elementos analisados será explicada mais adiante.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Equação 8} \quad \text{Concentração do elemento no experimento}}{\text{Concentração do elemento informada no certificado}} * 100$$

Os valores certificados para os elementos analisados podem ser vistos na Tabela 4, que apresenta as concentrações encontradas na abertura parcial e na abertura total, com seus respectivos desvios. A tabela com os valores de todos os elementos presentes no certificado encontra-se no Anexo II.

Tabela 4 - Valores certificados para os elementos estudados

	Abertura Parcial (ppm)	Abertura Total (ppm)
Co	14 ± 1	16 ± 1
Cr	34 ± 6	80 ± 10
Cu	38 ± 2	39 ± /4
Fe	34.000 ± 1.000	44.000 ± 4.000
Mn	2.630 ± 140	2.730 ± 210
Ni	25 ± 3	30 ± 6
V	61 ± 22	134 ± 18
Zn	192 ± 11	204 ± 16

Os pontos fatoriais e axiais do método de superfície resposta foram realizados em duplicata e o ponto central foi realizado cinco vezes. Os valores dos parâmetros nos pontos axiais foram arredondados devido à precisão dos equipamentos. A Tabela 5 apresenta todos os experimentos realizados mostrados em sequência aleatória, obtida através do programa *Design-Expert®*, versão 10.0.2.

Tabela 5 - Condições dos experimentos conduzidos

STD	Run	Temperatura (°C)	Quantidade de ácido (mL)	Tipo de ácido
24	1	175	6	Água Régia
4	2	175	6	Ac. Nítrico
34	3	137	6	Água Régia
38	4	137	9	Água Régia
13	5	137	6	Ac. Nítrico
6	6	100	12	Ac. Nítrico
42	7	137	9	Água Régia
28	8	175	12	Água Régia
23	9	100	6	Água Régia
37	10	137	13	Água Régia
29	11	175	12	Água Régia
9	12	85	9	Ac. Nítrico
14	13	137	6	Ac. Nítrico
21	14	137	9	Ac. Nítrico
10	15	85	9	Ac. Nítrico
20	16	137	9	Ac. Nítrico
22	17	100	6	Água Régia
11	18	190	9	Ac. Nítrico
40	19	137	9	Água Régia
16	20	137	13	Ac. Nítrico
18	21	137	9	Ac. Nítrico
8	22	175	12	Ac. Nítrico
35	23	137	6	Água Régia
30	24	85	9	Água Régia
39	25	137	9	Água Régia
25	26	175	6	Água Régia
15	27	137	13	Ac. Nítrico
26	28	100	12	Água Régia
5	29	100	12	Ac. Nítrico
1	30	100	6	Ac. Nítrico
32	31	190	9	Água Régia
7	32	175	12	Ac. Nítrico
2	33	100	6	Ac. Nítrico
3	34	175	6	Ac. Nítrico
31	35	85	9	Água Régia
41	36	137	9	Água Régia
17	37	137	9	Ac. Nítrico
36	38	137	13	Água Régia
33	39	190	9	Água Régia
27	40	100	12	Água Régia
19	41	137	9	Ac. Nítrico
12	42	190	9	Ac. Nítrico

4.2 – Execução das aberturas para otimização

As aberturas foram conduzidas no micro-ondas Multiwave-3000 da Anton Paar GmbH, com sensor de temperatura M50, rotor 48MF50 TFM com 48 posições e frascos de PFA com capacidade de 50 mL com uma jaqueta de Poliéter-éter-cetona (PEEK). As condições máximas alcançadas pelo equipamento são de 200 °C e 20 bar (ANTON PAAR, 2009). Foram dispostos 16 frascos por abertura, sendo 1 amostra e 15 brancos (conforme Figura 9). Esse número foi escolhido a fim de se aproximar da quantidade de frascos normalmente utilizados por batelada na abertura em banho-maria utilizada no LAMIN/CPRM e devido a necessidade de balanceamento do rotor.



Figura 9 - Foto dos frascos distribuídos no rotor do micro-ondas

Os procedimentos utilizados foram baseados no método EPA 3051A, descrito na página 40.

A massa de 0,375 g do material de referência foi pesada dentro do vaso utilizando a balança analítica da A&D, modelo HR120 de 4 casas decimais. Os ácidos utilizados foram o ácido nítrico 65% PA Emsure ISO da Merck e o ácido clorídrico 37% PA ACS/ISO da Química Moderna Gold, ambos com baixo teor de mercúrio. Após a adição do ácido, os vasos são acomodados no rotor e este é colocado dentro da cavidade do micro-ondas.

O programa do micro-ondas pode ser visualizado na Figura 10, sendo uma rampa de 5,5 minutos até atingir a temperatura de 175 °C e a manutenção desta temperatura por 4,5 minutos. Após esses 10 minutos, o gerador de micro-ondas é desligado e o rotor é mantido dentro do micro-ondas por 20 minutos, a fim de que as amostras sejam resfriadas.



Figura 10 - Programa de digestão seguindo a metodologia USEPA-3051A

Após a digestão e resfriamento, as soluções foram filtradas com membrana Millex® de 0,45 µm e transferidas para um tubo de centrífuga (conforme Figura 11). Foram, então, diluídas utilizando água ultrapura obtida a partir do equipamento Milli-Q®, fabricado pela Merck Millipore, até o volume de 30 mL.



Figura 11 - Foto mostrando a etapa de filtração

As amostras foram conservadas em geladeira e analisadas no dia seguinte. A análise foi feita por ICP-OES modelo *Optima 2100 DV* da Perkin Elmer utilizando nebulizador *Meinhard*. Os comprimentos de onda utilizados para a leitura de cada elemento, bem como o primeiro e último pontos da curva de calibração estão apresentadas na Tabela 6. As soluções para as curvas de calibração foram preparadas utilizando padrões multielementares da *Inorganic Ventures*, que possuem ISO Guia 34 e ISO 17025, e água ultrapura. O critério de aceitação foi um coeficiente de correlação (R) superior a 0,999 para a curva com 5 pontos. Foram preparadas amostras controle utilizando padrões multielementares de lotes diferentes dos usados para as curvas de calibração e o critério de aceitação foi uma recuperação entre 90 e 110%.

Tabela 6 - Condições da curva de calibração do ICP-OES

Elemento	Linha de emissão (nm)	Curva de calibração	
		Primeiro ponto	Último ponto
Co	230,786	0,005	0,200
Cr	267,716	0,005	0,200
Cu	327,393	0,005	0,200
Fe	238,204	0,010	1,000
Mn	257,610	0,010	1,000
Ni	231,604	0,005	0,200
V	292,402	0,005	0,200
Zn	206,200	0,010	1,000

A solução final contendo a amostra introduzida no ICP-OES foi obtida através de uma diluição feita de acordo com a quantidade de ácido utilizada (Tabela 7), levando-se em consideração que, para análise nesse equipamento, a concentração de ácido deve ser próxima a 2% (USEPA, 2015). Isso se deve ao fato de que os ácidos, quando submetidos à nebulização, podem causar interferências devido às propriedades físicas que conferem à solução. A viscosidade e tensão superficial da solução influenciam na vazão de aspiração, no tamanho da gota do aerossol e sua distribuição, conseqüentemente, na massa da solução transportada ao plasma. A densidade e volatilidade interferem no transporte através da câmara de nebulização (ARAÚJO *et al.*, 2006). A Tabela 7 mostra o fator de diluição empregado para cada volume de ácido utilizado.

Tabela 7 - Fator de diluição empregado para cada volume de ácido utilizado

Volume de ácido (mL)	Concentração de ácido após abertura	Fator de diluição empregado	Concentração de ácido na solução final
6	20,0%	10,0	2,00%
9	30,0%	12,5	2,40%
12	40,0%	20,0	2,00%
13	43,3%	20,0	2,17%

O critério utilizado para escolha dos elementos a serem determinados baseou-se no fato de que é necessário que a concentração do elemento reportada no certificado (com uma margem de 20%) possa ser quantificada considerando a situação mais extrema (com maior diluição), ou seja, utilizando 12 mL de ácido. Nessa situação, o fator de diluição total é de 1600, sendo 80 referente à abertura de 0,375 g de amostra avolumada para 30 mL, e 20 referente à diluição necessária para alcançar a concentração desejada de 2% de ácido (como pode ser visto na Tabela 7). A Tabela 8 apresenta os elementos reportados no certificado e

quais se enquadram nesse critério (em negrito), sendo o limite de quantificação calculado multiplicando-se a menor concentração possível de ser medida no ICP-OES pelo fator de diluição total.

Tabela 8 - Escolha dos elementos a serem analisados

Elemento presente no certificado para abertura parcial	Limite inferior da curva de calibração do ICP-OES	Fator de Diluição Total para 12 mL de ácido	LQ (mg/kg)	Valor Certificado STSD-3 (mg/kg)	Elemento pode ser utilizado?
Ag	0,010	1600	16	0,4	Não
As	0,020	1600	32	22	Não
Cd	0,020	1600	32	1	Não
Co	0,005	1600	8	14	Sim
Cr	0,005	1600	8	34	Sim
Cu	0,005	1600	8	38	Sim
Fe	0,010	1600	16	34000	Sim
Hg	-	1600	-	90	-
Mn	0,010	1600	16	2630	Sim
Mo	0,005	1600	8	7	Não
Ni	0,005	1600	8	25	Sim
Pb	0,020	1600	32	39	Não
Sb	0,020	1600	32	2,4	Não
V	0,010	1600	16	61	Sim
Zn	0,010	1600	16	192	Sim

Os elementos cuja concentração reportada no certificado é superior a menor concentração possível de ser medida pelo método apresentado (abertura e análise), considerando uma margem de 20% são: Cobalto, Cromo, Cobre, Ferro, Manganês, Níquel, Vanádio e Zinco.

Como as concentrações de ferro e manganês são muito altas, foi feita uma diluição de 500 e 50 respectivamente para que a medição pudesse ser feita. Nesses dois casos, foi adicionado ácido nítrico até que a concentração ficasse 2%. A saber: 10 gotas para a diluição de 500 e 7 gotas para a diluição de 50, considerando um balão volumétrico de 25 mL.

4.3 – Otimização do método

A primeira etapa da otimização é a inserção dos resultados (recuperações) obtidos para cada elemento em cada uma das condições estabelecidas pelo método superfície de resposta, no programa *Design-Expert*®.

Analisa-se, inicialmente, cada elemento separadamente.

A hipótese nula adotada pelo programa é a de que não há efeito para o fator (ou não há relação entre a resposta e o fator), e o *p-value* indica a probabilidade de se cometer erro do tipo 1, ou seja, rejeitar a hipótese quando esta é verdadeira. Como o que se deseja são parâmetros significativos para o modelo, é preciso rejeitar a hipótese. Logo, escolhe-se os parâmetros e o modelo que irão representar os dados de determinado elemento através da análise do *p-value* de cada parâmetro, que deve ser menor que 0,05, a fim de que a probabilidade da hipótese estar correta e ser rejeitada seja menor que 5%. Nesse caso os parâmetros e modelos são considerados significativos.

Faz-se, em seguida, uma análise da concordância entre os coeficientes de correlação apresentados, que devem estar o mais próximo possível uns com os outros. Verifica-se, também, a significância do *lack of fit*, que representa a falta de ajuste do modelo aos dados. Este deve ser não significativo, ou seja, possuir *p-value* superior a 0,05. Observa-se também a *Adeq Precision*, que mostra a razão sinal/ruído e deve ser superior a 4 para ser considerada adequada e o modelo poder ser usado no intervalo que se propõe.

Posteriormente são analisados gráficos que mostram os ajustes dos dados ao modelo, como a análise se os resíduos seguem uma distribuição normal e sua distribuição em relação ao valor previsto, a ordem da corrida e o fator. Pode-se fazer, também, a análise dos valores encontrados pelo modelo e os experimentais.

São analisadas, em seguida, através de gráficos, as influências de cada parâmetro sobre a resposta, bem como as interações entre eles.

Após a otimização dos elementos separadamente, faz-se uma otimização do método como um todo. Utilizando o programa *Design-Expert*® é possível otimizar o método empregando diferentes critérios, como maximização/minimização da resposta, estabelecendo um alvo ou uma faixa adequada para cada variável. Achou-se mais adequado a busca pelas melhores condições estabelecendo uma faixa aceitável para a recuperação de cada um dos elementos. A faixa utilizada foi estabelecida a partir do desvio padrão encontrado no certificado. Entende-se que, dentro dessa faixa, a resposta seria considerada como tendo alcançado o valor verdadeiro da amostra. O único elemento que não seguiu o critério mencionado foi o vanádio. No certificado de calibração, o coeficiente de variação é de 36%, mas optou-se por ser mais conservador e considerar bom o intervalo entre 80 e 120%.

A Tabela 9 apresenta a faixa de valores aceita para os 8 elementos.

Tabela 9 - Faixa de valores a serem utilizadas na otimização do método

	Valor inferior (%)	Valor superior (%)
Fe	97	103
Mn	95	105
Co	95	105
Cr	93	107
Cu	82	118
Ni	88	112
V	80	120
Zn	94	106

O programa, então, gera combinações de condições dos parâmetros que atendem aos critérios estabelecidos. A fim de encontrar a melhor combinação, será feito o cálculo da mediana das respostas de cada elemento, e a metade dos resultados mais próximos à recuperação ideal de 100% será destacada. As condições que apresentarem o maior número de respostas destacadas serão selecionadas, ou seja, as combinações que gerarem os melhores resultados para a maioria dos elementos.

Será feita também, uma otimização considerando o alvo de 100%, no entanto, espera-se que poucas condições consigam atender a esse critério.

Dentre as opções geradas, serão escolhidas cinco a serem testadas, a fim de se verificar alguma discrepância. O esperado é que sejam obtidos resultados próximos, visto tratar-se de condições já otimizadas. A condição que gerar o melhor resultado será a escolhida para ser validada.

4.4 – Validação do método otimizado

A validação visa verificar a capacidade de se utilizar o método para análise de sedimentos em rotina de laboratórios de pesquisa geológica.

4.4.1 - Linearidade

As linearidades das curvas de calibração do ICP-OES de cada um dos oito elementos serão analisadas. Para tal, são preparadas as soluções referentes aos cinco pontos da curva e as mesmas são analisadas pelo equipamento ICP-OES modelo *Optima 2100 DV* da PerkinElmer, mesmo equipamento utilizado para a análise das amostras. A intensidade (em cps) de cada

concentração é medida três vezes e, então, é feito uma regressão linear obtendo os coeficientes da curva “ $y = a.x + b$ ”, onde “y” é o valor da concentração conhecida e x o valor de intensidade gerado pelo equipamento. O coeficiente de correlação é aceito quando superior a 0,999. O mesmo critério de aceitação do coeficiente de determinação foi utilizado por VOICA *et al.*, 2012.

4.4.2 – Limite de quantificação

Inicialmente são feitos testes para determinar o limite de quantificação do equipamento ICP-OES para cada elemento, e, em seguida, o cálculo do limite de quantificação do método considerando o processo de abertura da amostra, onde a mesma é diluída.

Para o cálculo do limite de quantificação do equipamento, são preparadas dez soluções com concentração de 0,010 mg/L para os elementos Fe, Mn e Zn, e com concentração de 0,005 mg/L para os elementos Co, Cr, Co, Ni e V. As soluções são, então, analisadas no equipamento ICP-OES. Foram selecionados os sete melhores resultados (número de experimentos mínimos preconizado por INMETRO (2011) e atualmente utilizado na CPRM para avaliação dos seus métodos acreditados) e os seguintes parâmetros foram calculados: média, desvio padrão, coeficiente de variação e recuperação. Considerou-se adequado recuperações de 90 a 110%.

A partir da validação do limite de quantificação do equipamento ICP-OES realizada, é calculado o LQ do método. Para tal, calcula-se o fator de diluição total sofrido pela amostra até sua injeção no ICP-OES.

Como, após a abertura a amostra, precisa ser diluída a fim de ser introduzida com uma concentração ácida próxima de 2%, o fator de diluição total é a multiplicação do fator de diluição referente à abertura pelo fator de diluição utilizado para análise. Os valores de LQ do método para cada elemento é o limite de quantificação do ICP-OES multiplicado pelo fator de diluição total empregado.

4.4.3 – Repetitividade

Para o cálculo da repetitividade, dez amostras são abertas sob as mesmas condições, na mesma batelada do micro-ondas. Como o rotor necessita estar equilibrado, as outras seis posições são preenchidas com brancos.

Os sete melhores resultados de cada elemento são seleccionados e os desvios padrão e coeficientes de variação são calculados.

4.4.4 – Precisão intermediária

A alteração avaliada para o cálculo da precisão intermediária será o dia da abertura e dia da análise no ICP-OES.

São feitas aberturas de outras dez amostras em uma mesma batelada seguindo as mesmas condições do método otimizado. Os resultados são, então, comparados com os resultados da abertura das dez replicatas feitas para o teste de repetitividade.

Calcula-se a média e desvio padrão (DPI) das recuperações das vinte amostras. A precisão intermediária é calculada dividindo-se o desvio padrão (calculado através da Equação 4, na página 43) pela média dos resultados.

Em seguida é realizado um teste de igualdade das médias das bateladas, a fim de se verificar se são condizentes. Os procedimentos são descritos por PORTAL ACTION, 2016.

Tem-se T, dado pela Equação 9.

$$T = \frac{\text{Equação 9} \quad (\bar{X} - \bar{Y}) - (\mu_1 - \mu_2)}{\left(\sqrt{\frac{(n_1 - 1)v_1^2 + (n_2 - 1)v_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \right)}$$

Sendo:

\bar{X} e \bar{Y} – valor da média amostral

μ_1 e μ_2 – valor da média populacional

v_1 e v_2 – variâncias das bateladas

n – total de ensaios efetuados por batelada

Considerando-se a hipótese nula $H_0 \rightarrow \mu_1 = \mu_2$, tem-se T dado pela Equação 10 e o mesmo é calculado para cada um dos oito elementos.

$$T = \frac{\text{Equação 10} \quad (\bar{X} - \bar{Y})}{\left(\sqrt{\frac{(n_1 - 1)v_1^2 + (n_2 - 1)v_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \right)}$$

O teste t de *student* verifica se a hipótese H_0 pode ser considerada correta. Utilizando o intervalo de confiança de 95%, e sabendo-se que o grau de liberdade é 18, considera que a hipótese pode ser aceita se T é menor que |1,734|, valor encontrado na tabela apresentada no Anexo IV.

4.4.5 – Exatidão

Para o cálculo da exatidão, são utilizadas as recuperações encontradas para as vinte aberturas realizadas na validação. A recuperação média de cada elemento será, então, calculada e o seu resultado representa a exatidão do método, ou seja, o quão próximo do valor verdadeiro está a concentração encontrada.

4.4.6 – Seletividade

Para a avaliação da seletividade, serão escolhidas amostras para serem fortificadas com cada um dos 8 elementos, sendo preparadas 10 soluções para análise. O procedimento é o que segue.

Para a avaliação da seletividade do ferro, será preparada, inicialmente, uma solução com diluição de 500 vezes da amostra 01, sendo denominada 01'. Para a fortificação, serão utilizados balões volumétricos de 10 mL. Pipeta-se 100 μ L de uma solução padrão de ferro de concentração 10 mg/L (preparada a partir de um padrão unielementar da SCP Science de 1.000 mg/L) e adiciona-se a 10 balões. Os balões são, então, completados com a solução 01'. Espera-se, portanto, encontrar um aumento de 0,10 mg/L de ferro. A Figura 12 apresenta um fluxograma para melhor visualização.

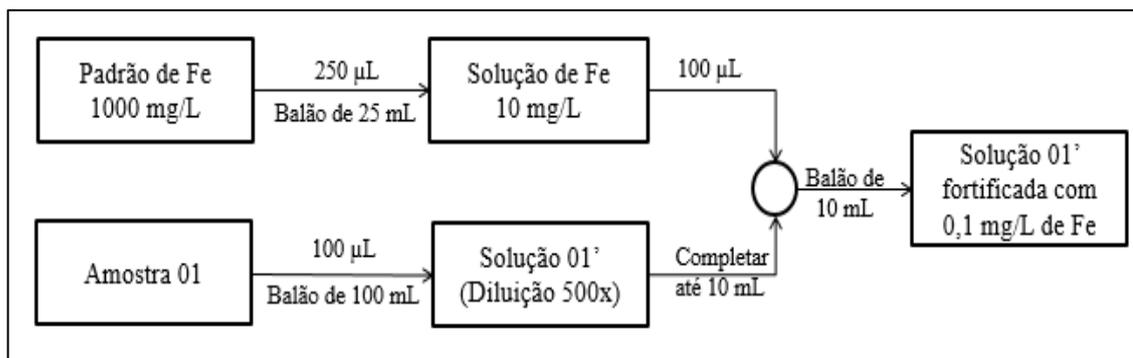


Figura 12 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade do ferro

Para a avaliação da seletividade do manganês, será preparada, inicialmente, uma solução com diluição de 50 vezes da amostra 02, sendo denominada 02'. Para a fortificação, serão utilizados balões volumétricos de 10 mL. Pipeta-se 100 µL da solução padrão de manganês de concentração 10 mg/L (preparada a partir de um padrão unielementar da SCP Science de 1.000 mg/L) e adicionados a 10 balões. Os balões são, então, completados com a solução 02'. Espera-se, portanto, encontrar um aumento de 0,10 mg/L de manganês. A Figura 13 apresenta um fluxograma para melhor visualização.

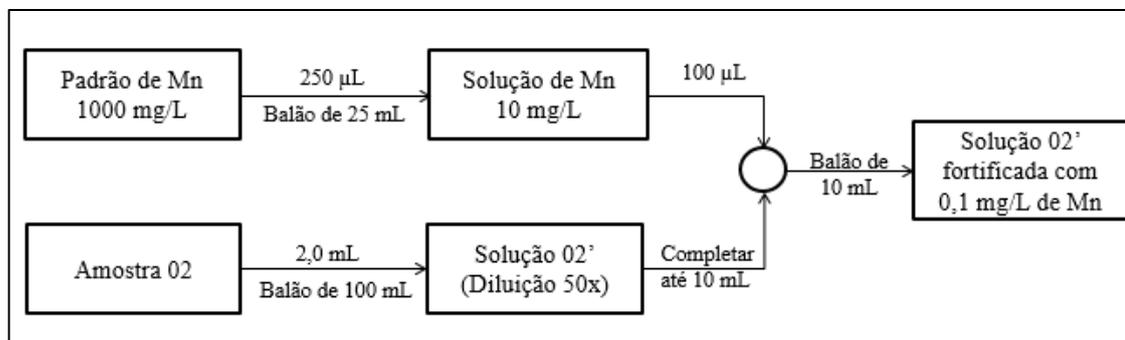


Figura 13 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade do manganês

Para a avaliação da seletividade do zinco, será preparada, inicialmente, uma solução com diluição de 10 vezes da amostra 03, sendo denominada 03'. Para a fortificação, serão utilizados balões volumétricos de 10 mL. Pipeta-se 100 µL da solução padrão de zinco de concentração 10 mg/L (preparada a partir de um padrão unielementar da SCP Science de 1.000 mg/L) e adiciona-se a 10 balões. Os balões são, então, completados com a solução 03'. Espera-se, portanto, encontrar um aumento de 0,10 mg/L de zinco. A Figura 14 apresenta um fluxograma para melhor visualização.

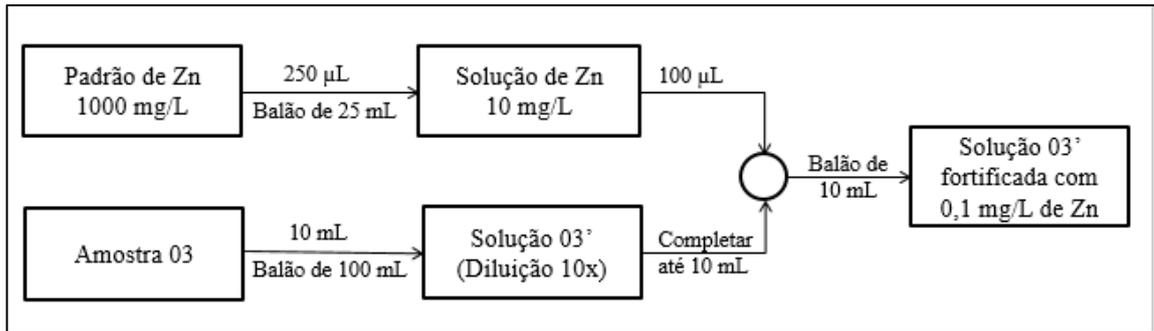


Figura 14 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade do zinco

Para a avaliação da seletividade dos outros cinco elementos (a saber, Co, Cr, Cu, Ni e V), serão preparadas, inicialmente, uma solução com diluição de 10 vezes da amostra 04, sendo denominada 04'. Para a fortificação, serão utilizados balões volumétricos de 10 mL. Pipeta-se 10 µL de uma solução padrão contendo 10 mg/L de cobalto, cromo, cobre, níquel e vanádio (preparadas a partir de padrões unielementares da SCP Science de 1.000 mg/L) e adiciona-se a 10 balões. Os balões são, então, completados com a solução 04'. Espera-se, portanto, encontrar um aumento de 0,010 mg/L de cada um dos cinco elementos. Esses elementos foram avaliados em conjunto por necessitarem da mesma diluição da amostra e por estarem presentes em conjunto nos padrões multielementares do fabricante. A Figura 15 apresenta um fluxograma para melhor visualização.

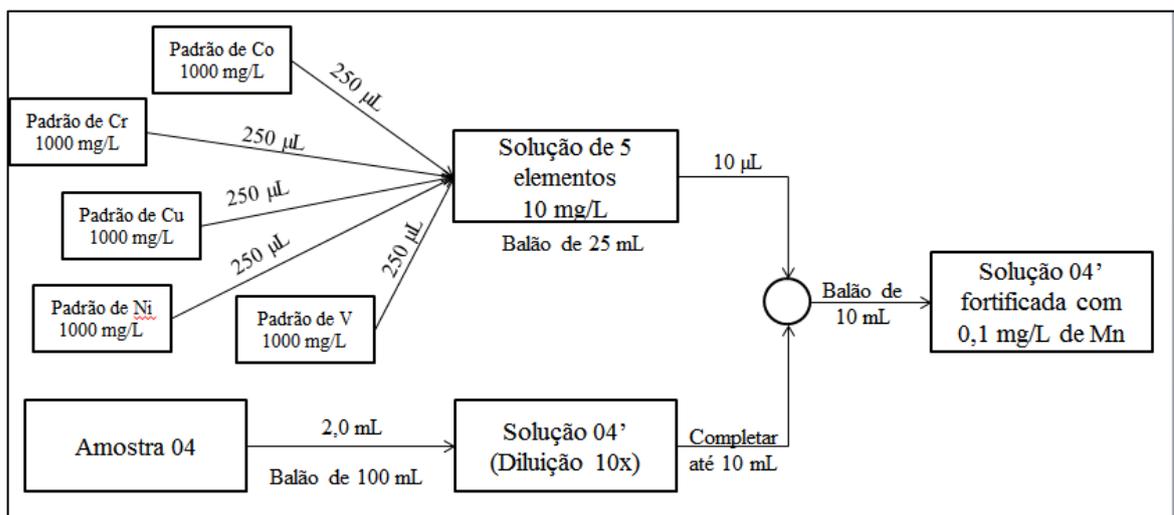


Figura 15 - Fluxograma do método de avaliação da seletividade dos elementos cobalto, cromo, cobre, níquel e vanádio

Para o cálculo da recuperação, as dez amostras fortificadas foram analisadas e, do valor encontrado para cada elemento, foi subtraída a concentração da amostra não fortificada. O resultado é, então, dividido pela concentração adicionada do elemento, conforme Equação 11.

$$\text{\% recuperação} = \frac{\text{Equação 11}}{C_{\text{adicionada}}} \frac{C_{\text{amostra fortificada}} - C_{\text{amostra não fortificada}}}{C_{\text{adicionada}}} \times 100$$

4.5 – Comparação do método otimizado com o utilizado atualmente na CPRM

A fim de se verificar a eficiência do método otimizado, realizou-se uma comparação dos resultados obtidos com o método de abertura em sistema aberto estabelecido no LAMIN/CPRM. A referida metodologia é a que se segue:

Pesa-se 250 mg de amostra e acrescenta-se 1 mL de ácido nítrico seguido de 3 mL de ácido clorídrico. Caso haja efervescência violeta aguarda-se o término da reação antes de prosseguir. Colocam-se os tubos em banho-maria com controle de temperatura a 75 °C por duas horas. Faz-se uma filtração com seringa e membrana filtrante Millex® de 0,45µm e avoluma-se a solução obtida para 30 mL (CPRM, 2015).

Os resultados do LAMIN/CPRM referem-se às aberturas do padrão de referência certificado TILL-3, conduzidos na validação do referido método em banho-maria.

Nessa etapa foram comparadas a exatidão, a repetitividade e a precisão intermediária alcançadas por cada um dos dois métodos avaliados (micro-ondas otimizado e banho-maria).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- Otimização do método de abertura de sedimentos

Inicialmente serão feitas algumas considerações em relação a aspectos gerais observados durante as dissoluções conduzidas.

Foi necessária a alteração da temperatura de 190 °C para 175 °C. Ao trabalhar com temperaturas muito altas a pressão excedia a máxima permitida por segurança, e o equipamento desligava o magnetron (gerador de micro-ondas). Ocorreram alguns casos de pressão excedida mesmo trabalhando com 175 °C, o que indica não se tratar de uma boa temperatura para conduzir a abertura, seja por questão de segurança, seja pela reprodutibilidade, que pode ser afetada.

É interessante relatar um fato observado ao conduzir os experimentos com o ácido nítrico puro e combinado com ácido clorídrico. No final dos experimentos realizados utilizando água régia, sempre restava sedimento grudado no sensor de temperatura e na parede do frasco (conforme Figura 16), o mesmo não aconteceu quando se utilizou ácido nítrico. A possível explicação para esse fato é a maior solubilidade dos elementos no ácido nítrico se comparado com a água régia.



Figura 16 - Foto do sensor e do tubo após abertura com água régia

Para avaliar a precisão das replicatas foi feito o cálculo do coeficiente de variação, ou desvio padrão relativo. Para critério de aceitação das replicatas, foi utilizada a equação de Horwitz descrita anteriormente, sendo que a concentração usada para cálculo do coeficiente aceitável foi a concentração obtida na medição no equipamento de ICP-OES, ou seja, após a

diluição da abertura. A Tabela 10 apresenta os valores máximos aceitáveis para o coeficiente de variação de cada elemento.

Tabela 10 - Valores máximos aceitáveis para o coeficiente de variação para cada elemento

	Concentração no Certificado (adimensional)	Concentração após abertura (adimensional)	PCV (%)	CV máximo aceitável (%)
Fe	3,40E-02	4,25E-04	6,43	12,87
Mn	2,63E-03	3,29E-05	9,46	18,91
Co	1,40E-05	1,75E-07	20,80	41,60
Cr	3,40E-05	4,25E-07	18,20	36,40
Cu	3,80E-05	4,75E-07	17,90	35,79
Ni	2,50E-05	3,13E-07	19,06	38,11
V	6,10E-05	7,63E-07	16,66	33,33
Zn	1,92E-04	2,40E-06	14,02	28,05

Para maior precisão, foi adotado o critério de que, quando o coeficiente de variação máximo pela equação de Horwitz é maior que 20%, considera-se máximo o valor de 20%. Triplicatas na condição correspondente foram feitas caso as duplicatas não atendessem aos critérios de aceitação. As replicatas foram analisadas aos pares e o par que apresentou menor desvio foi utilizado para o estudo.

Quando se tem mais de uma resposta (diferentes elementos químicos avaliados), é preciso, inicialmente, analisar as respostas separadas, gerando uma superfície de resposta para cada uma. Em seguida, tenta-se encontrar um conjunto de condições que otimize todas as respostas, ou que mantenha a maioria dentro de um intervalo aceitável (MONTGOMERY, 2013).

5.1.1 – Análise dos resultados do Ferro

Os resultados obtidos para o ferro em todos os experimentos estão apresentados na Tabela 11 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert*® para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 12,87%.

Tabela 11 - Recuperações obtidas para o ferro nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	75,68%	66,27%	70,97%	6,65%	9,37%
175	6		98,87%	98,01%	98,44%	0,61%	0,62%
100	12		64,00%	62,17%	63,08%	1,29%	2,04%
175	12		89,83%	94,16%	92,00%	3,07%	3,33%
85	9		51,79%	49,25%	50,52%	1,79%	3,55%
175	9		92,61%	95,50%	94,05%	2,04%	2,17%
137	6		97,12%	90,30%	93,71%	4,83%	5,15%
137	13		90,95%	85,00%	87,97%	4,20%	4,78%
137	9		92,85%	87,43%	91,02%	6,56%	7,21%
			90,52%	100,90%			
		83,39%					
100	6	Água Régia	90,34%	96,57%	93,46%	4,40%	4,71%
175	6		110,54%	104,03%	107,28%	4,60%	4,29%
100	12		95,13%	82,32%	88,72%	9,06%	10,21%
175	12		110,16%	113,66%	111,91%	2,48%	2,21%
85	9		98,65%	90,16%	94,40%	6,00%	6,36%
175	9		105,19%	94,94%	100,06%	7,25%	7,24%
137	6		94,88%	101,05%	97,97%	4,37%	4,46%
137	13		92,89%	106,09%	99,49%	9,34%	9,39%
137	9		102,55%	102,26%	104,51%	2,99%	2,86%
			105,49%	102,90%			
		109,33%					

As figuras desse capítulo foram extraídas diretamente do programa através de captura de tela. Tal procedimento foi adotado, a fim de se evitar erros de transcrição, devido à grande quantidade de números e informações e também, a fim de que fosse possível visualizar melhor como o programa funciona e expõe os dados.

O programa apresenta inicialmente valores para o *p-value* do modelo e do *lack of fit* e os coeficientes de correlação para cinco modelos diferentes. Como pode-se ver na Figura 17, todos os modelos apresentam *p-value* inferior a 0,05, porém somente o “*design model*” e o cúbico reduzido apresentam *lack of fit* não significativos, com valores superiores a 0,05, podendo ser utilizados.

Summary (detailed tables shown below)				
	Model	Lack of Fit	Adjusted	Predicted
Source	p-value	p-value	R-Squared	R-Squared
<u>Design Model</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0,1978</u>	<u>0,8739</u>	<u>0,8237</u>
Linear	< 0.0001	0,0001	0,7069	0,6685
2FI	0,0057	0,0014	0,7750	0,7312
<u>Quadratic</u>	<u>0,0038</u>	<u>0,0162</u>	<u>0,8284</u>	<u>0,7730</u>
Cubic	0,0092	0,2811	0,8821	0,8099

*** Design Model is recommended over Suggested Models ***

Figura 17 – Sumário dos valores dos testes estatísticos para os modelos possíveis propostos inicialmente pelo programa *Design-Expert*® para o ferro

Optou-se por começar considerando todos os parâmetros não “*aliased*” (que apresentam todas as informações) e remover um a um começando sempre pelo com maior *p-value*, ou seja, o parâmetro menos significativo. A cada remoção, a concordância entre os coeficientes de determinação foi avaliada a fim de se obter a menor diferença entre eles e um R^2 maior que 0,90. A Figura 18 mostra os parâmetros utilizados no modelo. Na figura, “M” são os termos presentes no modelo, “~” são os parâmetros “*aliased*” e os que não têm símbolo do lado foram os termos removidos. O único parâmetro não significativo mantido foi o C, por ser uma das variáveis da metodologia escolhida, cuja avaliação é importante.

Process order: Modified	
M	Intercept
M	A-Temperatura
M	B-Vol. de ácido
M	C-Tipo de ácido
	AB
M	AC
	BC
M	A ²
	B ²
	ABC
	A ² B
M	A ² C
M	AB ²
	B ² C
	A ³
~	B ³
~	A ² B ²
~	A ² BC
M	AB ² C
~	A ³ B
~	A ³ C
~	AB ³
~	B ³ C
~	A ⁴
~	B ⁴
~	A ² B ² C
~	A ³ B ²
~	A ³ BC

Figura 18 – Lista de parâmetros a serem utilizados para geração do modelo para o ferro

Com essa alteração, a tabela de análise de variância (ANOVA) passou a ser a mostrado na Figura 19. Percebe-se que o modelo é significativo para um intervalo de

confiança de 95%. Para tal, é necessário que F do modelo seja maior que o F obtido a partir da tabela de F de Fisher com grau de liberdade do modelo igual a 8 e grau de liberdade do erro igual a 34, ou seja, 2,22. Esse valor indica que a probabilidade de se cometer o erro tipo 1 e rejeitar a hipótese adotada (não há efeito para o fator, ou não há relação entre a resposta e o fator) quando esta é verdadeira e menor que 5%. Segundo MONTGOMERY, 2013, o ideal é que o valor encontrado seja dez vezes o valor tabelado. No caso é 43,56, então o modelo gerado pode ser considerado significativo.

O *lack of fit*, que é a falta de ajuste do modelo e que indica algo não adequado, é não significativo considerando um modelo com 95% de confiança. Ele apresenta *p-value* maior que 5%, no caso, 56,12% de chance de rejeitar a hipótese H_0 (os dados seguem uma distribuição normal) quando ela é verdadeira, então considera-se que seja verdadeira e, portanto, que os erros são aleatórios. A razão MQ_{lof}/MQ_{pe} é pequena (0,87), indicando que o resíduo é devido principalmente aos erros aleatórios e que a falta de ajuste é pequena, ratificando o exposto anteriormente.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	8614.19	8	1076.77	43.56	< 0.0001	significant
A-Temperatura	581.70	1	581.70	23.53	< 0.0001	
B-Vol. de ácido	58.82	1	58.82	2.38	0.1322	
C-Tipo de ácido	565.07	1	565.07	22.86	< 0.0001	
AC	381.97	1	381.97	15.45	0.0004	
A ²	608.02	1	608.02	24.60	< 0.0001	
A ² C	229.86	1	229.86	9.30	0.0044	
AB ²	101.13	1	101.13	4.09	0.0510	
AB ² C	94.98	1	94.98	3.84	0.0582	
Residual	840.47	34	24.72			
Lack of Fit	200.93	9	22.33	0.87	0.5612	not significant
Pure Error	639.54	25	25.58			
Cor Total	9454.66	42				

Figura 19 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o ferro com base nos parâmetros escolhidos para o modelo

Na Figura 20 observa-se que o coeficiente de determinação, o ajustado e o previsto estão próximos entre si, 0,9111, 0,8902 e 0,8600 respectivamente, o que é mais um indicativo da boa adequação do método proposto. A “*Adeq Precision*” está superior a 4,0, o que é

desejado, pois mostra que a razão sinal/ruído está adequada e o modelo pode ser usado no intervalo que se propõe.

Std. Dev.	4,97	R-Squared	0,9111
Mean	92,44	Adj R-Squared	0,8902
C.V. %	5,38	Pred R-Square	0,8600
PRESS	1323,55	Adeq Precisor	26,262

Figura 20 – Outros dados estatísticos para avaliação do modelo escolhido para o ferro

A partir do modelo proposto, foram feitas análises para avaliar o seu ajuste aos dados experimentais.

O gráfico “*normal plot*” (Figura 21) mostra que os resíduos podem ser representados por uma reta, podendo ser considerados como tendo uma distribuição normal. Esse gráfico é muito importante, pois a hipótese de que os pontos seguem a curva gaussiana norteia todo o processo, indicando que não há erros grosseiros ou sistemáticos, somente aleatórios (BAS *et al.*, 2001). As cores dos pontos está relacionada a recuperação obtida: a cor azul indica concentrações mais baixas e a vermelha concentrações mais altas.

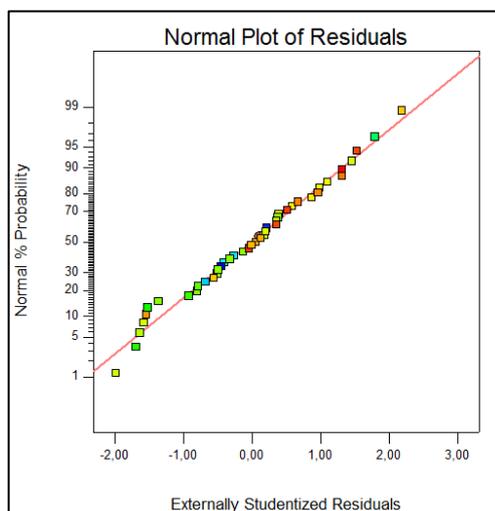


Figura 21 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o ferro

Já os gráficos de resíduos em relação ao valor previsto e em relação à ordem da corrida (Figura 22 A e B respectivamente), mostram que os valores estão dentro da faixa considerada adequada, portanto toda a extensão de dados é bem representada pelo modelo. Conclui-se também, através do gráfico da Figura 22B, que não há interferência de agentes

externos, visto que os resíduos estão distribuídos de forma aleatória em relação à ordem de execução dos experimentos, não apresentando nenhuma tendência.

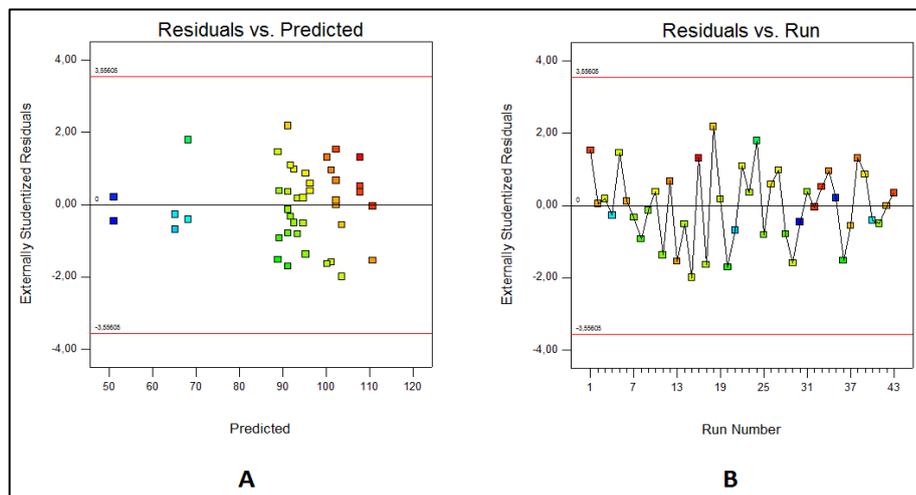


Figura 22 - Gráficos de resíduos *versus* valores previstos e resíduos *versus* ordem de corrida para o modelo gerado para o ferro

Os gráficos de resíduo *versus* fator de cada um dos fatores (temperatura, volume de ácido e tipo de ácido) estão mostrados na Figura 23. Não há evidência de uma tendência na distribuição dos resíduos, o que permite supor que tenham uma distribuição normal ao longo de toda a faixa analisada, logo o emprego do teste F é aceitável. Observando os gráficos da Figura 23B e da Figura 23C, percebe-se que os resíduos são ligeiramente maiores quando se trabalha com volume de 9 mL e água régia.

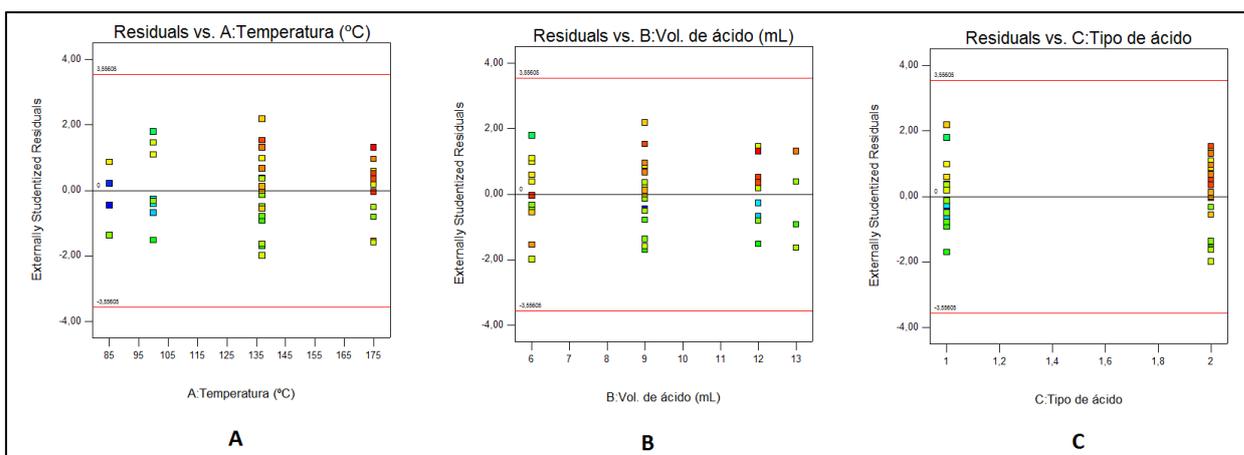


Figura 23 - Gráficos de resíduos *versus* cada um dos fatores analisados para o modelo gerado para o ferro

O gráfico “*predicted x actual*” (Figura 24) apresenta os valores experimentais em relação aos valores previstos no modelo. Percebe-se que o modelo não apresenta uma tendência de valores inferiores ou superiores aos experimentais, e que estão próximos da reta formada, indicando boa adequação do modelo aos dados experimentais.

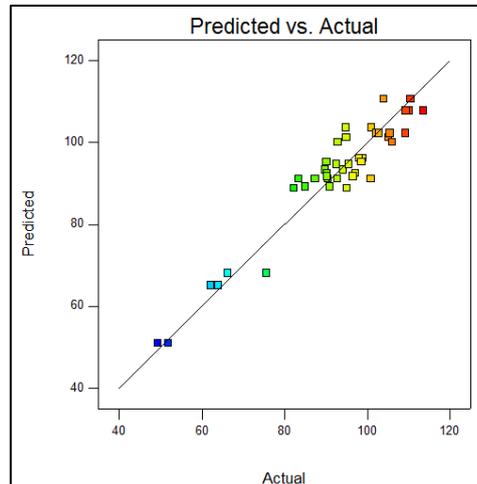


Figura 24 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o ferro *versus* os valores encontrados experimentalmente

Tendo em vista que o modelo está bem ajustado e representa satisfatoriamente os dados obtidos experimentalmente, não foram feitas modificações em relação à apresentação da resposta. Seguindo o princípio de Ockham, que diz que os dados devem ser representados pelo modelo mais simples possível, manteve-se $\lambda=1$, conforme sugere o gráfico *Box-Cox* apresentado na Figura 25, onde esse valor de λ encontra-se abaixo da linha do intervalo de confiança.

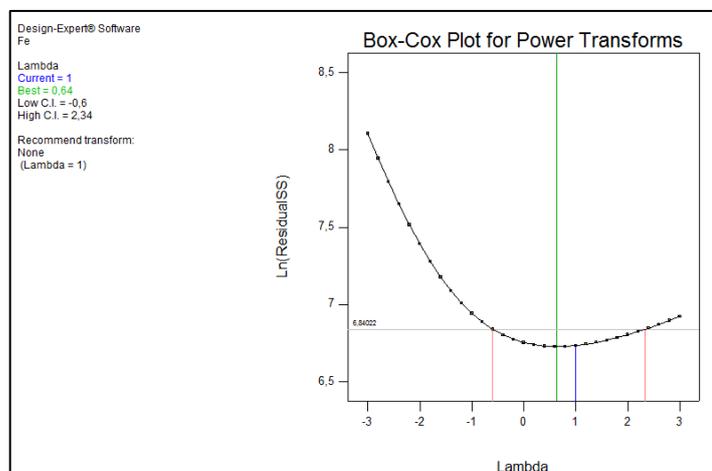


Figura 25 - Gráfico de *Box-Cox* para avaliação da necessidade ou não de transformação da resposta para o ferro

A equação final do modelo para as recuperações de ferro com coeficientes em termos codificados está apresentada na Equação 12.

Equação 12

Recuperação de Fe

$$= 96,83 + 7,72 A - 1,45 B + 5,49 C - 6,25 AC - 6,57 A^2 + 4,04 A^2 C + 4,07 AB^2 + 3,94 AB^2 C \pm 2,01$$

A seguir será feita uma análise de como os parâmetros influenciam a resposta.

A Figura 26 A e B mostra a variação sofrida pela resposta devido a uma perturbação na temperatura e no volume de ácido para os experimentos utilizando ácido nítrico e água régia, respectivamente. Pode-se concluir que, para ambos os tipos de ácidos, a influência da quantidade de ácido é pequena e negativa, sugerindo que, dado uma diminuição da quantidade de ácido (fator B), a resposta é aumentada levemente. Já a temperatura (fator A), tem uma maior influência sobre porcentagem de recuperação do Ferro. Pelos gráficos pode-se constatar que o aumento da temperatura leva a um aumento da resposta. Através do gráfico da Figura 26A, percebe-se que a influência da temperatura é grande quando se utiliza ácido nítrico para a abertura, principalmente para temperaturas mais baixas, onde um pequeno aumento da temperatura acarreta em um grande incremento na resposta até atingir 137,5 °C (ponto central da figura), quando passa a ter pouca influencia e até negativa depois dos 160 °C. Observando o gráfico da Figura 26B, conclui-se que a atuação da temperatura sobre a resposta utilizando água régia é levemente positiva.

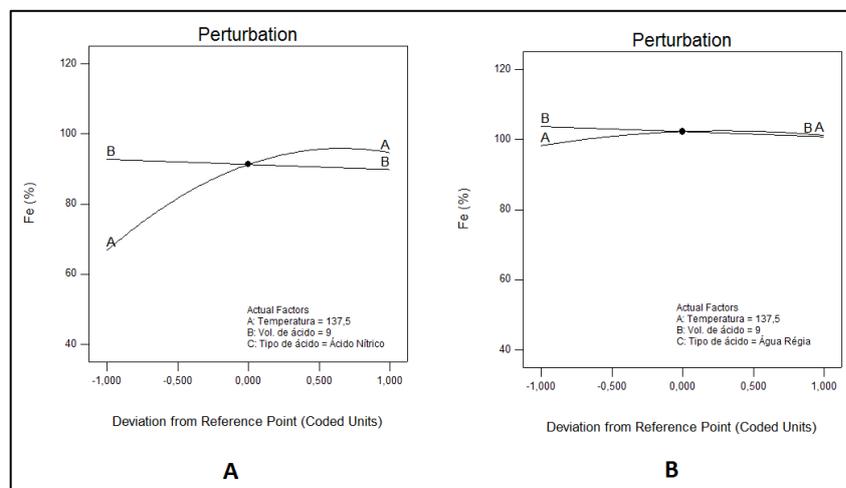


Figura 26 - Gráficos de perturbação das variáveis temperatura e tipo de ácido para o modelo gerado para o ferro, mantendo volume fixo em 9 mL

A fim de se avaliar a influência do tipo de ácido sobre a resposta, foi analisado o gráfico de um fator, apesar de ser sabido que esse parâmetro tem interação com os demais. Percebe-se, pela Figura 27, que a utilização de água régia aumenta a quantidade de ferro dissolvido, e que esse efeito é maior em temperaturas mais baixas (gráfico da Figura 27A), conforme pode ser visto na diferença entre o gráfico na temperatura de 100 °C e 175 °C, gráficos da Figura 27A e B, respectivamente. O efeito do volume foi insignificante em relação à reta formada e não será apresentado.

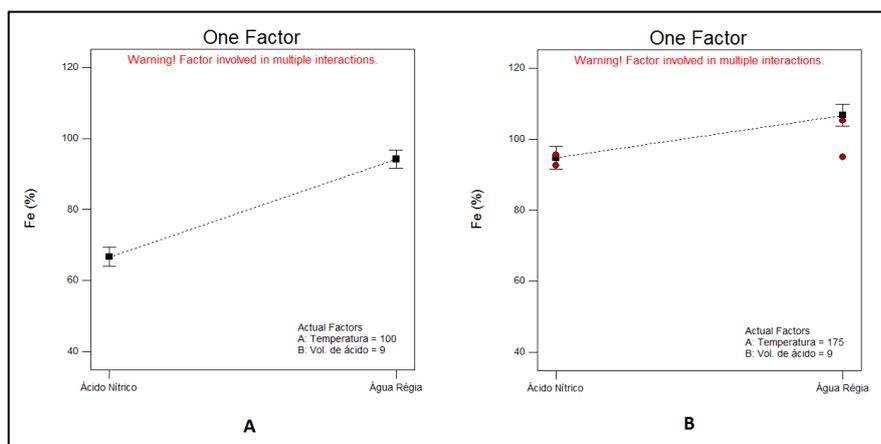


Figura 27 - Gráficos para avaliação da perturbação causada pelas variáveis temperatura e tipo de ácido na faixa de estudo para o modelo gerado para o ferro, mantendo volume fixo em 9 mL

Os gráficos de interação entre as variáveis (Figura 28) confirmam o que foi dito até o momento: Utilizando ácido nítrico (gráfico da Figura 28A), a recuperação de ferro é significativamente maior para maiores temperaturas, e utilizando água régia (gráfico da Figura 28B), a diferença na resposta é menor, sendo mais significativa quando se utiliza volumes muito baixos ou muito altos. Analisando os dois gráficos, vê-se que a variação do volume não tem influência quando se utiliza ácido nítrico e apresenta pouca influência sobre a resposta quando se utiliza água régia. No gráfico da Figura 28C, vê-se claramente a maior influência da temperatura para as aberturas utilizando ácido nítrico, evidenciado pela maior inclinação da curva até aproximadamente 145 °C. As linhas pontilhadas mostram o desvio ponto a ponto.

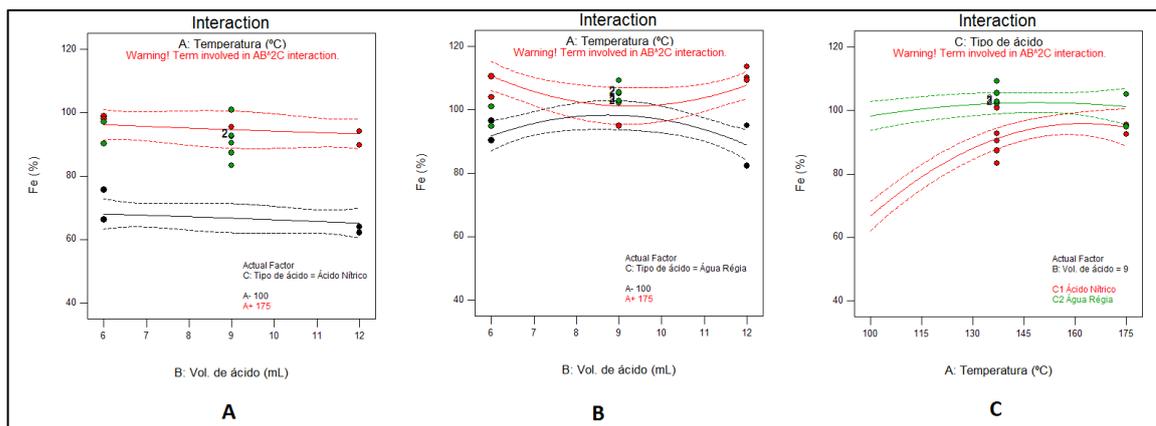


Figura 28 - Gráficos de interação da temperatura *versus* volume e da temperatura *versus* tipo de ácido para o modelo gerado para o ferro

A superfície em três dimensões (Figura 29) ilustra o que foi exposto até o momento. Ao observar a curva do ácido nítrico (gráfico da Figura 29A), percebe-se que a resposta máxima é atingida perto dos 160 °C, com pouca influência do volume. Analisando a curva da água régia (gráfico da Figura 29B), observa-se que a resposta aumenta com o aumento de temperatura, com uma pequena influência do volume de ácido utilizado.

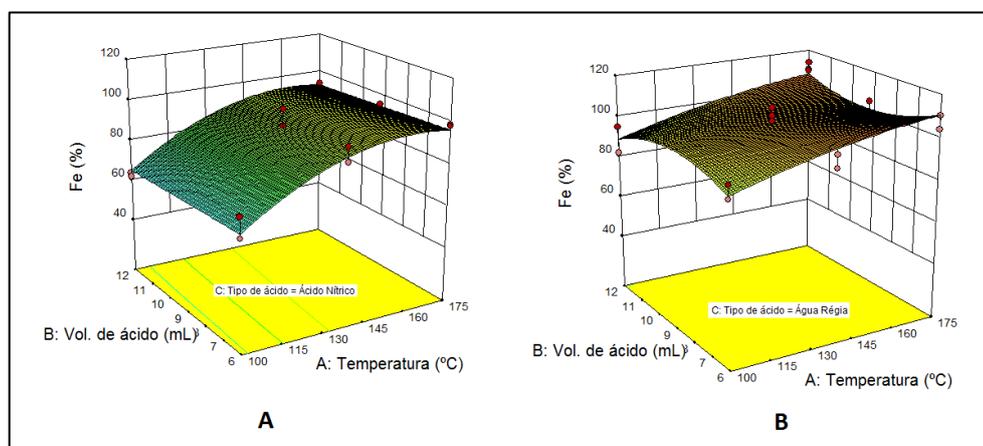


Figura 29 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o ferro nos diferentes ácidos

As isocurvas, ou curvas de nível (Figura 30), mostram linhas em que a resposta é constante. Comparando as duas, do ácido nítrico (Figura 29A) e água régia (Figura 29B), conclui-se que o volume tem mais de influência sobre a resposta quando se utiliza água régia. Pelo gráfico da Figura 29A, percebe-se que, utilizando ácido nítrico, não foi obtida a curva de 100% de recuperação, mas que em temperaturas próximas a 130 °C obtém-se recuperações de 90%. Já observando o gráfico da Figura 29B, de água régia, pode-se concluir, por exemplo, que conduzir a abertura a 120 °C com 6 mL do ácido é equivalente, em termos de recuperação

de ferro, a utilizar 135 °C com 12 mL. Como o ideal é que se trabalhe com menores volumes e temperaturas, a primeira opção seria a melhor caso estivesse sendo avaliada somente a recuperação do ferro.

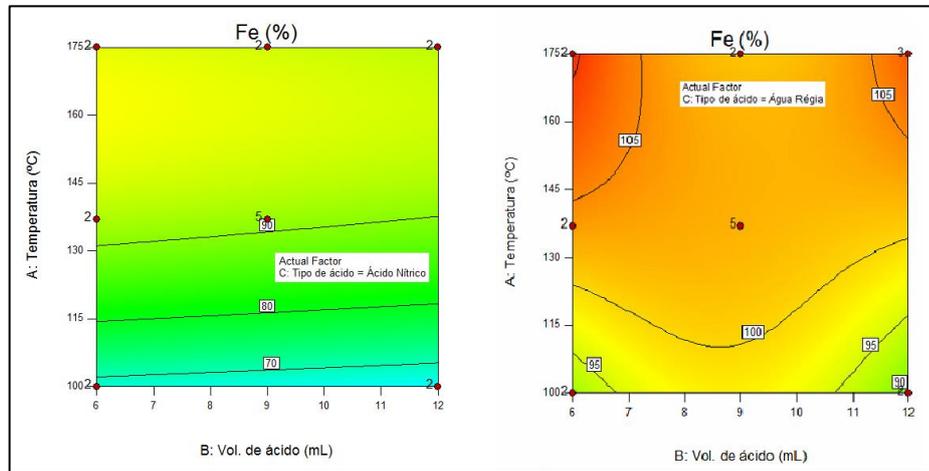


Figura 30 - Isocurvas para o modelo gerado para o ferro em cada um dos ácidos utilizados

O cubo mostrado na Figura 31 apresenta os valores das respostas para as condições dos vértices dos parâmetros utilizados nos experimentos para a otimização do método de abertura. Pode-se inferir que o uso de água régia é mais adequado quando se trata da recuperação do ferro e que 6mL de ácido é o ideal, pois além de melhorar a recuperação, diminui-se o gasto com reagente e com descarte.

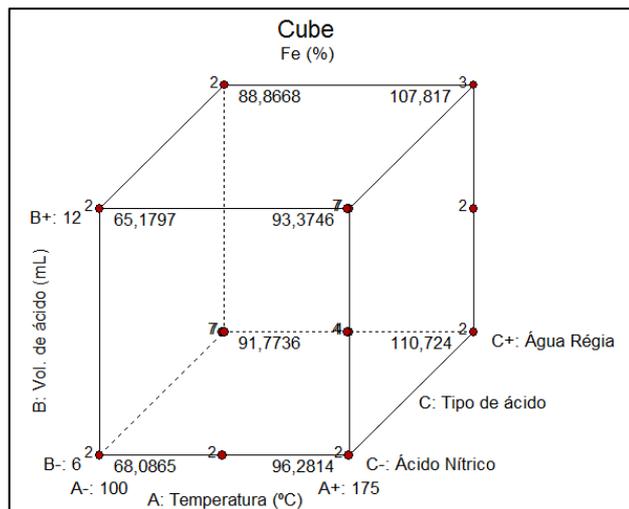


Figura 31 – Gráfico do cubo com as respostas calculadas utilizando o modelo gerado para o ferro em cada uma das condições extremas

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.2 – Análise dos resultados do Manganês

Os resultados obtidos para o manganês em todos os experimentos encontram-se na Tabela 12 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert*® para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 18,91%, valor encontrado na Tabela 10 (página 68).

Tabela 12 - Recuperações obtidas para o manganês nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	90,00%	92,15%	91,07%	1,52%	1,67%
175	6		98,39%	96,67%	97,53%	1,21%	1,24%
100	12		91,59%	91,71%	91,65%	0,09%	0,10%
175	12		98,68%	91,87%	95,28%	4,81%	5,05%
85	9		86,68%	84,89%	85,78%	1,27%	1,48%
175	9		98,46%	98,62%	98,54%	0,11%	0,11%
137	6		93,23%	99,46%	96,34%	4,41%	4,57%
137	13		98,19%	93,73%	95,96%	3,16%	3,29%
137	9		100,73%	86,03%	93,29%	5,58%	5,99%
			90,44%	96,20%			
		93,04%					
100	6	Água Régia	88,85%	91,57%	90,21%	1,93%	2,14%
175	6		97,24%	95,60%	96,42%	1,16%	1,20%
100	12		93,67%	88,45%	91,06%	3,69%	4,06%
175	12		97,56%	98,23%	97,90%	0,48%	0,49%
85	9		91,30%	88,93%	90,11%	1,67%	1,86%
175	9		99,15%	89,81%	94,48%	6,61%	6,99%
137	6		95,51%	95,16%	95,33%	0,25%	0,26%
137	13		91,14%	92,88%	92,01%	1,23%	1,33%
137	9		96,71%	99,32%	97,48%	1,32%	1,35%
			97,80%	95,81%			
		97,76%					

Para a criação do modelo válido para representar os dados de manganês, foram necessárias algumas exclusões de dados experimentais, a fim de que o modelo ficasse mais ajustado, com coeficiente de determinação o mais próximo de 1. Foi necessária a remoção dos pontos 19 e 33 da ordem *standard* (eles podem ser visualizados na página 54) para que um modelo aceitável pudesse ser alcançado. Sabe-se que essas remoções devem ser conduzidas com bastante cuidado para evitar prejuízos à análise dos dados como um todo, mas foram primordiais para possibilitar a geração de um modelo para este elemento. O impacto dessas retiradas será avaliado com base nas respostas obtidas para a metodologia otimizada ao final do trabalho. Os valores removidos estão tachados na Tabela 12.

Para a escolha do melhor modelo foi feita uma análise criteriosa (descrita na página 59) da retirada de cada termo observando sua importância e a alteração que os coeficientes de determinação sofriam com a sua remoção. O melhor ajuste encontrado pode ser visualizado no ANOVA na Figura 32. Os coeficientes de determinação não atingiram o valor de 0,90 desejado, mas observa-se que trata-se de um modelo significativo, com *p-value* menor que 0,05, apesar de apresentar termos sem significância estatística.

ANOVA for Response Surface Reduced Cubic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	448.19	8	56.02	10.77	< 0.0001	significant
A-Temperatura	146.95	1	146.95	28.24	< 0.0001	
B-Vol. de ácido	0.62	1	0.62	0.12	0.7321	
C-Tipo de ácido	35.45	1	35.45	6.81	0.0134	
A ²	19.57	1	19.57	3.76	0.0608	
B ²	13.67	1	13.67	2.63	0.1143	
ABC	4.74	1	4.74	0.91	0.3467	
AB ²	14.42	1	14.42	2.77	0.1051	
B ² C	33.52	1	33.52	6.44	0.0159	
Residual	176.91	34	5.20			
Lack of Fit	15.81	9	1.76	0.27	0.9764	not significant
Pure Error	161.10	25	6.44			
Cor Total	625.10	42				
Std. Dev.	2.28		R-Squared	0.7170		
Mean	94.46		Adj R-Squared	0.6504		
C.V. %	2.41		Pred R-Square	0.5644		
PRESS	272.27		Adeq Precisor	13.605		

Figura 32 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o manganês com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos

Observando as médias quadráticas de cada fator na tabela acima, já é possível concluir que a temperatura é o parâmetro que tem maior influência independentemente do tipo de ácido e volume utilizados. Percebe-se, também, o baixo valor da média quadrática para o volume de ácido, o que é positivo, visto que a mudança de volume não apresenta grande influência no valor da resposta estudada, podendo-se, assim, trabalhar com volumes menores, o que é de todo desejável.

Os gráficos da Figura 33 corroboram para a validação do modelo. O gráfico da Figura 33A mostra que os resíduos seguem uma distribuição normal e que, portanto, são aleatórios. O gráfico da Figura 33B mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo.

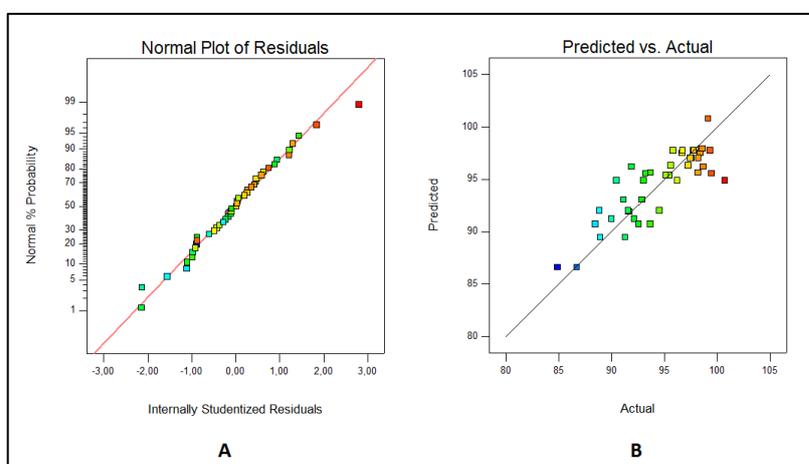


Figura 33 - Gráficos dos resíduos normalizados e dos valores previstos pelo modelo gerado para o manganês versus os valores encontrados experimentalmente

A Figura 34 apresenta o gráfico de Box-Cox. Observa-se que o λ recomendado é muito próximo de 1, portanto não foi feita nenhuma transformação.

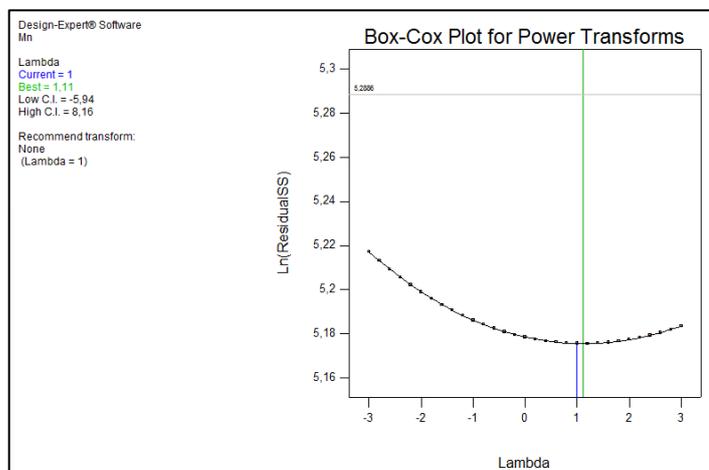


Figura 34 - Gráfico de Box-Cox para avaliação da necessidade ou não de transformação da resposta para o manganês

A equação final de recuperação do manganês com coeficientes em termos codificados está apresentada na Equação 13.

Equação 13

Recuperação de Mn

$$= 96,36 + 4,23 A - 0,15 B + 1,43 C - 1,23 A^2 - 1,01B^2 + 0,50 ABC - 1,58AB^2 - 1,53B^2C \pm 0,95$$

A avaliação das influências dos parâmetros será feita através dos gráficos de interação AB mostrados na Figura 35. As linhas vermelhas são referentes à temperatura de 175 °C e as linhas pretas a 100 °C. Analisando o gráfico da Figura 35A, quando ácido nítrico puro é usado para a abertura, percebe-se que o volume de ácido não tem grande influência sobre a recuperação de manganês. Já através do gráfico da Figura 35B, referente ao uso de água régia, percebe-se que em temperaturas altas o volume tem influência sobre a resposta, sendo o ponto médio, de 9 mL, o que possibilita recuperações maiores. Comparando os dois gráficos, percebe-se que, utilizando ambos os ácidos, as recuperações de manganês são boas, sendo um pouco superiores quando se utiliza água régia.

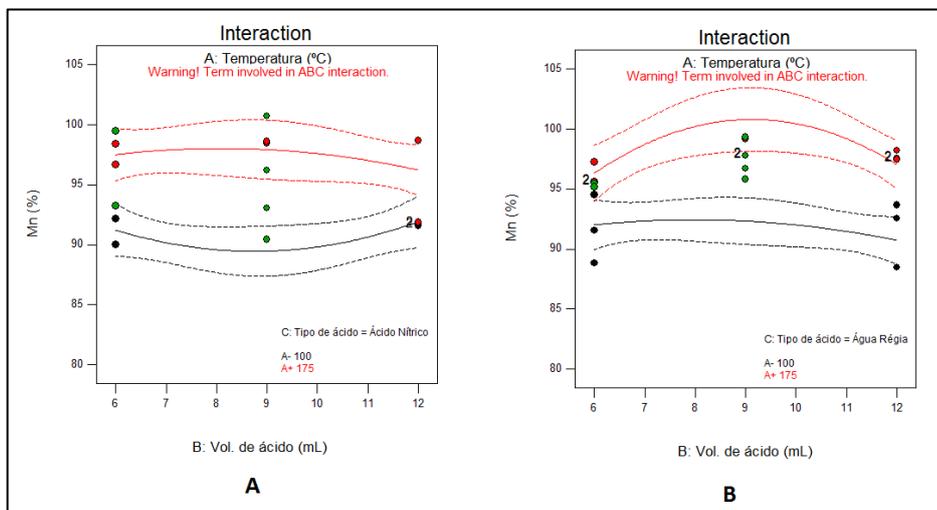


Figura 35 - Gráficos de interação da temperatura versus volume para os diferentes tipos de ácidos para o modelo gerado para o manganês

A Figura 36 mostra as isocurvas (A) e a superfície em três dimensões (B) quando se utiliza o ácido nítrico. Percebe-se que a resposta cresce com o aumento de temperatura, mas é pouco influenciada pelo aumento de volume. Observa-se que a recuperação não alcançou 100% em nenhuma condição.

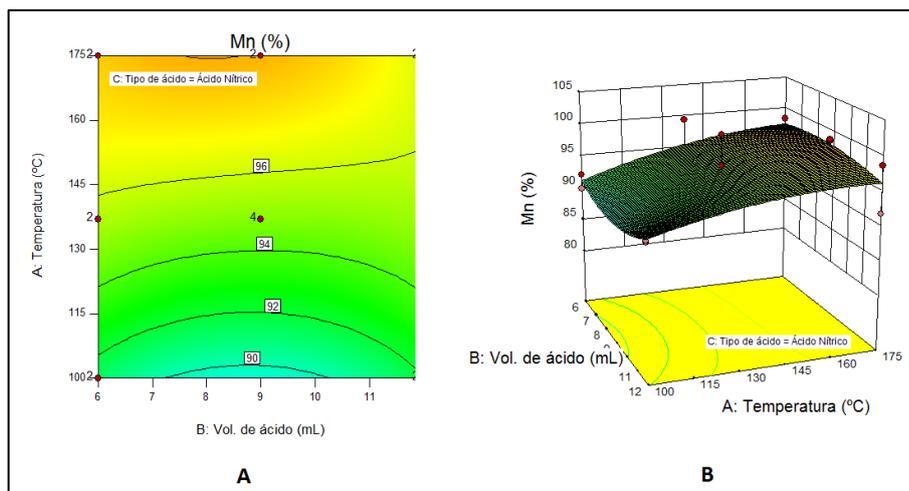


Figura 36 – Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o manganês para ácido nítrico

Os gráficos A e B da Figura 37 mostram as isocurvas e superfície 3D para a água régia, respectivamente. É possível observar a influência do volume de ácido, principalmente para temperaturas maiores (parte superior do gráfico da Figura 37A). Para uma determinada temperatura, a resposta é maior quanto mais perto de 9 mL é o volume utilizado. Pelo gráfico da Figura 37B, vê-se claramente o aumento da recuperação com o aumento de temperatura.

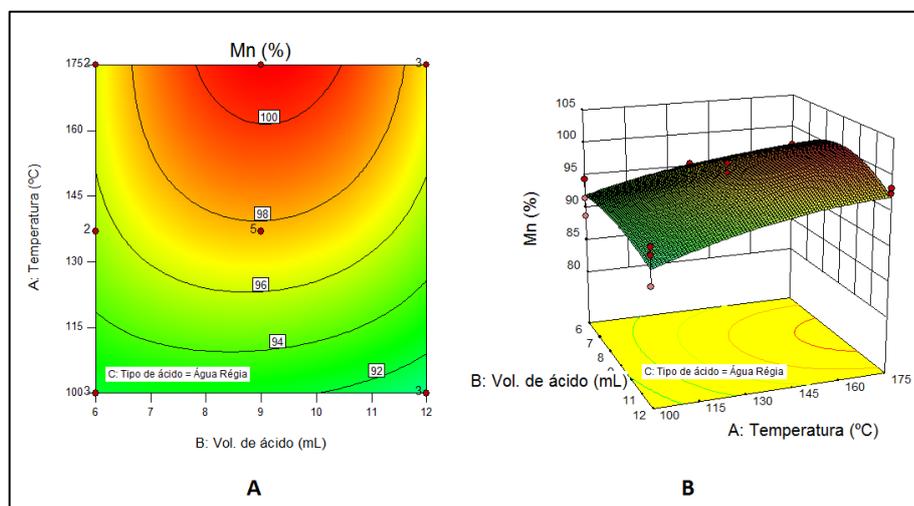


Figura 37 - Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o manganês para água régia

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.3 – Análise dos resultados do Cobalto

Os resultados obtidos para o cobalto em todos os experimentos encontram-se na Tabela 13 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert*® para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 20%.

Tabela 13 - Recuperações obtidas para o cobalto nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	50,60%	53,88%	52,24%	2,32%	4,45%
175	6		72,30%	73,89%	73,10%	1,12%	1,54%
100	12		38,73%	49,04%	43,89%	7,29%	16,60%
175	12		75,11%	72,56%	73,83%	1,80%	2,44%
85	9		50,90%	48,87%	49,89%	1,44%	2,89%
175	9		71,36%	71,93%	71,65%	0,40%	0,56%
137	6		71,96%	76,23%	74,09%	3,02%	4,07%
137	13		67,55%	64,83%	66,19%	1,93%	2,91%
137	9		71,28%	70,17%	70,52%	2,97%	4,21%
			74,54%	66,23%			
		70,40%					
100	6	Água Régia	73,91%	71,68%	72,79%	1,58%	2,17%
175	6		79,03%	73,06%	76,04%	4,22%	5,55%
100	12		72,48%	73,14%	72,81%	0,46%	0,63%
175	12		79,66%	82,62%	81,14%	2,09%	2,58%
85	9		70,68%	69,07%	69,87%	1,14%	1,63%
175	9		83,28%	79,05%	81,17%	2,99%	3,68%
137	6		76,57%	76,06%	76,31%	0,36%	0,48%
137	13		75,89%	73,42%	74,66%	1,75%	2,35%
137	9		75,20%	72,72%	73,77%	1,58%	2,14%
			72,62%	75,75%			
		72,53%					

Inicialmente foram removidos os experimentos 5 e 6 pela ordem *standard* (100 °C, 12mL e ácido nítrico), visto que os mesmos deram resultados abaixo do limite de detecção do equipamento de medição ICP-OES, portanto não podem ser considerados. Os valores foram tachados na Tabela 13 para que fossem melhor visualizados.

Com os dados inseridos, todos os modelos inicialmente propostos estavam resultando em *lack of fit* significativo. Optou-se, então, por considerar todos os parâmetros que não estavam em “*aliased*” (ou distorcidos) e remover um por um, verificando o *lack of fit*. Esse processo foi feito até resultar no modelo com menor número de parâmetros não significativos, mas com *lack of fit* sem significância. Conforme pode ser visto na Figura 38, os parâmetros removidos foram: AB, AC, B², AB², B²C e A³. Na figura, “M” são os termos presentes no modelo, “~” são os parâmetros “*aliased*” e os que não tem símbolo do lado foram os termos removidos.

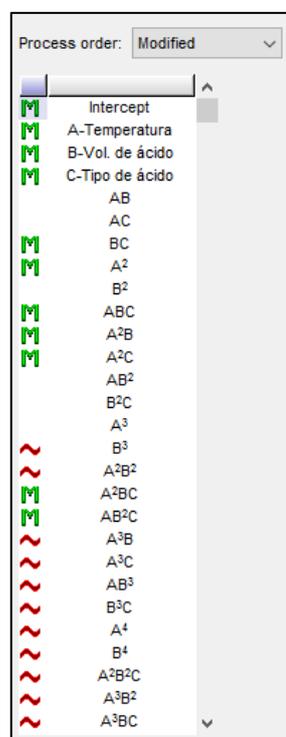


Figura 38 - Lista de parâmetros a serem utilizados para geração do modelo para o cobalto

A Figura 39 mostra a análise de variância e os coeficientes de determinação encontrados. Os coeficientes ajustado e previsto têm boa correspondência. O *p-value* do MS_{lof}/MQ_{pe} é grande, mostrando que não há evidência de falta de ajuste do modelo. É interessante observar a alta significância das interações A²B e A²C.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2469.71	10	246.97	62.58	< 0.0001	significant
A-Temperatura	822.29	1	822.29	208.36	< 0.0001	
B-Vol. de ácido	43.16	1	43.16	10.94	0.0023	
C-Tipo de ácido	65.47	1	65.47	16.59	0.0003	
BC	22.02	1	22.02	5.58	0.0244	
A ²	90.58	1	90.58	22.95	< 0.0001	
ABC	31.68	1	31.68	8.03	0.0079	
A ² B	76.10	1	76.10	19.28	0.0001	
A ² C	240.74	1	240.74	61.00	< 0.0001	
A ² BC	17.33	1	17.33	4.39	0.0441	
AB ² C	113.15	1	113.15	28.67	< 0.0001	
Residual	126.29	32	3.95			
Lack of Fit	14.49	6	2.42	0.56	0.7565	not significant
Pure Error	111.79	26	4.30			
Cor Total	2596.00	42				
Std. Dev.	1.99		R-Squared	0.9514		
Mean	71.86		Adj R-Squared	0.9362		
C.V. %	2.76		Pred R-Square	0.9133		
PRESS	225.14		Adeq Precisor	31.144		

Figura 39 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o cobalto com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos

Todos os gráficos de diagnóstico foram analisados. Abaixo estão apresentados alguns deles. Na Figura 40 percebe-se, através dos dois gráficos, que os resíduos podem ser considerados como tendo uma distribuição normal (Figura 40A) e estão dentro do limite aceitável considerando um nível de confiança de 95% (Figura 40B). Observa-se que há uma concentração de resultados entre os valores 70 e 80% de recuperação.

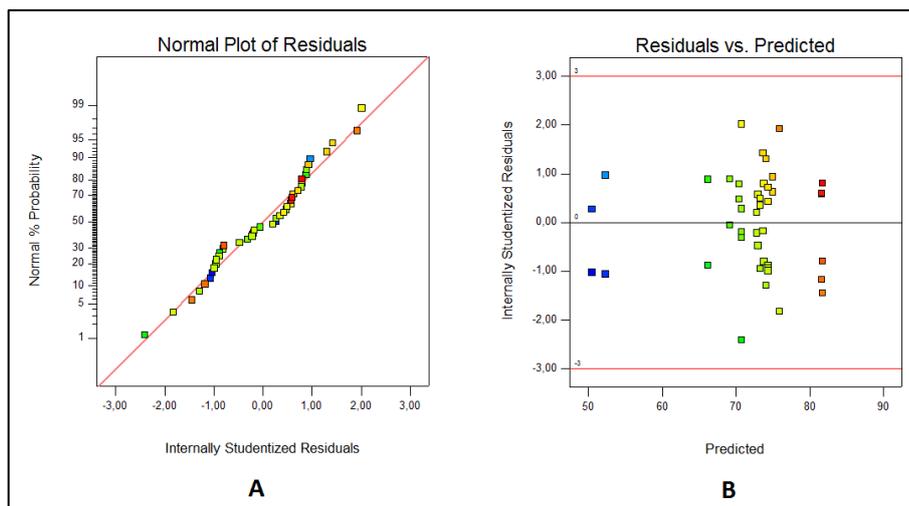


Figura 40 - Gráficos dos resíduos normalizados e de resíduos *versus* valores previstos para o modelo gerado para o cobalto

Através da Figura 41, pode-se inferir que a ordem de execução dos experimentos foi aleatória e que não houve influência de agentes externos.

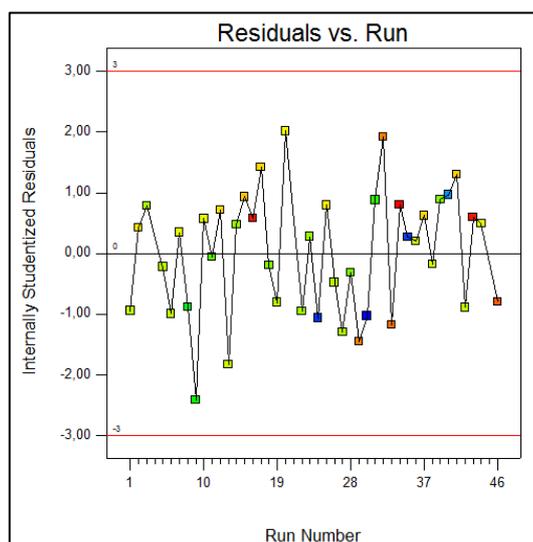


Figura 41 - Gráfico de resíduos e *versus* ordem de corrida para o modelo gerado para o cobalto

A relação do valor previsto pelo modelo e o valor observado no experimento forma uma reta, mostrando bom ajuste, como pode ser visualizado na Figura 42.

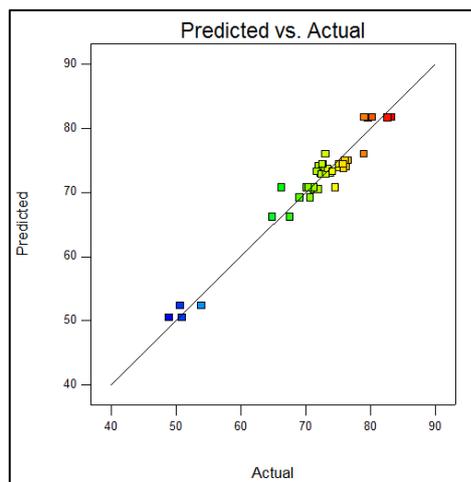


Figura 42 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o cobalto *versus* os valores encontrados experimentalmente

A equação final do modelo do cobalto com coeficientes em termos codificados está apresentada a seguir, na Equação 14.

Equação 14

Recuperação de Co

$$= 72,65 + 5,84 A - 1,98 B + 1,82 C + 1,41 BC - 2,38 A^2 + 1,54 ABC + 3,60 A^2B + 3,84 A^2C - 1,74 A^2BC - 2,97AB^2C \pm 0,83$$

A seguir serão analisadas as influências. A interação significativa entre as variáveis volume e temperatura pode ser demonstrada, por exemplo, pela Figura 43 que mostra a mudança da influência da temperatura quando se analisa volumes de 6 (A), 9 (B) e 12 mL (C) trabalhando com ácido nítrico.

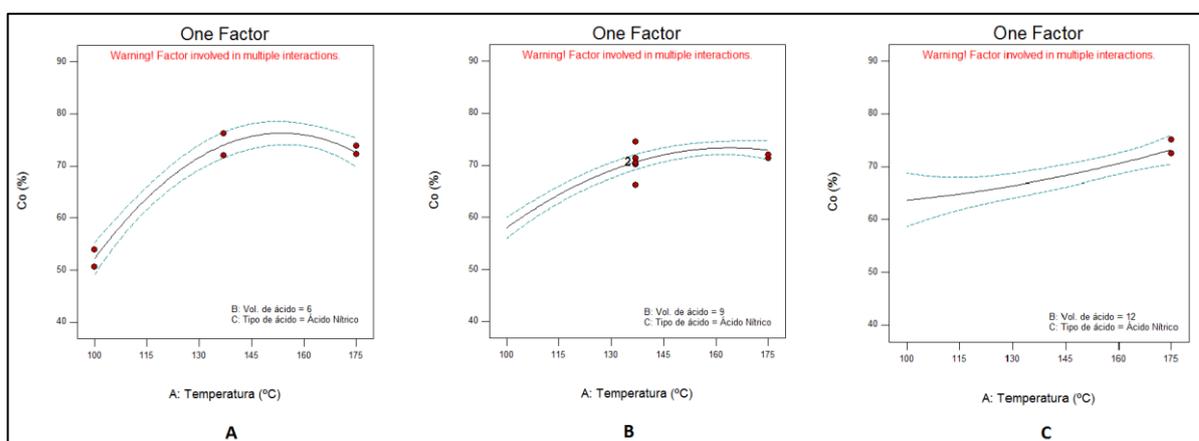


Figura 43 - Gráficos para avaliação da perturbação causada pelas variáveis temperatura e volume de ácido na faixa de estudo para o modelo gerado para o cobalto utilizando ácido nítrico

Essa influência da temperatura com o volume pode ser resumida no gráfico de interação AB, Figura 44. Analisando primeiramente o gráfico da Figura 44A, para ácido nítrico, percebe-se que, para quando se utiliza pequenos volumes (linha preta), a temperatura exerce grande influência sobre a resposta, sendo positiva até 150 °C e negativa a partir desse valor. Pequenos volumes resultam em maiores recuperações entre 135 e 170 °C aproximadamente. Já quando se trabalha com grandes volumes do ácido (linha vermelha), a influência da temperatura é menor e sempre positiva. Analisando as linhas tracejadas, é interessante observar que, nesse caso, os desvios em temperaturas mais baixas são ligeiramente maiores. Ao utilizar a combinação de ácidos (gráfico da Figura 44B), a temperatura tem maior influência quando o volume de ácido é maior (linha vermelha), sendo sempre positiva ou neutra.

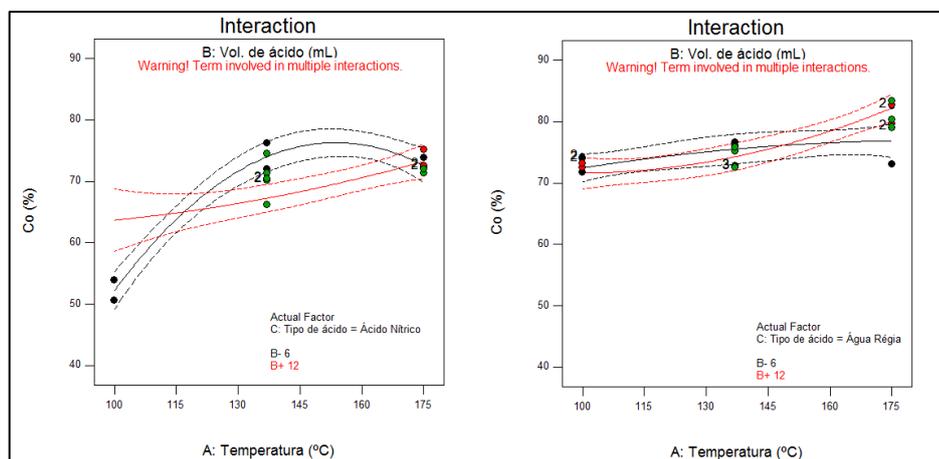


Figura 44 - Gráficos de interação da temperatura x volume para os diferentes tipos de ácidos para o modelo gerado para o cobalto

A sequência de imagens na Figura 45 mostra como a recuperação varia com o volume de ácido conforme se altera a temperatura. Ao utilizar água régia (linhas verdes), a recuperação não sofre grandes alterações com a temperatura e com o volume. Ela aumenta quando a temperatura é aumentada (segundo a sequência de gráficos), mas o volume não tem muita influência em nenhum dos gráficos. Contudo, para o ácido nítrico (linhas vermelhas), essa influência é significativa. Em 100 °C (gráfico da Figura 45A), o volume tem grande influência positiva sobre a resposta até a temperatura de 115 °C (gráfico da Figura 45B), quando a alteração do volume não altera a resposta. A partir dessa temperatura (gráfico da Figura 45C), o volume passa a ter influência negativa, até que, em aproximadamente 172 °C (gráfico da Figura 45D), volta a ser praticamente neutra.

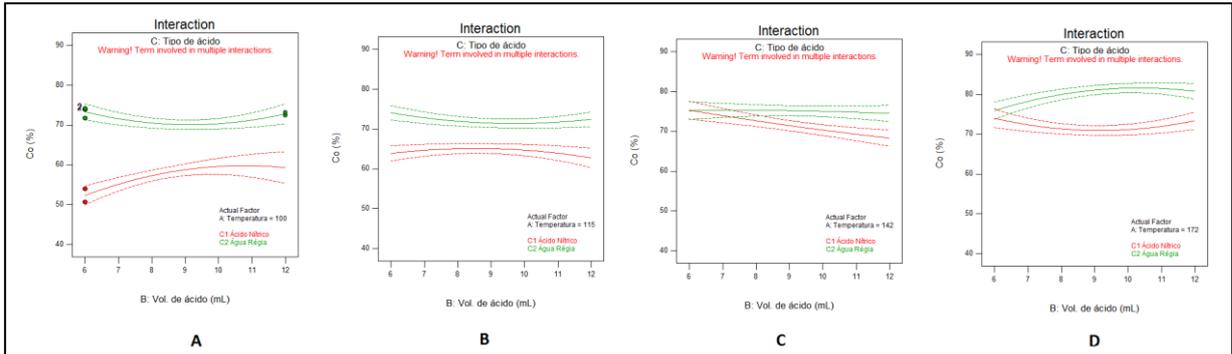


Figura 45 - Gráficos de interação volume *versus* tipo de ácido em diferentes temperaturas para o modelo gerado para o cobalto

As superfícies em três dimensões para os dois ácidos estão apresentadas na Figura 46. Utilizando ácido nítrico (gráfico da Figura 46A), percebe-se uma curva com bastante diferença na resposta de acordo com a condição utilizada na abertura. Temperaturas muito baixas e pouco volume de ácido acarretam em uma baixa recuperação de cobalto. Acima de 150 °C, a recuperação não se altera significativamente, o que permite concluir que essa temperatura seria a ideal para esse ácido, visto que não há incremento na resposta que justifique o maior gasto de energia e maior periculosidade. Para temperaturas altas, a quantidade de ácido não tem grande influência. Já para a decomposição com água régia (gráfico da Figura 46B), a resposta é superior se comparado com o uso de ácido nítrico puro. Pela análise do gráfico vê-se claramente que a maior recuperação se dá no experimento conduzido a 175 °C com 12 mL de ácido. Contudo, talvez não justifique o uso desse volume para uma pequena diferença na recuperação. Isso será avaliado quando o modelo para todos os elementos for analisado.

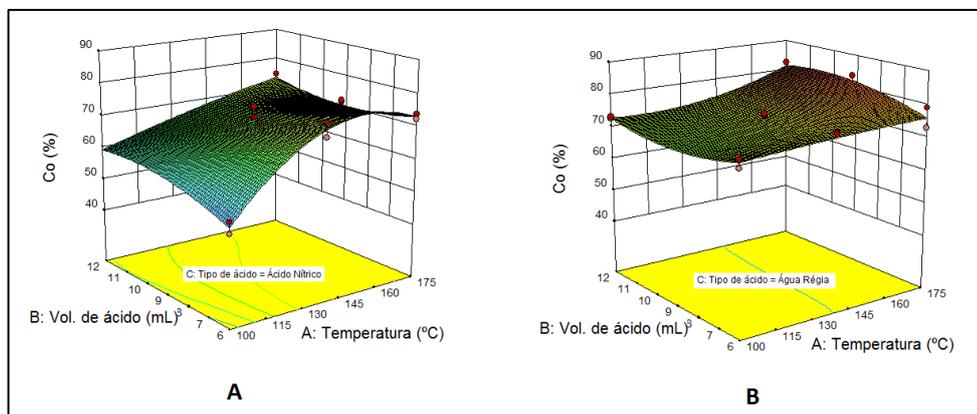


Figura 46 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o cobalto nos diferentes ácidos

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.4 – Análise dos resultados do Cromo

Os resultados obtidos para o cromo em todos os experimentos estão apresentados na Tabela 14 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert*® para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 20%.

Tabela 14 - Recuperações obtidas para o cromo nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	52,79%	55,35%	54,07%	1,81%	3,34%
175	6		106,66%	105,32%	105,99%	0,95%	0,89%
100	12		44,56%	41,79%	43,18%	1,96%	4,54%
175	12		102,62%	101,02%	101,82%	1,13%	1,11%
85	9		46,35%	44,04%	45,19%	1,64%	3,62%
175	9		99,73%	97,36%	98,54%	1,67%	1,70%
137	6		83,01%	85,73%	84,37%	1,92%	2,27%
137	13		80,15%	76,81%	78,48%	2,36%	3,01%
137	9		79,24%	83,31%	80,36%	1,95%	2,43%
			78,72%	79,14%			
		81,40%					
100	6	Água Régia	80,45%	81,98%	81,22%	1,08%	1,33%
175	6		133,70%	137,15%	135,42%	2,44%	1,80%
100	12		76,28%	76,91%	76,59%	0,45%	0,58%
175	12		135,89%	131,35%	133,62%	3,21%	2,40%
85	9		71,43%	71,10%	71,27%	0,23%	0,33%
175	9		145,15%	151,91%	148,53%	4,78%	3,22%
137	6		117,11%	119,10%	118,11%	1,41%	1,19%
137	13		98,49%	100,14%	99,31%	1,17%	1,18%
137	9		110,00%	111,19%	108,89%	4,43%	4,07%
			110,00%	112,12%			
		101,13%					

Inicialmente o ponto 42 (da ordem standard, que pode ser visualizada na página 54) foi removido. Trata-se de uma das replicatas do ponto central de 137 °C com 9 mL de água régia. Ao comparar com os outros resultados para essas mesmas condições percebe-se uma discrepância entre os resultados (Tabela 15), o que foi visualizado nos gráficos gerados pelo *software*. O valor foi tachado na Tabela 14 para que fosse melhor visualizado.

Tabela 15 - Recuperações de cromo no ponto central utilizando água régia nos experimentos iniciais

% Cr	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 3	Resultado 4	Resultado 5
	110,00%	101,13%	112,12%	111,19%	110,00%

Todos os modelos apresentados pelo programa resultavam com *lack of fit* significativo, o que pode ser visto na Figura 47 analisando os *p-values* menores que 0,05. Portanto, optou-se por considerar todos os termos “não *aliased*” e fazer a análise de cada parâmetro, removendo um a um. Os termos cúbicos apresentam *p-value* muito baixos e a sua retirada resultava em um *lack of fit* significativo. Diante disso, a hierarquia não foi mantida e os termos B², ABC, A²C, e B²C foram removidos.

Summary (detailed tables shown below)				
Source	Model p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared
<u>Design Model</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0.9791</u>	<u>0.9703</u>
Linear	< 0.0001	< 0.0001	0,9677	0,9636
2FI	0,0673	< 0.0001	0,9711	0,9639
<u>Quadratic</u>	<u>0.0359</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0.9747</u>	<u>0.9677</u>
Cubic	0,0048	< 0.0001	0,9833	0,9726

Figura 47 - Sumário dos valores dos testes estatísticos para os modelos possíveis propostos inicialmente pelo programa Design-Expert® para o cromo

A Figura 48 apresenta a análise de variância e os coeficientes de determinação para o modelo proposto. Observa-se que todos os parâmetros do modelo são bastante significativos, bem como o modelo gerado. Os coeficientes estão todos próximos de 1 e semelhantes entre si, indicando bom ajuste do modelo aos dados experimentais. É interessante observar o alto valor de “*adeq precision*”, que indica a razão do sinal em relação ao ruído. Valores acima de 4 são usualmente considerados adequados.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	37230.09	13	2863.85	781.87	< 0.0001	significant
A-Temperatura	1174.75	1	1174.75	320.73	< 0.0001	
B-Vol. de ácido	306.18	1	306.18	83.59	< 0.0001	
C-Tipo de ácido	8001.79	1	8001.79	2184.61	< 0.0001	
AB	24.60	1	24.60	6.72	0.0146	
AC	334.16	1	334.16	91.23	< 0.0001	
BC	93.93	1	93.93	25.64	< 0.0001	
A ²	190.63	1	190.63	52.05	< 0.0001	
A ² B	49.26	1	49.26	13.45	0.0009	
AB ²	72.56	1	72.56	19.81	0.0001	
A ³	212.09	1	212.09	57.90	< 0.0001	
A ² BC	114.18	1	114.18	31.17	< 0.0001	
AB ² C	367.29	1	367.29	100.28	< 0.0001	
A ³ C	202.39	1	202.39	55.26	< 0.0001	
Residual	109.88	30	3.66			
Lack of Fit	12.36	4	3.09	0.82	0.5222	not significant
Pure Error	97.53	26	3.75			
Cor Total	37339.98	43				
Std. Dev.	1.91		R-Squared	0.9971		
Mean	94.63		Adj R-Squared	0.9958		
C.V. %	2.02		Pred R-Square	0.9935		
PRESS	242.33		Adeq Precisor	98.073		

Figura 48 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o cromo com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos

A avaliação do modelo será feita através dos gráficos gerados pelos dados experimentais. A Figura 49 apresenta o gráfico que mostra a normalidade dos resíduos, condição necessária para a hipótese adotada.

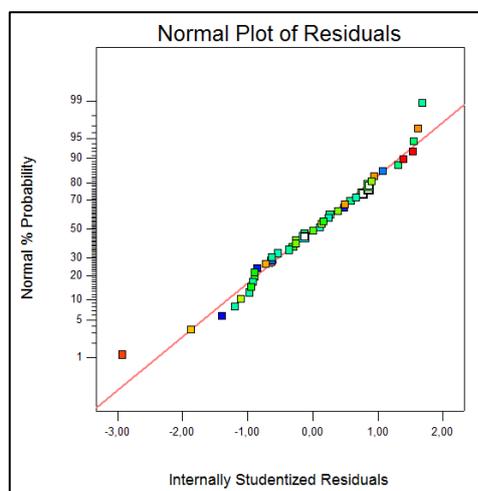


Figura 49 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o cromo

O gráfico de resíduo *versus* valor previsto apresentado na Figura 50 mostra que todos os pontos encontram-se dentro do intervalo de confiança adotado de 95%. Não se observa concentração de resultados em uma faixa de valores específica.

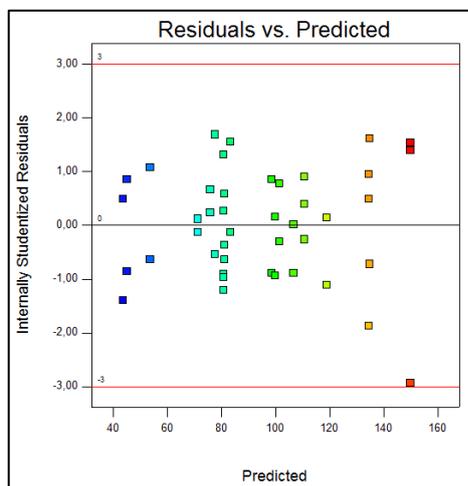


Figura 50 - Gráfico de resíduos *versus* valores previstos para o modelo gerado para o cromo

A Figura 51 exibe o gráfico de resíduos *versus* ordem de corrida. Percebe-se não haver uma tendência, o que confirma que os experimentos foram feitos em ordem aleatória e sem interferentes externos.

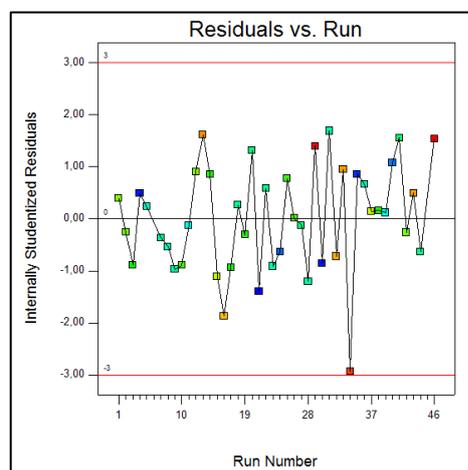


Figura 51 – Gráfico de resíduos e *versus* ordem de corrida para o modelo gerado para o cromo

Nas Figura 50 e 51 observa-se a existência de um ponto no limite de aceitação. Trata-se do ponto 32 (175 °C com 9 mL de água régia). Analisando o gráfico de DFFITS (Figura 52), percebe-se tratar-se de um *outlier*. Contudo, por falta de motivo para a remoção do mesmo, optou-se por mantê-lo no modelo, apesar de não poder ser explicado por ele.

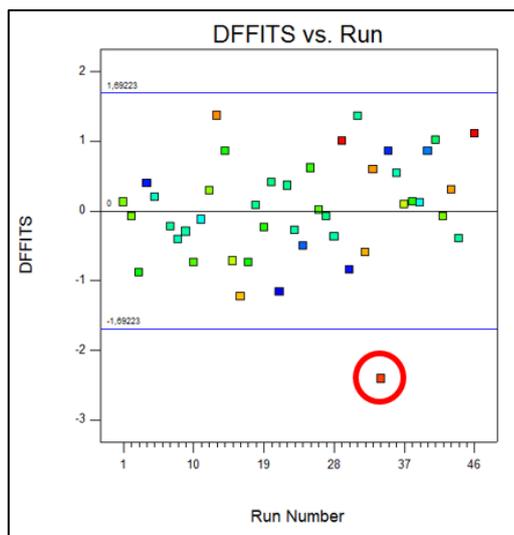


Figura 52 - Gráfico de DFFITS *versus* ordem de corrida para o modelo gerado para o cromo

O gráfico de valor previsto *versus* o real encontrado nos experimentos (Figura 53), mostra que todos os pontos estão próximos da curva. Pode-se concluir que toda a extensão da faixa estudada é bem representada pelo modelo gerado. Não foi observada uma concentração de valores de resposta, mostrando uma maior influência dos parâmetros.

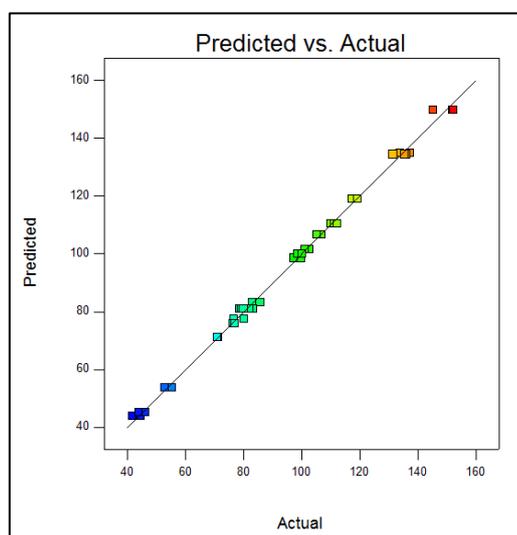


Figura 53 – Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o cromo *versus* os valores encontrados experimentalmente

A equação final do modelo para as recuperações de cromo com coeficientes em termos codificados está apresentada na Equação 15.

Equação 15

Recuperação de Cr

$$= 96,30 + 45,41 A - 5,28 B + 15,05 C - 1,18 AB + 20,01 AC - 2,91 BC - 4,83 A^2 + 2,70 A^2B - 4,83 AB^2 - 12,74 A^3 + 4,11 A^2BC - 10,33 AB^2C - 9,48 A^3C \pm 2,54$$

A seguir serão analisadas as influências dos parâmetros e suas interações.

A Figura 54 apresenta os gráficos de perturbação. A Figura 54A mostra as influências para o ácido nítrico. Percebe-se que o volume de ácido usado na abertura tem uma influência sobre a resposta muito pequena. Já a temperatura influencia positivamente a resposta, ou seja, quando se utiliza temperaturas maiores, são obtidas maiores recuperações do cromo. A Figura 54B mostra essas influências utilizando água régia. A alteração do volume altera a resposta negativamente e a temperatura tem alta influência positiva.

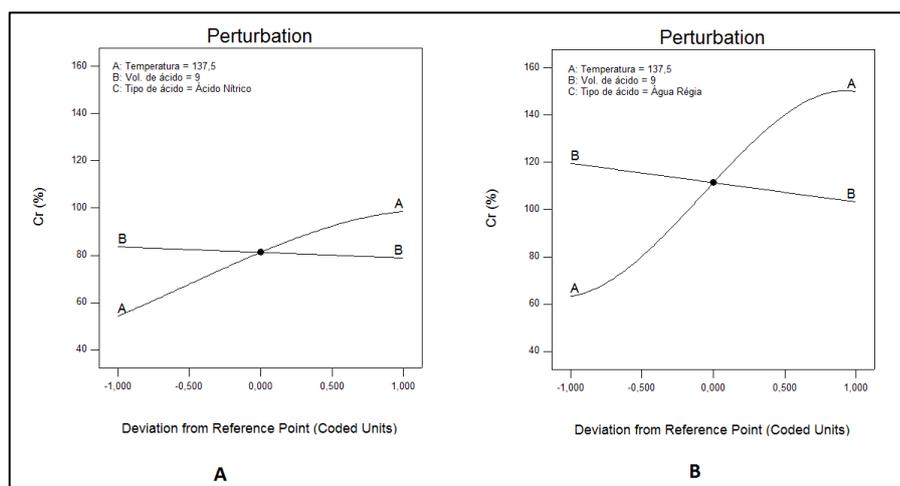


Figura 54 - Gráficos de perturbação das variáveis temperatura e tipo de ácido para o modelo gerado para o cromo, mantendo volume fixo em 9 mL

Os gráficos de interação para diferentes volumes estão exibidos na Figura 55, sendo 6 mL na A, 9 mL na B e 12 mL na C. As linhas verdes mostram os valores para água régia e a vermelha para ácido nítrico. Ao observar os três gráficos conjuntamente percebe-se que, ao utilizar água régia, a influência da temperatura aumenta quando o volume usado aumenta até 9 mL e diminui novamente quando se aumenta ainda mais a quantidade de ácido empregada. Fica evidente que a influência é sempre positiva e que são alcançadas maiores recuperações quando se usa água régia em vez de ácido nítrico. É interessante notar, principalmente através

da Figura 55A e C, que a partir de 160 °C a temperatura passa a ter influência negativa na resposta. Esse mesmo comportamento foi observado para o ferro.

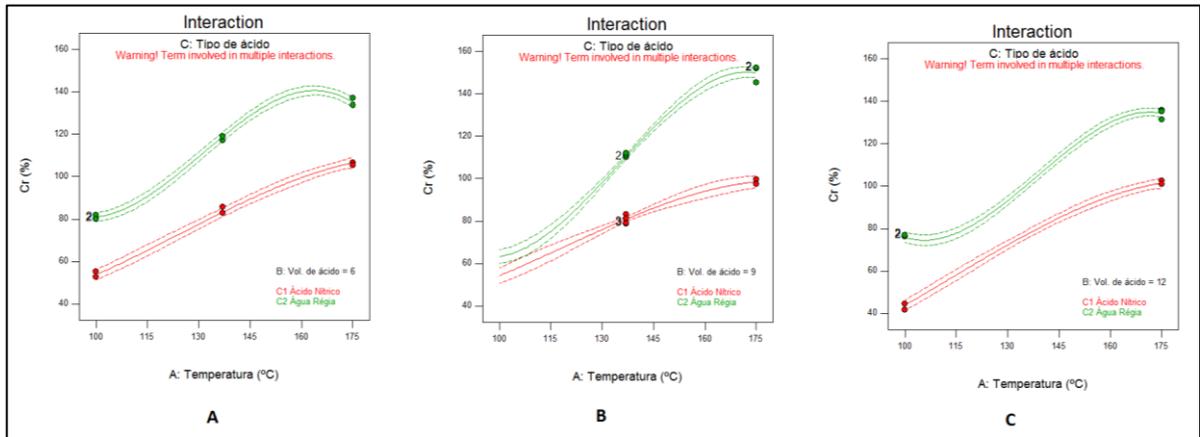


Figura 55 - Gráficos de interação da temperatura versus tipo de ácido para diferentes volumes para o modelo gerado para o cromo

A superfícies em 3D geradas são exibidas na Figura 56. A Figura 56A mostra o resultado para o ácido nítrico. Observa-se a alta influência da temperatura e a recuperação de 100% sendo atingida quando os experimentos são conduzidos a 175 °C. A Figura 56B mostra a superfície resposta quando se emprega água régia. Novamente a influência da temperatura é evidenciada. Contudo, é importante observar que em altas temperaturas, as recuperações estão acima de 100%, mostrando que o cromo foi mais atacado pelo ácido que o usualmente encontrado pelos laboratórios do certificado do padrão. Como no certificado o desvio padrão para o cromo é de 18%, uma recuperação de até 118% seria considerada boa, o que é alcançado quando se utiliza temperaturas de aproximadamente 140 °C.

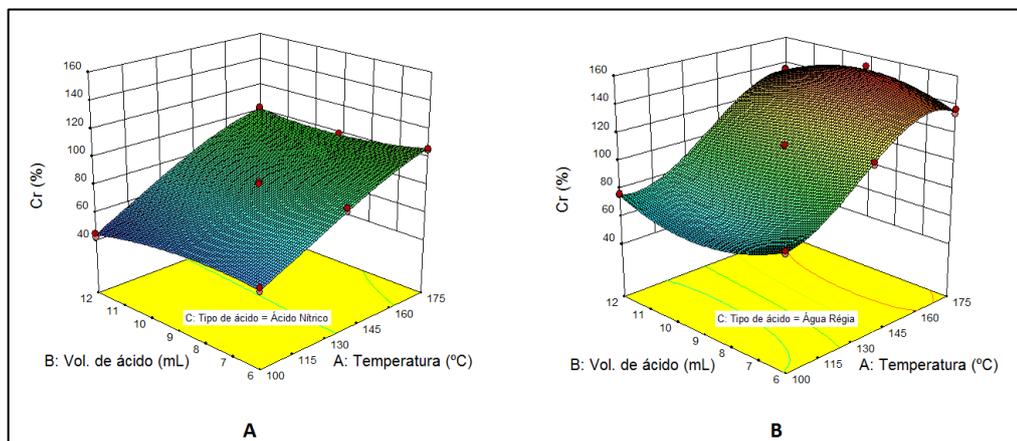


Figura 56 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o cromo nos diferentes ácidos

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.5 – Análise dos resultados do Cobre

Os resultados obtidos para o cobre em todos os experimentos estão apresentados na Tabela 16 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert*® para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 20%. Observa-se que em temperaturas mais baixas o coeficiente de variação tendeu a ser maior.

Tabela 16 - Recuperações obtidas para o cobre nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	66,94%	72,59%	69,77%	4,00%	5,73%
175	6		91,45%	94,86%	93,16%	2,41%	2,59%
100	12		58,34%	54,20%	56,27%	2,93%	5,20%
175	12		100,62%	102,69%	101,66%	1,46%	1,44%
85	9		72,90%	68,10%	70,50%	3,39%	4,81%
175	9		95,87%	94,20%	95,03%	1,18%	1,24%
137	6		94,27%	99,00%	96,63%	3,35%	3,47%
137	13		97,87%	94,28%	96,08%	2,53%	2,64%
137	9		93,75%	98,61%	95,43%	3,47%	3,63%
			98,92%	95,21%			
		90,64%					
100	6	Água Régia	96,89%	93,05%	94,97%	2,71%	2,86%
175	6		93,67%	92,41%	93,04%	0,90%	0,96%
100	12		94,95%	88,05%	91,50%	4,88%	5,33%
175	12		90,56%	93,43%	91,99%	2,03%	2,20%
85	9		91,53%	91,18%	91,36%	0,25%	0,27%
175	9		93,63%	97,61%	95,62%	2,81%	2,94%
137	6		90,36%	94,47%	92,41%	2,90%	3,14%
137	13		92,36%	90,87%	91,61%	1,05%	1,15%
137	9		95,52%	98,42%	95,28%	2,98%	3,13%
			96,89%	90,48%			
		95,07%					

Para geração do modelo foram incluídos todos os parâmetros e avaliados separadamente, sendo removidos um por um, observando a sua significância e a variação dos coeficientes de determinação. No final, foram removidos os seguintes parâmetros (além dos “*aliased*”): AB^2C , A^2BC , AB^2 , A^2B , B^2 e BC . Observa-se na Figura 57 que todos os termos são significativos, com exceção do parâmetro C, que foi mantido pela importância de sua avaliação.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4856.88	11	441.53	62.02	< 0.0001	significant
A-Temperatura	686.53	1	686.53	96.43	< 0.0001	
B-Vol. de ácido	24.60	1	24.60	3.46	0.0720	
C-Tipo de ácido	0.22	1	0.22	0.031	0.8603	
AB	154.45	1	154.45	21.69	< 0.0001	
AC	786.81	1	786.81	110.51	< 0.0001	
A ²	669.61	1	669.61	94.05	< 0.0001	
ABC	111.99	1	111.99	15.73	0.0004	
A ² C	675.29	1	675.29	94.85	< 0.0001	
B ² C	46.56	1	46.56	6.54	0.0153	
A ³	315.07	1	315.07	44.25	< 0.0001	
A ³ C	438.13	1	438.13	61.54	< 0.0001	
Residual	234.95	33	7.12			
Lack of Fit	27.48	6	4.58	0.60	0.7309	not significant
Pure Error	207.47	27	7.68			
Cor Total	5091.82	44				

Figura 57 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o cobre com base nos parâmetros escolhidos para o modelo

Os coeficientes de determinação podem ser encontrados na Figura 58. Percebe-se que estão bem concordantes entre si e com valores acima de 0,90, o que mostra bom ajuste do modelo.

Std. Dev.	2,67	R-Squared	0,9539
Mean	90,70	Adj R-Squared	0,9385
C.V. %	2,94	Pred R-Square	0,9121
PRESS	447,37	Adeq Precisor	32,823

Figura 58 - Outros dados estatísticos para avaliação do modelo escolhido para o cobre

Através do gráfico de normalidade (Figura 59) pode-se ver que a condição de que os dados seguem uma distribuição normal pode ser adotada e o modelo é válido.

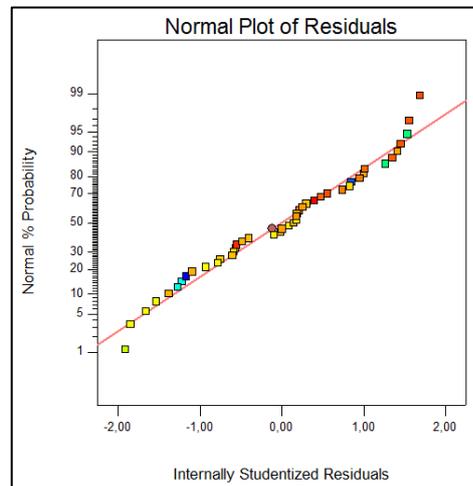


Figura 59 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o cobre

A Figura 60 apresenta os gráficos de resíduo *versus* o valor previsto e o valor previsto *versus* o real. Em ambos os gráficos fica evidenciado a concentração de respostas no intervalo de 90 a 100%, indicando que o valor desejado (100%) é obtido na maioria das condições analisadas. A Figura 60B mostra a boa concordância entre o valor previsto e o obtido experimentalmente.

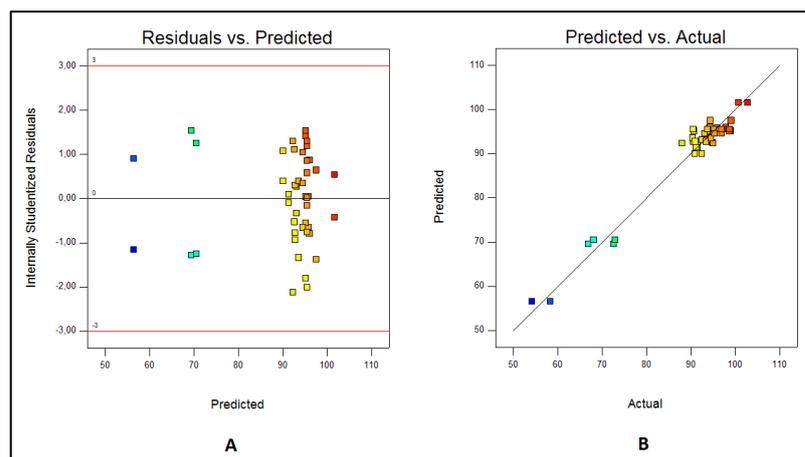


Figura 60 - Gráficos de resíduos *versus* valores previstos e dos valores previstos pelo modelo gerado para o cobre *versus* os valores encontrados experimentalmente

A equação final do modelo para as recuperações de cobre com coeficientes em termos codificados está apresentada na Equação 16.

Equação 16

Recuperação de Cu

$$= 95,16 + 19,12 A - 0,93 B - 0,14 C + 2,97 AB - 22,26 AC - 8,45 A^2 - 2,53 ABC + 8,61 A^2C - 1,89 B^2C - 10,60 A^3 + 13,66 A^3C \pm 2,12$$

A análise da influência dos fatores será feita através do gráfico de interação AC, exibido na Figura 61. A linha verde, correspondente à água régia, mostra que não há influência significativa da temperatura sobre a resposta. Já a linha vermelha, relativa ao ácido nítrico, mostra uma grande influência, sendo positiva até 160 °C e negativa em temperaturas superiores. Optou-se por mostrar somente o gráfico utilizando 9 mL de ácido, visto que em outros volumes o comportamento é semelhante, não apresentando influência significativa sobre a resposta. Percebe-se que a recuperação de cobre é maior utilizando água régia até a temperatura de 145 °C, quando a abertura com ácido nítrico passa a apresentar recuperações maiores.

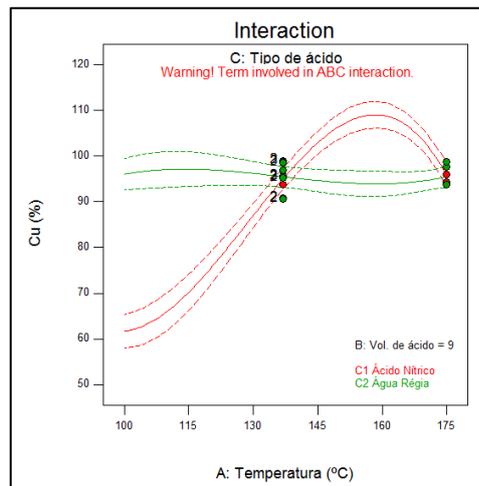


Figura 61 - Gráficos de interação da temperatura *versus* tipo de ácido para o modelo gerado para o cobre com volume fixo em 9 mL

Analisando o cubo gerado com os valores extremos (Figura 62), fica claro que as respostas utilizando água régia são semelhantes e que há uma grande diferença quando há um aumento de temperatura utilizando ácido nítrico.

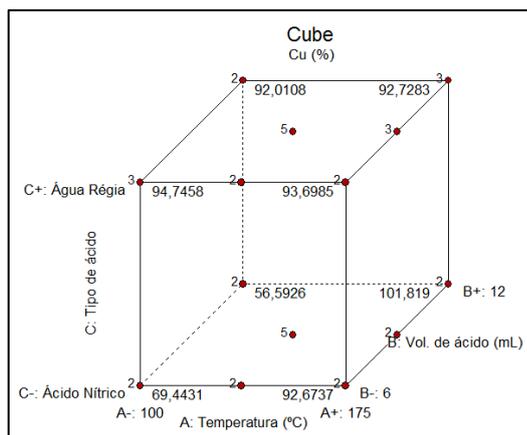


Figura 62 - Gráfico do cubo com as respostas calculadas utilizando o modelo gerado para o cobre em cada uma das condições extremas

A Figura 63 apresenta as superfícies em três dimensões geradas pelos modelos para ácido nítrico (Figura 63A) e água régia (Figura 63B). Utilizando ácido nítrico percebe-se que a maior recuperação é alcançada utilizando 160 °C e 12 mL de ácido, mas ótimas respostas são obtidas em toda a faixa que utiliza temperaturas entre 145 e 175 °C independentemente da quantidade de ácido. Já quando se utiliza água régia, a recuperação do cobre é praticamente constante em toda a faixa de temperatura e volume.

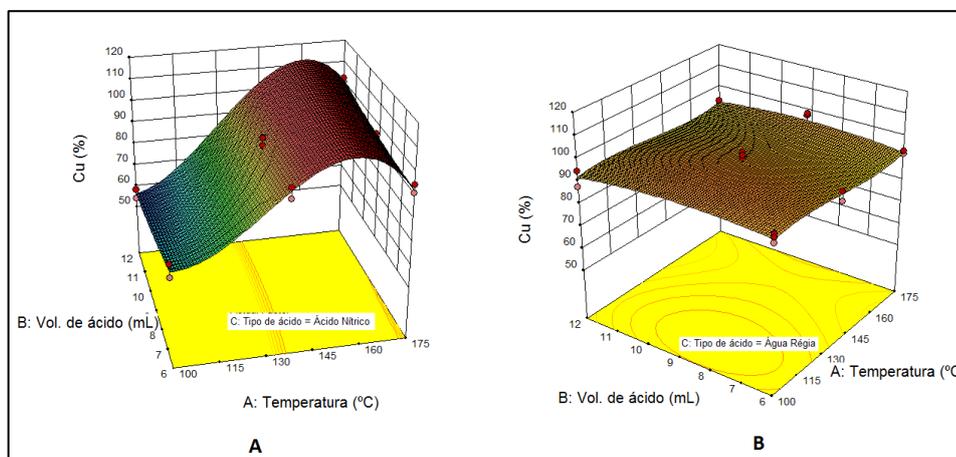


Figura 63 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o cobre nos diferentes ácidos

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.6 – Análise dos resultados do Níquel

Os resultados obtidos para o níquel em todos os experimentos encontram-se na Tabela 17 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert®* para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 20%.

Tabela 17 - Recuperações obtidas para o níquel nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	69,35%	69,78%	69,57%	0,30%	0,44%
175	6		111,71%	111,60%	111,65%	0,08%	0,07%
100	12		62,65%	52,72%	57,68%	7,02%	12,17%
175	12		116,88%	131,48%	124,18%	10,33%	8,32%
85	9		71,85%	60,06%	65,96%	8,34%	12,64%
175	9		108,23%	100,60%	104,42%	5,39%	5,17%
137	6		98,38%	105,66%	102,02%	5,15%	5,05%
137	13		98,46%	91,37%	94,91%	5,01%	5,28%
137	9		91,23%	103,29%	97,78%	5,53%	5,66%
			103,22%	97,83%			
		93,35%					
100	6	Água Régia	91,12%	97,80%	94,46%	4,72%	5,00%
175	6		117,05%	106,95%	112,00%	7,14%	6,37%
100	12		83,50%	89,85%	86,68%	4,49%	5,18%
175	12		110,25%	119,13%	114,69%	6,28%	5,48%
85	9		87,67%	80,47%	84,07%	5,09%	6,05%
175	9		111,36%	120,85%	116,10%	6,70%	5,77%
137	6		112,20%	112,93%	112,57%	0,52%	0,46%
137	13		113,46%	103,94%	108,70%	6,73%	6,20%
137	9		112,30%	107,79%	108,15%	5,85%	5,41%
			104,84%	115,26%			
		100,54%					

Ao ser feita uma análise dos resultados da Tabela 17 percebe-se que o ponto axial de número 8 pela ordem *standard* (175 °C com 12 mL de ácido nítrico) possui um valor de resposta (131%) não compatível com o resto dos pontos, nem com a sua duplicata. A análise no programa mostrou ser um *outlier*. Optou-se por removê-lo do modelo. O valor foi tachado na Tabela 17 para que fosse melhor visualizado.

Para escolha do modelo, foram avaliados cada parâmetro separadamente, sendo removidos do modelo de acordo com a sua significância. A tabela de ANOVA para o modelo gerado encontra-se na Figura 64. O modelo apresenta *p-value* menor que 0,05, indicando tratar-se de um modelo significativo. O *lack of fit* ficou com valor de 0,7601, indicando que não é significativo, e os erros podem ser considerados como tendo uma distribuição normal. O coeficiente de determinação é superior a 0,90 e é concordante com os valores dos coeficientes ajustado e previsto.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	11695.76	6	1949.29	68.05	< 0.0001	significant
A-Temperatura	1682.07	1	1682.07	58.72	< 0.0001	
B-Vol. de ácido	69.57	1	69.57	2.43	0.1274	
C-Tipo de ácido	1718.68	1	1718.68	60.00	< 0.0001	
A ²	938.68	1	938.68	32.77	< 0.0001	
A ³	372.68	1	372.68	13.01	0.0009	
AB ² C	686.35	1	686.35	23.96	< 0.0001	
Residual	1088.53	38	28.65			
Lack of Fit	231.34	11	21.03	0.66	0.7601	not significant
Pure Error	857.19	27	31.75			
Cor Total	12784.29	44				
Std. Dev.	5.35		R-Squared	0.9149		
Mean	98.20		Adj R-Squared	0.9014		
C.V. %	5.45		Pred R-Square	0.8764		
PRESS	1580.70		Adeq Precisor	26.523		

Figura 64 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o níquel com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos

A Figura 65 mostra os gráficos de normalidade (Figura 65A) e de resíduo *versus* ordem de corrida (Figura 65B). Ambos corroboram para a adequação do modelo, visto que os resíduos podem ser considerados como tendo uma distribuição normal e estão dentro da faixa adequada para o intervalo de confiança de 95%. Pela Figura 65B também pode-se concluir que os experimentos foram feitos em ordem aleatória, visto que não há nenhuma tendência.

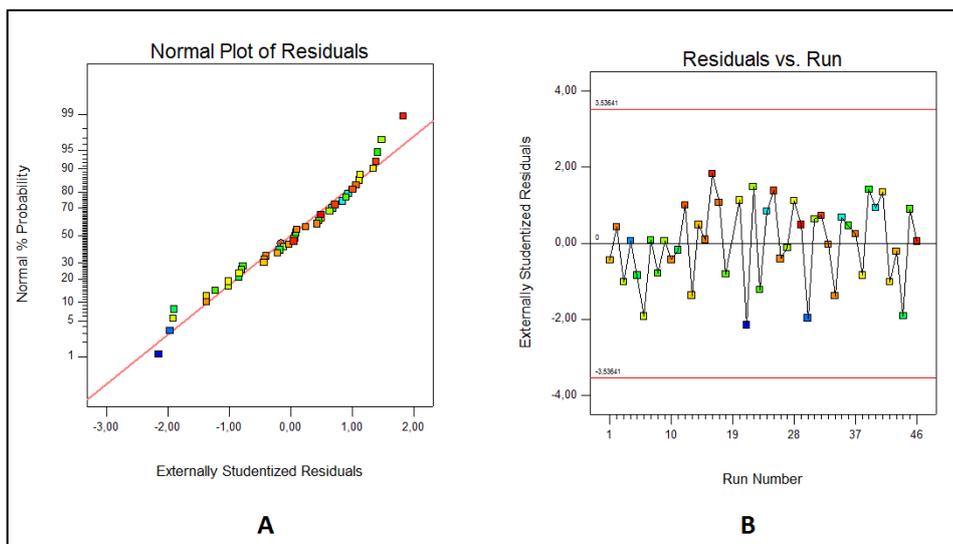


Figura 65 - Gráficos dos resíduos normalizados e de resíduos *versus* ordem de corrida para o modelo gerado para o níquel

O gráfico que apresenta a relação entre o valor previsto pelo modelo e o valor experimental encontrado é mostrado na Figura 66. As respostas estão mais concentradas na faixa entre 80 e 130% de recuperação.

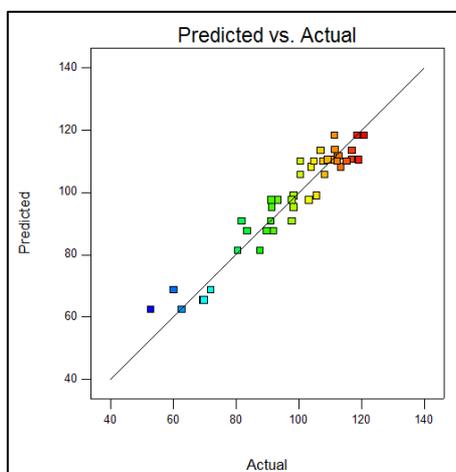


Figura 66 – Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o níquel *versus* os valores encontrados experimentalmente

A Equação 17 apresenta a equação final do modelo para as recuperações de níquel com coeficientes em termos codificados.

Equação 17

Recuperação de Ni

$$= 104,17 + 28,98 A - 1,56 B + 6,29 C - 9,90A^2 - 11,23 A^3 - 6,35AB^2C \pm 3,78$$

A seguir serão avaliadas as influências dos fatores.

Através do gráfico de interação na Figura 67A, pode ser visto que a temperatura tem influência positiva sobre a resposta até aproximadamente 160 °C, sendo um pouco mais influente no caso do ácido nítrico, visto que a curva é mais inclinada. O gráfico foi gerado considerando o ponto de 9 mL, mas o comportamento é semelhante em todos os volumes. Como pode ser visto na Figura 67B, o volume não tem grande influência sobre a recuperação de níquel para nenhum dos dois ácidos. Para uma dada condição de temperatura e volume, a resposta é sempre superior quando se utiliza água régia para o ataque ao sedimento, sendo a diferença menor quando se trabalha com temperaturas mais altas.

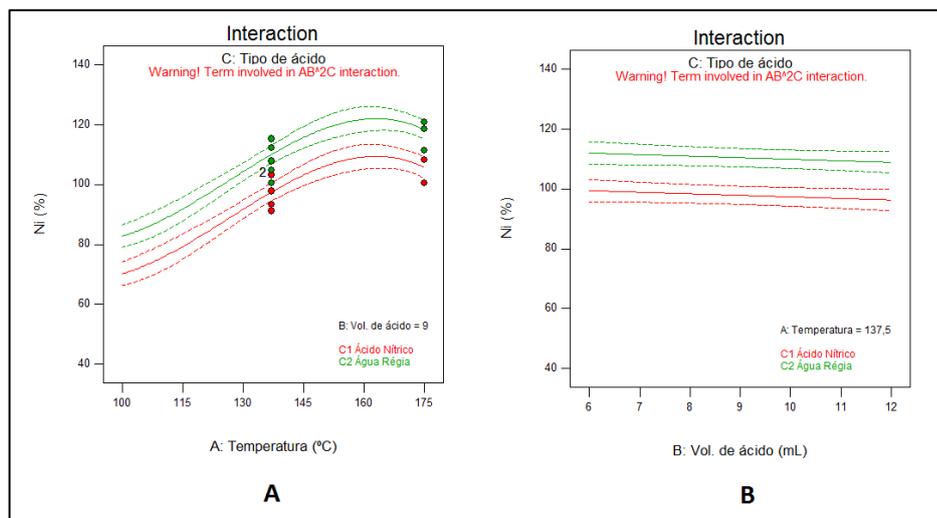


Figura 67 - Gráficos de interação da temperatura *versus* tipo de ácido para o modelo gerado para o níquel com volume fixo em 9 mL

O cubo (Figura 68) mostra claramente o exposto acima: o plano correspondente a maior temperatura possui valores de resposta bastante superiores ao plano correspondente à temperatura de 100 °C.

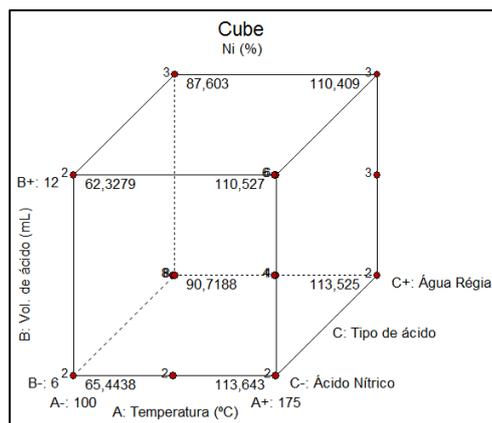


Figura 68 - Gráfico do cubo com as respostas calculadas utilizando o modelo gerado para o níquel em cada uma das condições extremas

As superfícies de resposta geradas para o ácido nítrico e água régia encontram-se na Figura 69 A e B. Percebe-se a semelhança de comportamento de ambos os ácidos. Mais uma vez é interessante observar o comportamento das curvas quando é atingida a temperatura de 160 °C, quando a abertura passa a resultar em recuperações menores.

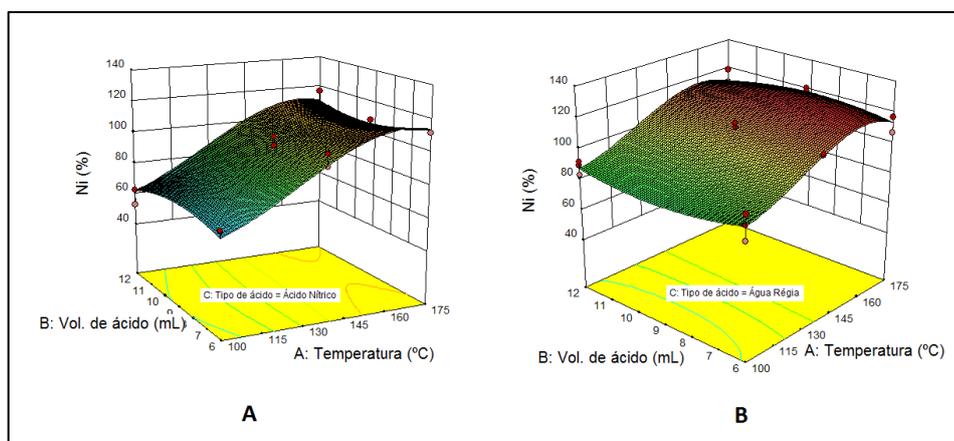


Figura 69 - Superfícies em três dimensões para o modelo gerado para o níquel nos diferentes ácidos

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.7 – Análise dos resultados do Vanádio

Os resultados obtidos para o vanádio em todos os experimentos encontram-se na Tabela 18 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de

variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert*® para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 20%. Observa-se valores muito altos para a resposta quando se utiliza água régia.

Tabela 18 - Recuperações obtidas para o vanádio nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	41,43%	43,61%	42,52%	1,54%	3,62%
175	6		88,98%	92,49%	90,73%	2,48%	2,74%
100	12		34,51%	31,41%	32,96%	2,19%	6,66%
175	12		89,06%	92,78%	90,92%	2,63%	2,89%
85	9		36,20%	35,76%	35,98%	0,31%	0,87%
175	9		86,52%	83,36%	84,94%	2,23%	2,63%
137	6		67,50%	69,33%	68,42%	1,29%	1,88%
137	13		64,38%	59,00%	61,69%	3,81%	6,17%
137	9		62,33%	65,83%	63,43%	2,05%	3,23%
			63,10%	60,80%			
		65,11%					
100	6	Água Régia	63,78%	68,02%	65,90%	3,00%	4,55%
175	6		148,38%	155,00%	151,69%	4,68%	3,09%
100	12		61,52%	55,52%	58,52%	4,25%	7,26%
175	12		152,27%	151,73%	152,00%	0,38%	0,25%
85	9		54,89%	54,99%	54,94%	0,07%	0,13%
175	9		165,10%	174,41%	169,75%	6,58%	3,88%
137	6		118,13%	124,31%	121,22%	4,37%	3,60%
137	13		91,58%	93,46%	92,52%	1,33%	1,44%
137	9		109,64%	111,88%	109,15%	7,50%	6,87%
			117,60%	97,08%			
		109,55%					

Analisando os dados da Tabela 18 e, mais especificamente, na Tabela 19 observa-se uma discrepância de um dos resultados do ponto central de água régia. Para melhor ajuste do modelo, o mesmo foi removido. O valor foi tachado na Tabela 18 para que fosse melhor visualizado.

Tabela 19 - Recuperações de vanádio no ponto central utilizando água régia nos experimentos iniciais

% V	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 3	Resultado 4	Resultado 5
	109,64%	111,88%	117,60%	97,08%	109,55%

Os modelos apresentados inicialmente pelo programa *Design-Expert*® apresentam *lack of fit* significativo. Por esse motivo optou-se por incluir todos os termos “não *aliased*” e remover um a um observando o maior *p-value* para o *lack of fit*. Não foi possível manter a hierarquia dos termos, pois a retirada de termos cúbicos acarretava em um *lack of fit* significativo. Os termos usados no modelo estão mostrados na Figura 70, onde “M” representa os parâmetros no modelo, “~” os termos “*aliased*” e os que foram removidos não tem símbolo do lado.

M	Intercept
M	A-Temperatura
M	B-Vol. de ácido
M	C-Tipo de ácido
M	AB
M	AC
M	BC
M	A ²
M	B ²
M	ABC
M	A ² B
M	A ² C
M	AB ²
M	B ² C
M	A ³
M	B ³
~	A ² B ²
M	A ² BC
M	AB ² C
~	A ³ B
M	A ³ C
~	AB ³
~	B ³ C
~	A ⁴
~	B ⁴
~	A ² B ² C
~	A ³ B ²
~	A ³ BC
~	A ² B ³
~	AB ³ C
~	A ⁴ B

Figura 70 - Lista de parâmetros a serem utilizados para geração do modelo para o vanádio

A análise de variância exibindo os valores de soma de quadrados, graus de liberdade, média quadrática, valor de F e *p-value* está mostrada na Figura 71. Pode ser visto que foi gerado um modelo significativo para o intervalo de confiança de 95% (*p-value* <0,05). Através da tabela de F de Fisher, chega-se ao valor de F de 2,064 para grau de liberdade do modelo de 14 e do resíduo de 28. De acordo com MONTGOMERY, 2013, o ideal é que o valor encontrado seja dez vezes esse valor tabelado, ou seja, 20,64. No caso, o valor de F do modelo é 544,16, indicando que a probabilidade de ser cometer o erro de tipo 1, e rejeitar a hipótese adotada quando ela é verdadeira, é menor que 5%.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	67669,00	14	4833,50	544,16	< 0.0001	significant
A-Temperatu	1825,32	1	1825,32	205,50	< 0.0001	
B-Vol. de áci	641,47	1	641,47	72,22	< 0.0001	
C-Tipo de ác	6018,26	1	6018,26	677,54	< 0.0001	
AB	65,01	1	65,01	7,32	0,0115	
AC	402,30	1	402,30	45,29	< 0.0001	
BC	136,32	1	136,32	15,35	0,0005	
A ²	44,46	1	44,46	5,01	0,0334	
A ² B	222,63	1	222,63	25,06	< 0.0001	
AB ²	125,23	1	125,23	14,10	0,0008	
B ² C	54,76	1	54,76	6,17	0,0193	
A ³	298,10	1	298,10	33,56	< 0.0001	
A ² BC	112,82	1	112,82	12,70	0,0013	
AB ² C	247,91	1	247,91	27,91	< 0.0001	
A ³ C	95,30	1	95,30	10,73	0,0028	
Residual	248,71	28	8,88			
Lack of Fit	12,52	3	4,17	0,44	0,7253	not significant
Pure Error	236,19	25	9,45			
Cor Total	67917,71	42				

Figura 71 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o vanádio com base nos parâmetros escolhidos para o modelo

Os valores dos coeficientes de determinação, apresentados na Figura 72, estão muito próximos de 1 e com ótima correlação.

Std. Dev.	2,98	R-Squared	0,9963
Mean	87,24	Adj R-Squared	0,9945
C.V. %	3,42	Pred R-Square	0,9918
PRESS	555,14	Adeq Precisor	78,212

Figura 72 - Outros dados estatísticos para avaliação do modelo escolhido para o vanádio

A Equação 18 apresenta a equação final do modelo para as recuperações de vanádio com coeficientes em termos codificados.

Equação 18

Recuperação de V

$$= 88,23 + 57,24 A - 7,64 B + 24,50 C + 1,97 AB + 26,27 AC - 3,84 BC - 2,36 A^2 + 5,79 A^2B - 6,46 AB^2 - 2,48 B^2C - 15,30A^3 + 4,34 A^2BC - 9,43 AB^2C - 7,92 A^3C \pm 3,99$$

A fim de verificar a adequação do modelo, foi verificada a normalidade (Figura 73A) e a relação de valor encontrado no experimento e o previsto pelo modelo (Figura 73B). No gráfico da Figura 73A, os pontos com os valores dos resíduos experimentais resultaram em uma reta, permitindo a conclusão que se trata de uma distribuição normal. No gráfico da Figura 73B, percebe-se boa adequação do modelo em toda a extensão dos dados.

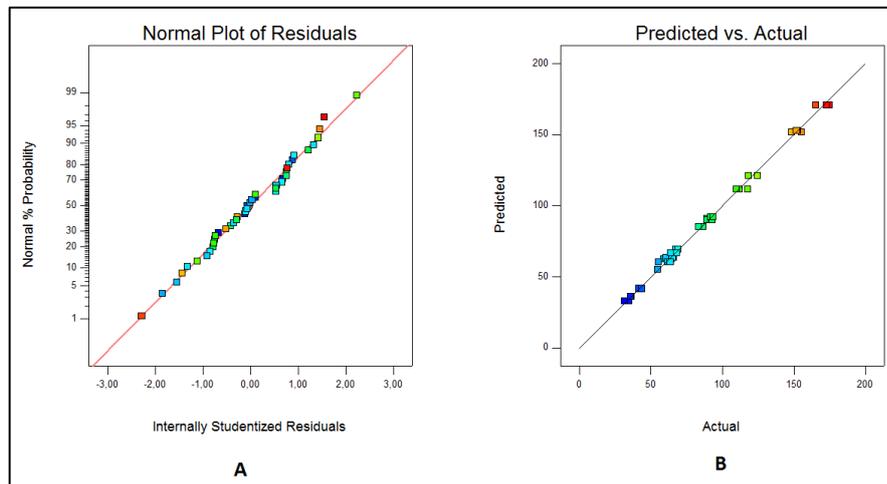


Figura 73 - Gráficos dos resíduos normalizados e dos valores previstos pelo modelo gerado para o vanádio versus os valores encontrados experimentalmente

A Figura 74 exibe gráficos com os resíduos encontrados em cada uma das condições testadas nos experimentos, para cada fator. A Figura 74A mostra a distribuição dos resíduos para cada temperatura testada. Observa-se que os resíduos, quando se utiliza temperatura de 85 °C, são menores, mas como só há dois pontos, não se pode concluir que haveria maior adequação do modelo. Nas outras temperaturas não é observada uma diferença clara. Na Figura 74B já é possível perceber que, para volumes de 9 mL, há maiores desvios. O mesmo pode ser observado para os experimentos conduzidos com água régia, que apresentam resíduos com valores maiores do que quando foi utilizado ácido nítrico. Observando toda a Figura 74, percebe-se que todos os resíduos estão dentro do limite aceitável e que não há predominância de resíduos positivos ou negativos, mostrando aleatoriedade dos dados.

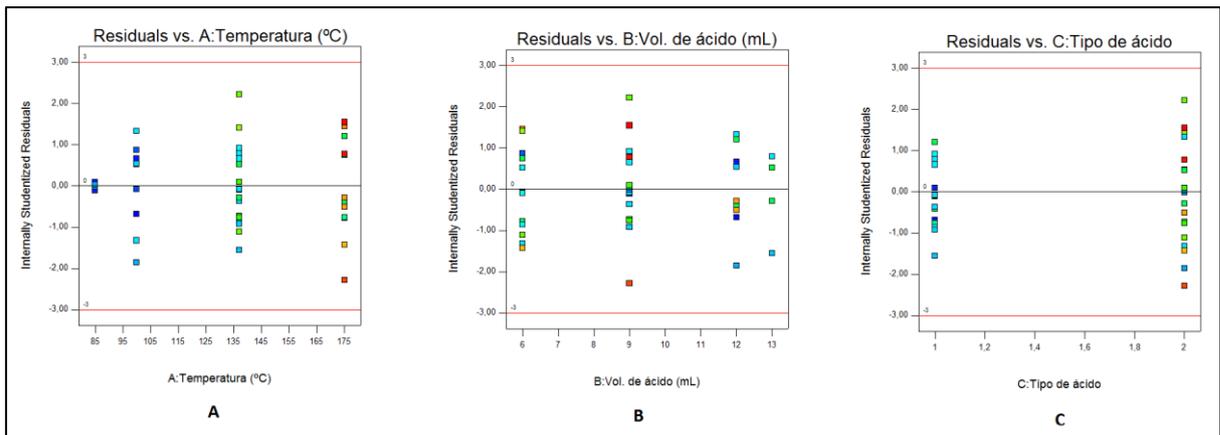


Figura 74 - Gráficos de resíduos *versus* cada um dos fatores analisados para o modelo gerado para o vanádio

As influências dos fatores podem ser visualizadas nos gráficos da Figura 75. O gráfico da Figura 75A evidencia a influência da temperatura. Para ambos os ácidos, a influência é positiva, ou seja, um aumento de temperatura acarreta em um aumento da recuperação do vanádio. Contudo, a magnitude é diferente. Enquanto a influência é grande e determinante no caso da água régia, ela é modesta no caso do ácido nítrico. No gráfico da Figura 75B é possível verificar a pouca influência que o volume apresenta sobre a resposta, sendo minimamente negativa quando se trabalha com água régia. E, por fim, será avaliada a influência do tipo de ácido. Os resultados quando foi utilizada água régia foram sempre superiores aos usando ácido nítrico, independente das outras condições.

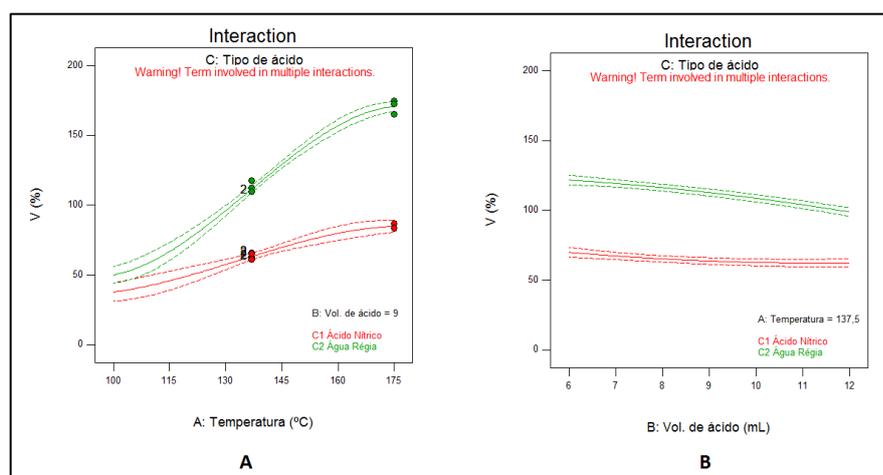


Figura 75 - Gráficos de interação da temperatura *versus* tipo de ácido e volume de ácido *versus* tipo de ácido para o modelo gerado para o vanádio

A análise das isocurvas, ou superfícies de contorno, é bastante interessante. Através da Figura 76 pode-se ver, em primeiro momento, que os valores de recuperação utilizando ácido nítrico são muito inferiores aos do outro ácido. Pelo gráfico A, percebe-se que a resposta máxima alcançada foi de 90%, em uma condição muito específica com alta temperatura. Essa resposta é facilmente alcançada quando o ataque ácido é feito com água régia, como pode ser visto no gráfico da Figura 76B. No certificado do padrão, o coeficiente de variação do vanádio é de 36%, portanto, pode-se considerar como bons resultados valores até 136%. Esse valor limita a temperatura para aproximadamente 145 °C utilizando água régia. Verifica-se que, desejando uma recuperação de 100% haveria diferentes possibilidades de condições, mas, levando em consideração somente o vanádio, o ideal seria utilizar 6 mL de água régia em 125 °C, visto que é a condição mais branda (mais segura) e com menor custo de solvente e descarte de resíduo.

É interessante observar a mudança de comportamento da curva quando as temperaturas são superiores a 160 °C.

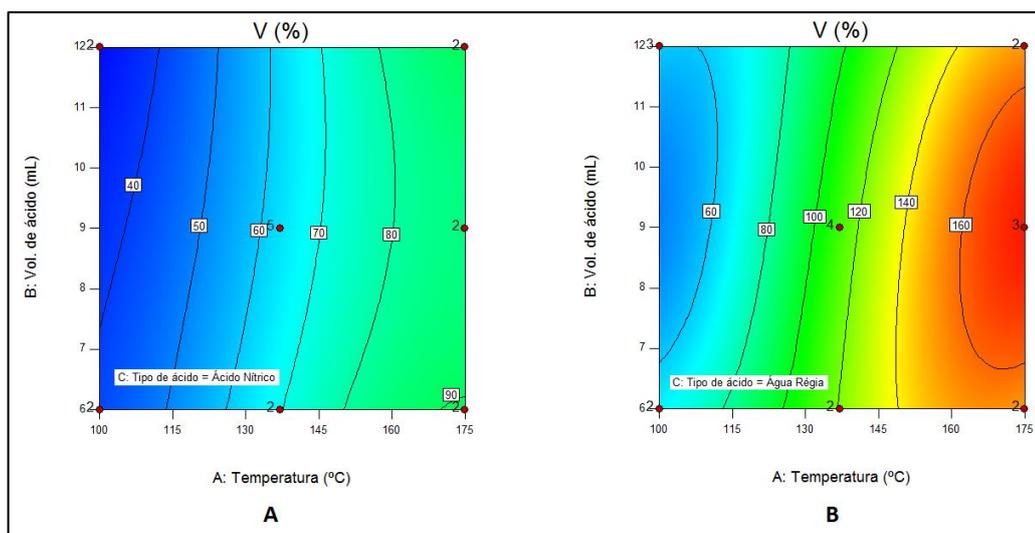


Figura 76 - Isocurvas para o modelo gerado para o vanádio em cada um dos ácidos utilizados

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado somente será proposto após a análise de todos os elementos e assumindo suas particularidades.

5.1.8 – Análise dos resultados do Zinco

Os resultados obtidos para o zinco em todos os experimentos estão apresentados na Tabela 20 com os valores das duplicatas, média, seus desvios padrão e o coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo). Os valores dos resultados foram inseridos no programa *Design-Expert®* para análise. Pode-se observar na tabela que os desvios padrão relativos estão todos abaixo do valor limite de 20%.

Tabela 20 - Recuperações obtidas para o zinco nos experimentos iniciais e seus valores de desvios

Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	CV
100	6	Ácido Nítrico	72,32%	76,72%	74,52%	3,11%	4,18%
175	6		101,75%	99,80%	100,77%	1,37%	1,36%
100	12		62,47%	55,47%	58,97%	4,95%	8,40%
175	12		102,31%	112,45%	107,38%	7,17%	6,68%
85	9		65,82%	66,10%	65,96%	0,20%	0,30%
175	9		101,60%	96,80%	99,20%	3,39%	3,42%
137	6		86,33%	100,96%	93,64%	10,34%	11,05%
137	13		107,87%	95,46%	101,66%	8,77%	8,63%
137	9		88,35%	98,21%	93,55%	4,56%	4,87%
			91,21%	91,46%			
		98,51%					
100	6	Água Régia	94,96%	101,54%	98,25%	4,65%	4,73%
175	6		101,26%	103,31%	102,29%	1,45%	1,42%
100	12		91,16%	81,27%	86,21%	6,99%	8,11%
175	12		100,55%	102,20%	101,38%	1,16%	1,15%
85	9		92,85%	85,14%	89,00%	5,45%	6,13%
175	9		104,23%	103,34%	103,78%	0,63%	0,60%
137	6		97,97%	107,72%	102,85%	6,90%	6,71%
137	13		101,38%	92,02%	96,70%	6,62%	6,84%
137	9		98,23%	101,90%	97,17%	5,67%	5,84%
			98,65%	87,36%			
		99,74%					

Observando a tabela Tabela 20, percebe-se que um dos valores do ponto central de água régia ficou discrepante dos demais, o que foi evidenciado na Tabela 21. Esse ponto foi removido a fim de melhorar o modelo. O ponto 15 (137 °C com 13 mL de ácido nítrico) também foi removido do modelo. A amostra controle de Zn não passou quando foi feita a

leitura dessa amostra no ICP-OES e não foi possível a sua repetição. Os valores foram tachados na Tabela 20 para que fossem melhor visualizados.

Tabela 21 - Recuperações de zinco no ponto central utilizando água régia nos experimentos iniciais

% Zn	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado
	1	2	3	4	5
	98,23%	101,90%	98,65%	87,36%	99,74%

Somente os termos significativos foram mantidos no modelo. São eles: A, B, C e as interações AB, AC, A², A²C, A³ e AB²C, resultando em um *lack of fit* não significativo. A análise de variância e os coeficientes de determinação estão apresentados na Figura 77. Trata-se de um modelo significativo para o intervalo de confiança adotado, com *p-value* menor que 0,05. Os coeficientes de determinação têm uma correspondência aceitável.

ANOVA for Response Surface Reduced Quartic model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	6240,00	9	693,33	37,31	< 0,0001 significant
A-Temperatu	550,99	1	550,99	29,65	< 0,0001
B-Vol. de áci	120,85	1	120,85	6,50	0,0159
C-Tipo de éc	164,23	1	164,23	8,84	0,0057
AB	298,23	1	298,23	16,05	0,0004
AC	76,84	1	76,84	4,14	0,0506
A ²	304,42	1	304,42	16,38	0,0003
A ² C	78,38	1	78,38	4,22	0,0485
A ³	101,96	1	101,96	5,49	0,0258
AB ² C	100,01	1	100,01	5,38	0,0271
Residual	576,02	31	18,58		
Lack of Fit	77,98	8	9,75	0,45	0,8779 not significant
Pure Error	498,04	23	21,65		
Cor Total	6816,02	40			
Std. Dev.	4,31		R-Squared	0,9155	
Mean	93,36		Adj R-Squared	0,8910	
C.V. %	4,62		Pred R-Square	0,8525	
PRESS	1005,10		Adeq Precisiór	21,243	

Figura 77 - Tabela de ANOVA gerada pelo programa Design-Expert® para o zinco com base nos parâmetros escolhidos para o modelo e outros dados estatísticos

O gráfico de normalidade mostrado na Figura 78 permite concluir que os resíduos seguem uma distribuição normal e, portanto, são aleatórios.

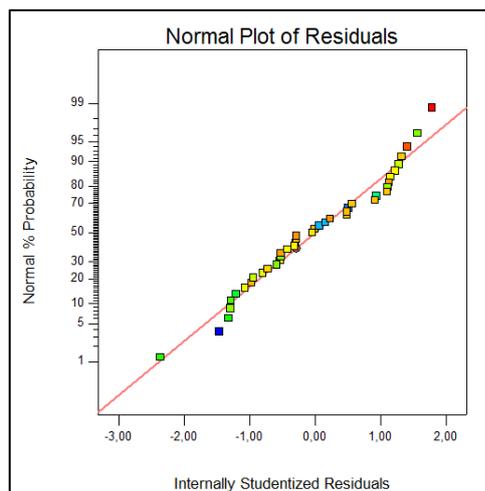


Figura 78 - Gráfico dos resíduos normalizados para o modelo gerado para o zinco

A Figura 79 contém os gráficos de resíduos *versus* cada um dos fatores. Observando os três, percebe-se que os resíduos não têm uma tendência positiva ou negativa, estão aleatoriamente distribuídos. Na Figura 79 A e B, que mostram os resíduos para cada uma das temperaturas e volumes respectivamente, não há uma diferença clara entre os valores. O mesmo não acontece no gráfico da Figura 79C, onde se vê que os erros são maiores quando é utilizado o ácido nítrico.

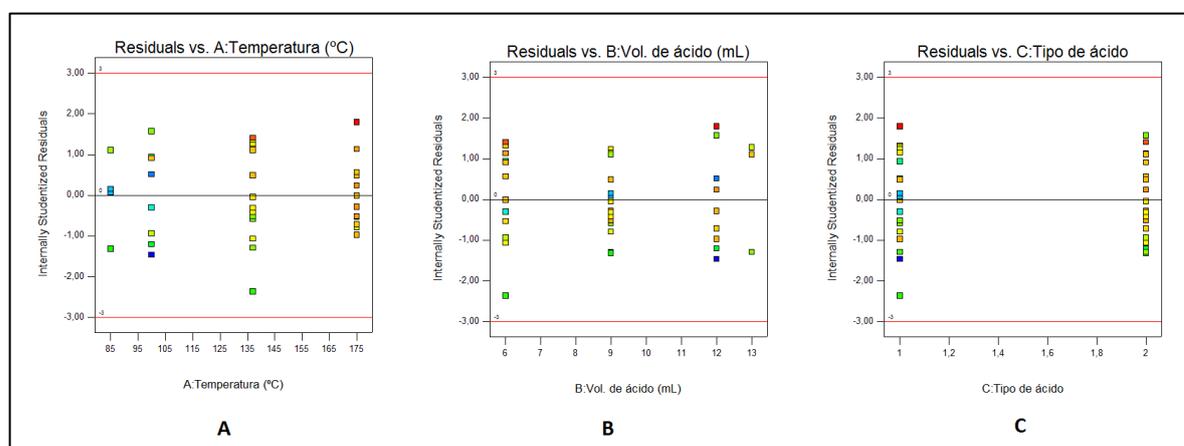


Figura 79 - Gráficos de resíduos *versus* cada um dos fatores analisados para o modelo gerado para o zinco

É sempre interessante observar o gráfico do valor experimental *versus* o valor gerado pelo modelo. Ele é mostrado na Figura 80, onde pode ser visto a formação de uma reta, indicando bom ajuste do modelo aos dados. Os dados estão um pouco mais concentrados nos valores maiores de recuperação.

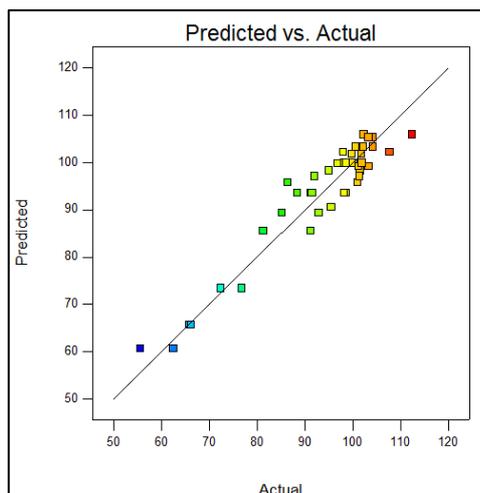


Figura 80 - Gráfico dos valores previstos pelo modelo gerado para o zinco versus os valores encontrados experimentalmente

A equação final do modelo para as recuperações de zinco com coeficientes em termos codificados está apresentada na Equação 19.

Equação 19

Recuperação de Zn

$$= 96,99 + 17,73 A - 2,15 B + 3,14 C + 4,21 AB - 2,82 AC - 5,97 A^2 + 2,44A^2C - 6,20A^3 - 4,06AB^2C \pm 3,26$$

O gráfico de interação AC (Figura 81A) demonstra as influências da temperatura e do tipo de ácido. A temperatura tem sempre influência positiva, sendo maior quando se utiliza ácido nítrico. O gráfico da Figura 81A foi gerado para o volume de 9 mL, mas é semelhante para os outros volumes. Esse fator não tem muita influência sobre a resposta, como visto na Figura 81 B e C, que mostram a variação da resposta quando se altera o volume do ácido nítrico e da água régia, respectivamente. Através da comparação desses dois gráficos é possível perceber que o uso de água régia gera resultados com maiores recuperações.

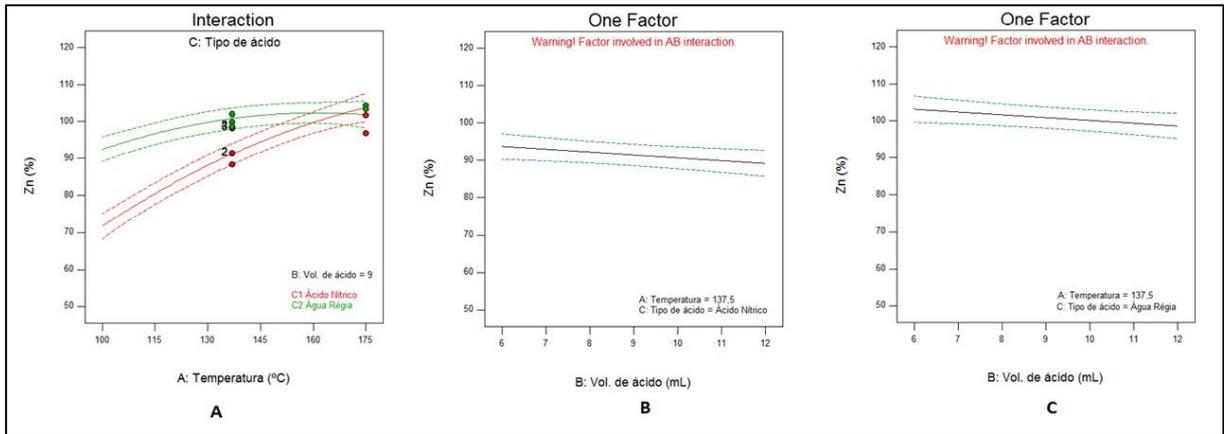


Figura 81 - Gráfico de interação da temperatura *versus* tipo de ácido mantendo o volume fixo em 9 mL e gráficos para avaliação da perturbação causada pelo volume de ácido na faixa de estudo para o modelo gerado para o zinco

As isocurvas e a superfície em três dimensões do modelo para o ácido nítrico estão mostradas abaixo, na Figura 82 A e B, respectivamente. Uma recuperação próxima de 100% é conseguida com temperaturas próximas ao 150 °C, independentemente da quantidade de ácido. Através da Figura 82B, observa-se a grande influência da temperatura sobre a resposta.

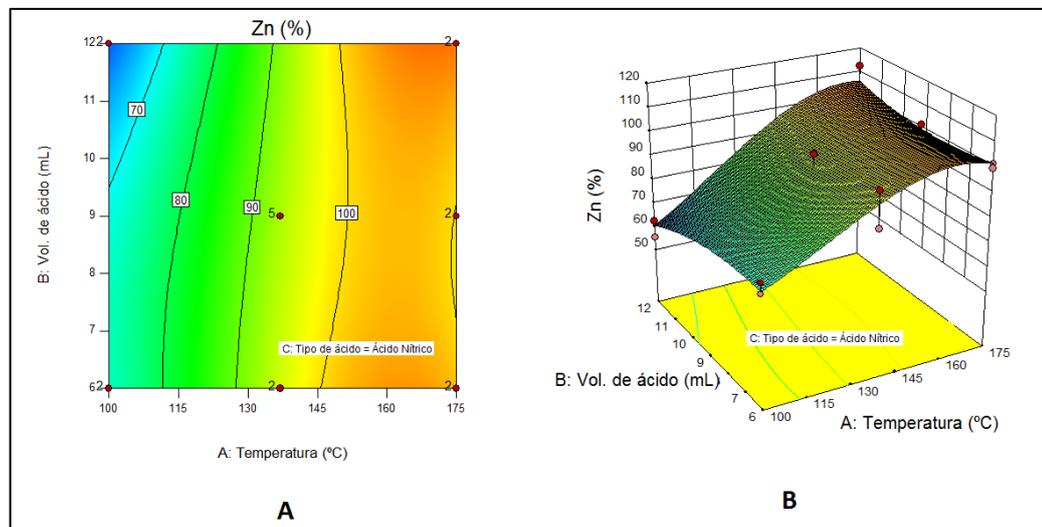


Figura 82 - Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o zinco para ácido nítrico

Os mesmos gráficos são agora mostrados para a água régia na Figura 83. Na Figura 83A, pode ser visto que uma boa recuperação é conseguida em todas as condições. Quando se utiliza temperaturas próximas a 150 °C e 6 mL da mistura ácida, se obtém recuperações de 100%. Pelo gráfico da Figura 83B, percebe-se que independente das condições utilizadas, as recuperações são sempre altas, maiores que 80%.

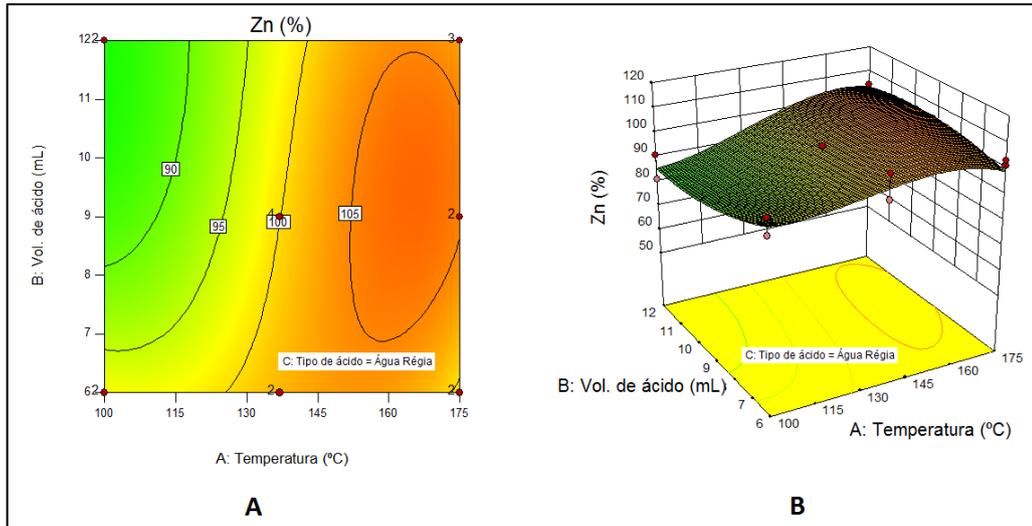


Figura 83 - Isocurvas e Superfície em três dimensões para o modelo gerado para o zinco para água régia

Como o objetivo é otimizar o método avaliando as oito respostas, o método otimizado será proposto a seguir, visto que foram gerados modelos para todos os elementos.

5.1.9 – Otimização do método de abertura

O método foi otimizado utilizando o programa *Design-Expert*®, utilizando as faixas de respostas consideradas adequadas, apresentadas na Tabela 9 (página 60). No entanto, não foi possível utilizar esse critério para o cobalto. A concentração máxima alcançada para este elemento foi inferior ao limite mínimo da faixa, portanto optou-se por se fazer duas análises: uma sem considerar o cobalto e outra maximizando o seu retorno.

Quando é feita a otimização utilizando o programa *Design-Expert*® não considerando os resultados do cobalto, são geradas 98 combinações de condições dos parâmetros que atenderiam aos critérios estabelecidos, sendo todos utilizando água régia como ácido (tabela no Anexo V). A metade das respostas para cada elemento que ficaram mais próximas a 100% estão destacadas na referida tabela. As combinações que apresentaram o maior número de respostas destacadas foram selecionadas e estão apresentadas na Tabela 22. É interessante destacar que a temperatura média encontrada, bem como o volume de ácido, são mais baixos que o utilizado pelo método EPA, o que representa um ganho financeiro e ambiental.

Tabela 22 - Condições selecionadas a partir da otimização não considerando o cobalto

Temperatura (°C)	Volume (mL)
129	7,55
130	7,85
126	6,85
129	7,81
126	6,73
126	6,83

A mesma avaliação foi feita incluindo o elemento cobalto, maximizando a sua resposta. Foram geradas 25 combinações otimizadas de condições dos parâmetros. Os resultados podem ser encontrados no Anexo VI. A Tabela 23 mostra as condições selecionadas como melhores utilizando o mesmo critério acima.

Tabela 23 - Condições selecionadas a partir da otimização maximizando a resposta do cobalto

Temperatura (°C)	Volume (mL)
129	6,13
129	6,25

Foi feita uma otimização considerando o alvo de 100% para o Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, V e Zn, e maximizando a resposta do Co. Utilizando esses critérios o programa gerou somente duas respostas, apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24 - Condições selecionadas a partir da otimização utilizando alvo de 100% de recuperação

Temperatura (°C)	Volume (mL)
132	9,69
128	7,50

Avaliando os resultados encontrados em cada otimização feita, percebe-se que alguns estão muito próximos entre si, não justificando o teste com todos. Condições muito próximas foram consideradas similares. E, para comparar com as condições mais brandas testadas, achou-se interessante avaliar, também, a condição mais extrema apresentada pelo programa *Design-Expert*®, sendo 140 °C e 12 mL de água régia.

A Tabela 25 mostra as cinco condições que foram testadas experimentalmente e avaliadas para se chegar à condição ótima de abertura. Os volumes de água régia foram arredondados devido à precisão da pipeta.

Tabela 25 - Condições avaliadas que foram testadas a fim de se escolher a condição otimizada

Temperatura (°C)	Volume (mL)
126	7,00
129	6,20
130	7,80
132	9,80
140	12,00

Os experimentos com as condições da Tabela 25 foram realizados seguindo os mesmos procedimentos utilizados na etapa de otimização. Os resultados encontram-se na Tabela 26. A fim de, finalmente, escolher a condição a ser validada, os melhores resultados de cada elemento (mais próximos a 100% de recuperação) foram destacados.

Tabela 26 - Resultados dos experimentos teste para escolha da condição otimizada

	T1	T2	T3	T4	T5
Condições	126 °C e 7,00 mL	129 °C e 6,20 mL	130 °C e 7,80 mL	132 °C e 9,80 mL	140 °C e 12,00 mL
Fe	94,24%	98,73%	95,53%	99,23%	96,51%
Mn	99,12%	100,86%	102,05%	100,45%	100,58%
Co	78,85%	74,45%	79,60%	77,15%	73,22%
Cr	107,36%	104,32%	113,69%	110,00%	110,24%
Cu	106,87%	101,21%	106,21%	108,18%	104,53%
Ni	116,04%	117,32%	124,50%	123,16%	119,58%
V	95,51%	98,02%	109,95%	95,93%	100,57%
Zn	103,75%	105,08%	107,93%	112,83%	110,09%

Percebe-se, pela Tabela 26, que a condição que gerou melhores resultados para a maioria dos elementos foi o “T2”, portanto, esta será a condição a ser validada, a saber: Temperatura de 129 °C com 6,20 mL de água régia. Trata-se do menor volume de ácido avaliado, o que representa menor gasto de insumo e menor descarte no meio ambiente.

5.2 – Validação do método otimizado

O método de abertura parcial de amostra de sedimento de corrente a ser validado é o que se segue:

Pesa-se 375 ± 5 mg do padrão de referência STSD-3 previamente homogeneizado. Adiciona-se, em seguida, 1,55 mL de HNO₃ e 4,65 mL de HCl no frasco apropriado para micro-ondas dentro de uma capela, totalizando 6,20 mL de água régia. Coloca-se os vasos no rotor e o mesmo dentro da cavidade do forno de micro-ondas. O programa selecionado é: rampa de 5,5 minutos até a temperatura de 129°C, mantida por 4,5 minutos, totalizando 10 minutos de abertura. Espera-se resfriar por 20 minutos em temperatura ambiente. Após a digestão e resfriamento, a solução é filtrada utilizando membrana Millex® de 0,45 µm e transferida para um tubo de centrífuga. Avoluma-se até 30 mL com água ultrapura obtida a partir do equipamento Milli-Q®. As soluções são conservadas em geladeira e analisadas no dia seguinte. Para a análise do ferro, faz-se uma diluição de 500 vezes, para o manganês de 50 vezes e, para os demais elementos, uma diluição de 10 vezes. A Figura 84 apresenta um fluxograma da metodologia para melhor visualização.

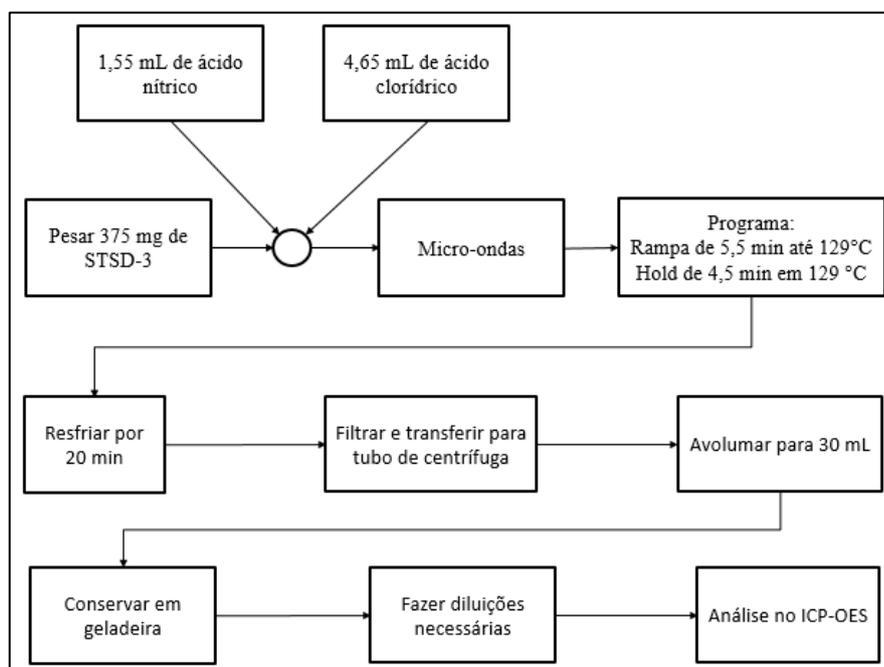


Figura 84 - Fluxograma da metodologia de abertura de amostra com as condições já otimizadas

5.2.1 – Linearidade

Conforme exposto na metodologia, as linearidades das curvas de calibração dos oito elementos foram testadas. Os resultados das três medições de cada um dos cinco pontos da curva estão mostrados nas tabelas 27 a 34, bem como os coeficientes “a” e “b” da equação “ $y = a \cdot x + b$ ” obtidos a partir da regressão linear. O coeficiente de correlação (R) também é apresentado, sendo aceito quando superior a 0,999.

Tabela 27 - Valores do teste de linearidade para o ferro

FERRO							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,010	6,77E+03	6,72E+03	6,83E+03	6,77E+03	6,78E+05	144,65	0,99987
0,050	3,39E+04	3,44E+04	3,41E+04	3,41E+04			
0,100	6,97E+04	6,91E+04	6,97E+04	6,95E+04			
0,500	3,38E+05	3,38E+05	3,35E+05	3,37E+05			
1,000	6,72E+05	6,79E+05	6,87E+05	6,79E+05			

Tabela 28 - Valores do teste de linearidade para o manganês

MANGANÊS							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,010	1,73E+04	1,72E+04	1,71E+04	1,72E+04	6,05E+06	-64,94	0,99979
0,050	8,86E+04	8,78E+04	8,86E+04	8,83E+04			
0,100	1,76E+05	1,77E+05	1,76E+05	1,76E+05			
0,500	8,58E+05	8,70E+05	8,55E+05	8,61E+05			
1,000	1,77E+06	1,74E+06	1,75E+06	1,76E+06			

Tabela 29 - Valores do teste de linearidade para o cobalto

COBALTO							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,005	9,84E+02	1,10E+03	9,27E+02	1,00E+03	2,12E+05	-11,32	0,99994
0,010	2,00E+03	2,07E+03	2,07E+03	2,04E+03			
0,050	1,06E+04	1,07E+04	1,06E+04	1,06E+04			
0,100	2,14E+04	2,15E+04	2,11E+04	2,13E+04			
0,200	4,25E+04	4,21E+04	4,24E+04	4,23E+04			

Tabela 30 - Valores do teste de linearidade para o cromo

CROMO							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,005	3,19E+03	3,25E+03	3,22E+03	3,22E+03	6,71E+05	28,88	0,99991
0,010	6,53E+03	6,41E+03	6,51E+03	6,48E+03			
0,050	3,40E+04	3,41E+04	3,37E+04	3,39E+04			
0,100	6,73E+04	6,77E+04	6,72E+04	6,74E+04			
0,200	1,33E+05	1,34E+05	1,35E+05	1,34E+05			

Tabela 31 - Valores do teste de linearidade para o cobre

COBRE							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,005	5,80E+03	5,76E+03	5,78E+03	5,78E+03	1,19E+06	-137,49	0,99997
0,010	1,15E+04	1,12E+04	1,13E+04	1,13E+04			
0,050	6,02E+04	6,06E+04	5,99E+04	6,02E+04			
0,100	1,18E+05	1,19E+05	1,19E+05	1,19E+05			
0,200	2,39E+05	2,38E+05	2,38E+05	2,39E+05			

Tabela 32 - Valores do teste de linearidade para o níquel

NÍQUEL							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,005	1,03E+03	1,19E+03	1,17E+03	1,13E+03	2,33E+05	13,16	0,99983
0,010	2,26E+03	2,38E+03	2,29E+03	2,31E+03			
0,050	1,17E+04	1,18E+04	1,15E+04	1,17E+04			
0,100	2,33E+04	2,33E+04	2,38E+04	2,35E+04			
0,200	4,64E+04	4,70E+04	4,61E+04	4,65E+04			

Tabela 33 - Valores do teste de linearidade para o vanádio

VANÁDIO							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,005	3,84E+03	3,75E+03	3,72E+03	3,77E+03	8,07E+05	-165,32	0,99997
0,010	7,79E+03	7,66E+03	7,59E+03	7,68E+03			
0,050	4,00E+04	4,02E+04	4,03E+04	4,02E+04			
0,100	8,04E+04	8,08E+04	8,15E+04	8,09E+04			
0,200	1,61E+05	1,61E+05	1,61E+05	1,61E+05			

Tabela 34 - Valores do teste de linearidade para o zinco

ZINCO							
Concentração (mg/L)	Intensidades (cps)			Média	Coeficientes		Coeficiente de correlação (R)
	1	2	3		a	b	
0,010	6,77E+03	6,72E+03	6,83E+03	6,77E+03	1,66E+05	143,75	0,99980
0,050	3,39E+04	3,44E+04	3,41E+04	3,41E+04			
0,100	6,97E+04	6,91E+04	6,97E+04	6,95E+04			
0,500	3,38E+05	3,38E+05	3,35E+05	3,37E+05			
1,000	6,72E+05	6,79E+05	6,87E+05	6,79E+05			

Percebe-se que as linearidades das curvas dos oito elementos apresentaram coeficiente de determinação dentro do critério estabelecido, a saber, acima de 0,999, podendo, portanto, serem utilizadas.

5.2.2 – Limite de quantificação

A fim de se determinar os limites de quantificação (LQ) do ICP-OES para cada elemento, foram analisadas sete soluções com concentração de 0,010 mg/L para os elementos Fe, Mn e Zn, e com concentração de 0,005 mg/L para os elementos Co, Cr, Ni e V. Os resultados encontram-se na Tabela 35. Observa-se que para todos os elementos a recuperação ficou dentro do limite estabelecido como aceitável de 90 a 110%, então esses valores podem ser considerados como sendo os limites de quantificação do ICP-OES para esses elementos.

Tabela 35 - Valores do teste do limite de quantificação do método para os oito elementos avaliados

	Valor esperado (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	Média	DP	CV (%)	Recup. (%)
Fe	0,0100	0,0088	0,0092	0,0090	0,0093	0,0092	0,0090	0,0091	0,0091	0,0002	1,92	90,7
Mn	0,0100	0,0091	0,0094	0,0092	0,0095	0,0091	0,0092	0,0095	0,0093	0,0002	1,80	92,9
Co	0,0050	0,0053	0,0046	0,0047	0,0048	0,0045	0,0046	0,0046	0,0047	0,0003	5,39	94,5
Cr	0,0050	0,0045	0,0046	0,0047	0,0049	0,0047	0,0047	0,0048	0,0047	0,0001	2,71	94,0
Cu	0,0050	0,0046	0,0048	0,0049	0,0048	0,0049	0,0049	0,0048	0,0048	0,0001	2,07	96,3
Ni	0,0050	0,0052	0,0052	0,0049	0,0052	0,0056	0,0055	0,0051	0,0053	0,0002	4,14	105,2
V	0,0050	0,0047	0,0049	0,0048	0,0047	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048	0,0001	1,61	95,6
Zn	0,0100	0,0090	0,0099	0,0098	0,0101	0,0096	0,0090	0,0091	0,0095	0,0004	4,62	94,9

Tendo encontrado os valores do LQ do equipamento, serão calculados os LQ do método de abertura proposto. Para tal, calcula-se o fator de diluição total sofrido pela amostra

até sua injeção no ICP-OES. Primeiro pesou-se 375 mg de amostra, a mesma foi diluída em 6,20 mL de ácido e avolumada para 30 mL, resultando em um fator de diluição de 80. Após a abertura, a amostra precisou ser diluída 10 vezes a fim de ser introduzida com uma concentração ácida próxima a 2%. O fator de diluição total é, portanto, 800.

A Tabela 36 mostra os valores do LQ do método para cada elemento, sendo o resultado da multiplicação do limite mostrado na Tabela 35 por 800.

Tabela 36 - Limites de quantificação do método de abertura proposto

Elemento	LQ do método (mg/kg)
Fe	8,0
Mn	8,0
Co	4,0
Cr	4,0
Cu	4,0
Ni	4,0
V	4,0
Zn	8,0

5.2.3 - Repetitividade

As recuperações encontradas para as dez replicatas da amostra de referência STSD-3, abertas sob as mesmas condições estão na Tabela 37. Percebe-se que houve uma tendência de se encontrar maiores recuperações no método do que as apresentadas no certificado, com exceção do manganês e do cobalto.

Tabela 37 - Recuperações encontradas na primeira batelada de experimentos utilizando as condições do método otimizado

	Fe	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
01	101,8%	95,8%	87,9%	114,6%	106,5%	117,5%	108,8%	100,6%
02	107,3%	96,8%	88,6%	111,8%	106,6%	118,1%	106,3%	99,1%
03	106,4%	95,1%	86,9%	110,9%	107,2%	115,6%	103,0%	100,1%
04	103,3%	98,7%	84,9%	113,3%	104,2%	113,7%	111,9%	102,4%
05	102,2%	95,8%	88,5%	109,5%	104,1%	108,3%	102,2%	98,3%
06	101,8%	96,8%	87,9%	110,9%	100,1%	107,3%	108,9%	96,4%
07	109,9%	95,1%	82,8%	117,9%	107,6%	115,0%	118,8%	103,0%
08	100,6%	96,5%	82,5%	112,0%	102,8%	109,0%	110,0%	96,0%
09	105,0%	97,1%	90,7%	116,0%	105,2%	112,0%	114,8%	102,3%
10	105,1%	98,9%	85,5%	110,1%	102,3%	106,7%	101,5%	98,2%

Para cálculo dos desvios padrão e coeficientes de variação foram utilizados os sete melhores resultados de cada elemento. Os resultados estão apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 - Valores para cálculo da repetitividade do método otimizado

	Fe	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
	101,8%	95,8%	87,9%	114,6%	106,5%	115,6%	108,8%	100,6%
	106,4%	96,8%	88,6%	111,8%	106,6%	113,7%	106,3%	99,1%
	103,3%	95,1%	86,9%	110,9%	104,2%	108,3%	103,0%	100,1%
	102,2%	95,8%	84,9%	113,3%	104,1%	107,3%	111,9%	102,4%
	101,8%	95,1%	88,5%	110,9%	102,8%	115,0%	108,9%	98,3%
	105,0%	96,5%	87,9%	112,0%	105,2%	109,0%	110,0%	102,3%
	105,1%	97,1%	85,5%	110,1%	102,3%	112,0%	114,8%	98,2%
Média	103,7%	96,0%	87,2%	111,9%	104,5%	111,6%	109,1%	100,2%
DP	1,9%	0,8%	1,5%	1,5%	1,7%	3,4%	3,8%	1,8%
CV (%)	1,79	0,81	1,69	1,38	1,62	3,00	3,47	1,76

Percebe-se que o maior coeficiente de variação foi o do vanádio, com valor de 3,47%, o que pode ser considerado muito bom, dado a grande quantidade de etapas do método. Conclui-se, portanto, que a repetitividade do método otimizado é aceitável.

SANDRONI e SMITH (2002) encontraram resultados semelhantes para a abertura realizada com água régia e HF. A média do coeficiente de variação para os três padrões testados foi, para o ferro, 3,2%, em acordo com o 1,79% encontrado no presente trabalho. Para o manganês, o encontrado no estudo de Sandroni e Smith foi de 2,2%, superior ao 0,81% encontrado. Para o cromo, a diferença foi maior: 7,2% contra 1,38%. O resultado para o cobre foi bem semelhante: 1,4% e 1,62%. O coeficiente de variação do níquel no estudo foi de 4,5% contra o 3,00% encontrado. Os resultados de vanádio e zinco foram 7,3% e 5,3%, respectivamente, ambos superiores aos 3,47% e 1,76%. Cobalto não foi avaliado no estudo citado.

MELAKU *et al.* (2005), em seu método com água régia, observaram um coeficiente de variação de 6,2% para o manganês, 2,4% para o cobalto, 4,9% para o cromo, 6,8% para o cobre, 6,4% para o níquel e 18,3% para o zinco. Todos os coeficientes de variação do presente trabalho foram menores e, conseqüentemente, melhores. MELAKU *et al.* consideraram bons os resultados menores que 5%.

CHAND e PRASAD (2013) realizaram experimentos de abertura em micro-ondas com 6 mL de água régia, condições parecidas com as desse trabalho. Foram encontrados

coeficientes de variação de 2,3% para o ferro, bem próximo ao 1,79%. Para o manganês, os resultados foram 0,7% e 0,81%, também próximos entre si. Os resultados do cobalto, cromo e cobre foram, respectivamente, 4,3%, 2,6% e 2,2%, todos acima dos encontrados no presente trabalho. Níquel e zinco tiveram coeficiente de variação de 4,7% e 1,8%, também parecidos com os obtidos no presente trabalho. Vanádio não foi analisado.

Conforme mostrado, os resultados do coeficiente de variação estão condizentes com os encontrados na literatura.

5.2.4 – Precisão Intermediária

Foi realizada abertura de outras dez replicatas do padrão STSD-3 seguindo os procedimentos do método otimizado. Os resultados encontram-se na Tabela 39. Percebe-se que os resultados dos oito elementos ficaram dentro da margem de 20% aceitável e condizentes com os valores da Tabela 37 (página 126).

Tabela 39 - Recuperações encontradas na segunda batelada de experimentos utilizando as condições do método otimizado

	Fe	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
11	101,1%	94,1%	86,4%	100,6%	92,8%	105,0%	97,3%	100,2%
12	100,2%	94,0%	92,7%	104,9%	93,4%	110,1%	98,4%	108,0%
13	101,2%	94,5%	89,6%	99,2%	94,2%	107,2%	92,2%	101,1%
14	100,1%	92,4%	85,8%	96,7%	91,5%	103,9%	97,6%	97,8%
15	101,6%	93,6%	90,4%	107,5%	93,9%	109,8%	109,5%	103,6%
16	101,9%	93,6%	90,2%	98,1%	90,3%	109,0%	101,4%	100,5%
17	100,0%	93,8%	91,2%	95,5%	92,0%	109,4%	98,5%	104,0%
18	99,8%	93,2%	89,0%	98,9%	90,7%	107,0%	100,6%	104,4%
19	100,4%	94,1%	93,0%	98,0%	93,9%	111,4%	101,1%	102,5%
20	100,3%	94,7%	91,8%	101,3%	93,8%	109,0%	103,0%	107,4%

As Tabelas 40 e 41 apresentam os resultados das duas aberturas conduzidas, com as médias, desvios padrão e precisão intermediária dos oito elementos analisados.

Tabela 40 - Valores para cálculo da precisão intermediária do ferro, manganês, cobalto e cromo

Fe		Mn		Co		Cr	
Batelada 1	Batelada 2						
101,8%	101,1%	95,8%	94,1%	87,9%	86,4%	114,6%	100,6%
107,3%	100,2%	96,8%	94,0%	88,6%	92,7%	111,8%	104,9%
106,4%	101,2%	95,1%	94,5%	86,9%	89,6%	110,9%	99,2%
103,3%	100,1%	98,7%	92,4%	84,9%	85,8%	113,3%	96,7%
102,2%	101,6%	96,3%	93,6%	88,5%	90,4%	109,5%	107,5%
101,8%	101,9%	93,7%	93,6%	87,9%	90,2%	110,9%	98,1%
109,9%	100,0%	98,1%	93,8%	82,8%	91,2%	117,9%	95,5%
100,6%	99,8%	96,5%	93,2%	82,5%	89,0%	112,0%	98,9%
105,0%	100,4%	97,1%	94,1%	90,7%	93,0%	116,0%	98,0%
105,1%	100,3%	98,9%	94,7%	85,5%	91,8%	110,1%	101,3%
Média	102,5%	Média	95,2%	Média	88,3%	Média	106,4%
DPI	2,1%	DPI	1,2%	DPI	2,5%	DPI	3,2%
Prec Inter (%)	2,09	Prec Inter (%)	1,29	Prec Inter (%)	2,87	Prec Inter (%)	3,05

Tabela 41 - Valores para cálculo da precisão intermediária do cobre, níquel, vanádio e zinco

Cu		Ni		V		Zn	
Batelada 1	Batelada 2						
106,5%	92,8%	117,5%	105,0%	117,5%	97,3%	100,6%	100,2%
106,6%	93,4%	118,1%	110,1%	118,1%	98,4%	99,1%	108,0%
107,2%	94,2%	115,6%	107,2%	115,6%	92,2%	100,1%	101,1%
104,2%	91,5%	113,7%	103,9%	113,7%	97,6%	102,4%	97,8%
104,1%	93,9%	108,3%	109,8%	108,3%	109,5%	98,3%	103,6%
100,1%	90,3%	107,3%	109,0%	107,3%	101,4%	96,4%	100,5%
107,6%	92,0%	115,0%	109,4%	115,0%	98,5%	103,0%	104,0%
102,8%	90,7%	109,0%	107,0%	109,0%	100,6%	96,0%	104,4%
105,2%	93,9%	112,0%	111,4%	112,0%	101,1%	102,3%	102,5%
102,3%	93,8%	106,7%	109,0%	106,7%	103,0%	98,2%	107,4%
Média	98,6%	Média	110,3%	Média	106,1%	Média	101,3%
DPI	2,0%	DPI	3,4%	DPI	4,4%	DPI	2,9%
Prec Inter (%)	2,03	Prec Inter (%)	3,12	Prec Inter (%)	4,11	Prec Inter (%)	2,83

Consideraram-se as precisões intermediárias de todos os elementos como satisfatórias, sendo todas menores que 5%. O maior desvio foi do elemento vanádio, o que é condizente com certificado do padrão STSD-3, que evidencia um grande desvio padrão, de 36%.

Os resultados estão semelhantes aos obtidos por ROBSON e DEVALLA, 2005. Os autores realizaram abertura total de sedimentos e encontraram precisão intermediária de 2,3%

para o manganês, 1,4% para o cromo, 3,6% para o cobre, 3,8% para o vanádio e 5,3% para o zinco.

Para o teste de igualdade entre as médias das bateladas, calculou-se o parâmetro “T”, dado pela Equação 10. Os resultados estão reunidos na Tabela 42.

Tabela 42 - Parâmetro T do teste de igualdade entre as bateladas

	T
Fe	0,93
Mn	1,33
Co	-0,93
Cr	3,30
Cu	3,63
Ni	0,72
V	2,10
Zn	-0,95

O teste de t de *student* com grau de liberdade de 18 e intervalo de confiança de 95%, considera que a hipótese pode ser aceita se T é menor que |1,734|. Logo, percebe-se que os elementos ferro, manganês, cobalto, níquel e zinco podem ser considerados como tendo médias iguais considerando esse intervalo de confiança.

5.2.5 – Exatidão

Os valores de recuperação das vinte amostras abertas, bem como as médias de cada elemento, estão apresentados nas Tabelas 43 e 44

Tabela 43 - Valores e média das recuperações dos elementos ferro, manganês, cobalto e cromo nos 20 experimentos utilizando as condições do método otimizado proposto

Elementos	Fe		Mn		Co		Cr	
Resultados (Recuperação)	101,8%	101,1%	95,8%	94,1%	87,9%	86,4%	114,6%	100,6%
	107,3%	100,2%	96,8%	94,0%	88,6%	92,7%	111,8%	104,9%
	106,4%	101,2%	95,1%	94,5%	86,9%	89,6%	110,9%	99,2%
	103,3%	100,1%	98,7%	92,4%	84,9%	85,8%	113,3%	96,7%
	102,2%	101,6%	95,8%	93,6%	88,5%	90,4%	109,5%	107,5%
	101,8%	101,9%	96,8%	93,6%	87,9%	90,2%	110,9%	98,1%
	109,9%	100,0%	95,1%	93,8%	82,8%	91,2%	117,9%	95,5%
	100,6%	99,8%	96,5%	93,2%	82,5%	89,0%	112,0%	98,9%
	105,0%	100,4%	97,1%	94,1%	90,7%	93,0%	116,0%	98,0%
	105,1%	100,3%	98,9%	94,7%	85,5%	91,8%	110,1%	101,3%
MÉDIA	102,5%		95,2%		88,3%		106,4%	

Tabela 44 - Valores e média das recuperações dos elementos cobre, níquel, vanádio e zinco nos 20 experimentos utilizando as condições do método otimizado proposto

Elementos	Cu		Ni		V		Zn	
Resultados (Recuperação)	106,5%	92,8%	117,5%	105,0%	108,8%	97,3%	100,6%	100,2%
	106,6%	93,4%	118,1%	110,1%	106,3%	98,4%	99,1%	108,0%
	107,2%	94,2%	115,6%	107,2%	103,0%	92,2%	100,1%	101,1%
	104,2%	91,5%	113,7%	103,9%	111,9%	97,6%	102,4%	97,8%
	104,1%	93,9%	108,3%	109,8%	102,2%	109,5%	98,3%	103,6%
	100,1%	90,3%	107,3%	109,0%	108,9%	101,4%	96,4%	100,5%
	107,6%	92,0%	115,0%	109,4%	118,8%	98,5%	103,0%	104,0%
	102,8%	90,7%	109,0%	107,0%	110,0%	100,6%	96,0%	104,4%
	105,2%	93,9%	112,0%	111,4%	114,8%	101,1%	102,3%	102,5%
	102,3%	93,8%	106,7%	109,0%	101,5%	103,0%	98,2%	107,4%
MÉDIA	98,6%		110,3%		104,3%		101,3%	

As médias das recuperações dos oito elementos analisados ficaram próximas a 100%, o que mostra a eficiência do método otimizado.

A literatura costuma considerar aceitáveis as recuperações entre 80 a 120%, conforme pode ser visto nos trabalhos de ZHOU *et al.* (1996), CHEN e MA (2001), MELAKU *et al.* (2005), GAUDINO *et al.* (2007), OLIVEIRA (2012), VOICA *et al.* (2012), CHAND e PRASAD (2013), dentre outros.

TAVERNIERS *et al.* (2004) estabeleceram limites de recuperação de acordo com a concentração do analito. Considerando as concentrações de cada elemento presentes no certificado do padrão STSD-3, as faixas seriam 97 a 103% para o ferro, 95 a 105% para o manganês e 80 a 110% para os demais elementos. Todas as recuperações encontradas estão dentro dessas faixas estabelecidas.

A comparação da média dos valores encontrados nos experimentos utilizando o método otimizado e os valores previstos pelo modelo para as condições utilizadas encontra-se na Tabela 45. Percebe-se uma concordância de valores muito boa para a maioria dos elementos. O único resultado que destoou um pouco foi a recuperação do cobalto, mas ainda dentro da margem de 20%. Esses resultados mostram a adequação do modelo proposto à realidade experimental. É interessante destacar o caso do manganês, em que foram necessários ajustes para que o modelo fosse gerado, mas que no final se mostrou bastante ajustado.

Tabela 45 - Comparação dos valores de recuperação para os oito elementos previstos pelo modelo e os encontrados experimentalmente

	Valores previstos pelo modelo (%)	Valores encontrados nos experimentos (%)
Fe	101,7	102,5
Mn	95,2	95,2
Co	74,6	88,3
Cr	107,0	106,4
Cu	95,1	98,6
Ni	106,2	110,3
V	105,5	104,3
Zn	100,3	102,3

5.2.6 – Seletividade

As concentrações recuperadas de cada elemento estão mostradas na Tabela 46, onde também são apresentadas as médias, os desvios padrão e coeficiente de variação e as recuperações médias.

Tabela 46 - Valores para o teste de seletividade dos oito elementos analisados utilizando o modelo otimizado proposto

	Fe	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
Fortificação (mg/L)	0,100	0,100	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,100
1	0,110	0,092	0,0097	0,0095	0,0097	0,0104	0,0092	0,109
2	0,105	0,131	0,0100	0,0100	0,0097	0,0102	0,0089	0,109
3	0,066	0,123	0,0100	0,0096	0,0094	0,0101	0,0089	0,114
4	0,086	0,110	0,0103	0,0102	0,0118	0,0109	0,0096	0,099
5	0,131	0,110	0,0091	0,0097	0,0098	0,0099	0,0100	0,112
6	0,105	0,086	0,0100	0,0108	0,0071	0,0108	0,0112	0,099
7	0,115	0,099	0,0099	0,0103	0,0097	0,0105	0,0105	0,105
8	0,113	0,091	0,0105	0,0113	0,0083	0,0110	0,0118	0,101
9	0,105	0,119	0,0104	0,0107	0,0081	0,0108	0,0110	0,122
10	0,099	0,109	0,0100	0,0110	0,0079	0,0104	0,0114	0,110
Média	0,104	0,107	0,0100	0,0103	0,0092	0,0105	0,0102	0,108
DP	0,018	0,015	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,007
CV (%)	16,9	13,7	4,0	6,0	14,6	3,6	10,7	6,7
Recuperação (%)	103,5	107,0	99,9	103,2	91,5	105,0	102,3	108,1

Percebe-se que houve, de maneira geral, uma boa recuperação, com médias próximas a 100%, mostrando que não há um grande efeito matriz. Os elementos ferro, manganês e cobre foram os que apresentaram maior desvio, podendo-se concluir que são elementos que mais são afetados pelos componentes da matriz.

Para o ESS LABORATORY (2008), a recuperação da amostra fortificada deve estar entre 75 e 125%. Valores fora desta faixa podem indicar efeito matriz. A mesma faixa é preconizada por MAGARINI (2008), que encontrou, nos seus experimentos com solos, recuperações de 110% para o manganês, 98% para o cobalto, 97% para o cromo, 99% para o cobre, 96% para o níquel e 98% para o zinco. Os valores encontrados no presente estudo estão dentro do limite preconizado.

5.3 – Comparação do método otimizado em micro-ondas com o método em sistema aberto estabelecido no LAMIN/CPRM

Os valores de recuperação média (exatidão), coeficiente de variação (repetitividade) e precisão intermediária relativos à validação da metodologia de abertura parcial em banho-maria utilizada pelo LAMIN/CPRM encontram-se na Tabela 47.

Tabela 47 - Recuperação, coeficiente de variação e precisão intermediária encontrados utilizando o método de abertura em banho-maria

	Recuperação Média (%)	CV (%)	Prec. Int. (%)
Fe	95,47	4,09	4,36
Mn	96,79	5,09	3,10
Co	89,73	2,76	4,08
Cr	76,97	3,68	2,79
Cu	75,47	7,01	4,24
Ni	88,08	3,78	2,95
V	80,98	3,94	3,27
Zn	130,20	5,26	6,08

As Tabelas 37, 39, 43 e 44 (páginas 83, 87, 89 e 90, respectivamente) referentes à validação do método otimizado proposto serão utilizadas para a comparação dos resultados apresentados na Tabela 47.

Analisando os resultados do ferro, percebe-se que ambos os métodos obtiveram boa exatidão, tendo como média 95,47% e 102,51%. A repetitividade e precisão intermediária do método em banho-maria é de 4,09% e 4,36% respectivamente, valores um pouco superiores aos encontrados para o método assistido por micro-ondas, a saber: 1,79% e 2,09% respectivamente.

As mesmas observações podem ser feitas para os resultados do manganês e cobalto. As exatidões de ambos os métodos ficaram parecidas e a repetitividade e precisão intermediária melhores no método do micro-ondas.

Os elementos cromo e cobre não tiveram boas recuperações utilizando a abertura em banho-maria, sendo inferiores a 80%, diferente do método em micro-ondas, com o qual obteve-se recuperações de 106,38% e 98,65%, respectivamente. Os coeficientes de variação ficaram maiores para o método utilizando banho-maria e as precisões intermediárias ficaram próximas se comparados os dois métodos.

Níquel e vanádio apresentaram resultados de exatidão com desvios negativos no método de banho-maria e desvios positivos no método com micro-ondas. Todos os valores ficaram na margem de 20% aceitáveis, mas os resultados do micro-ondas ficaram mais próximos a 100%, que é o ideal. As repetitividades e precisões intermediárias ficaram bem próximas nos dois métodos.

Observando a exatidão do zinco percebe-se uma diferença razoável de resultados: enquanto para o micro-ondas a recuperação média foi de 101,3%, a recuperação utilizando o banho-maria foi de 130,2%, superior à margem considerada razoável, mostrando uma possível contaminação utilizando esse método. Os resultados de desvio padrão e precisão intermediária do micro-ondas ficaram consideravelmente melhores que os do banho-maria.

De maneira geral, pode-se concluir que o método proposto de abertura assistida por micro-ondas proporciona melhores recuperações e, possivelmente por ser um método fechado, melhores resultados de repetitividade e precisão intermediária.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 - Conclusões

Inicialmente é interessante ressaltar o parâmetro que mais influencia na recuperação de amostras abertas parcialmente com água régia em micro-ondas. A temperatura apresentou-se, de forma geral, como o maior fator de influência positiva dentre os estudados. Quando a temperatura é aumentada, a recuperação de todos os elementos costuma aumentar. Esse fenômeno acontece até que seja atingida a temperatura de aproximadamente 160 °C, quando passa a ter pouca influência.

O tipo de ácido utilizado é um parâmetro que também se mostrou importante na análise. A força ácida da água régia proporcionou melhores resultados, com recuperações dos oito elementos avaliados superiores às quando se utilizou ácido nítrico puro. Com exceção do cobalto, todos os elementos alcançaram a recuperação de 100% utilizando água régia, enquanto somente cromo, cobre, níquel e zinco atingiram essa meta na abertura com ácido nítrico.

O volume de ácido apresentou pouca influência sobre a abertura, contudo, com um dado interessante: de maneira geral, quando se utilizou menores quantidades de ambos os ácidos, os resultados foram ligeiramente melhorados.

Após o estudo das influências dos parâmetros e otimização de cada elemento, chegou-se à conclusão que uma das condições otimizadas possíveis é a abertura parcial conduzida com 6,20 mL de água régia utilizando uma temperatura de 129 °C. Ao serem feitos experimentos de validação da abertura sob essas condições, foram obtidos resultados satisfatórios para repetitividade, precisão intermediária, exatidão e seletividade, evidenciando a adequação do modelo à utilização proposta.

Ao comparar as condições do método otimizado com as preconizadas pelo método EPA 3051A, fica evidente o avanço alcançado. A redução da temperatura de 175 °C para 129 °C gera menor gasto energético, maior segurança para o trabalhador e menor chance de rompimento do selo de segurança e desgaste dos frascos, diminuindo os gastos com consumíveis. A utilização de 6,20 mL de ácido, em vez de 12 mL, como proposto pelo EPA, proporciona uma redução de quase 50% de consumo dos ácidos e, conseqüentemente, de

volume de resíduo gerado. Isso colabora não só para a redução dos gastos com a abertura, mas também com o meio ambiente, que irá receber menos rejeitos. A diminuição da quantidade de ácidos utilizada também diminui a concentração dos brancos.

A comparação com o método em banho-maria utilizado pelo LAMIN/CPRM também pode ser feita. A utilização do micro-ondas é mais dispendiosa inicialmente, pois necessita de aquisição do equipamento e treinamento de pessoal, mas as vantagens do seu uso compensam com o tempo. Além de possuir uma vida útil muito superior a do banho-maria, que enferruja com facilidade, o método fechado proporciona maior segurança do trabalhador e menor contaminação das amostras. O método proposto no presente trabalho apresentou, de maneira geral, melhores resultados em termos de exatidão, repetitividade e precisão intermediária, e trata-se de uma redução de tempo grande, passando de 2 horas para 30 minutos (considerando o tempo de resfriamento), reduzindo gastos com mão de obra e manutenção predial, além de possibilidade de liberação de mais resultados por dia.

Pode-se concluir que o método sugerido apresenta diversas vantagens em relação aos utilizados rotineiramente e que proporciona bons resultados para os oito elementos avaliados, podendo ser utilizados para o fim proposto.

6.1 - Sugestões

A realização de abertura de sedimentos utilizando o método proposto em outros laboratórios é interessante para verificação da sua reprodutividade.

A condução dos experimentos com outros padrões de sedimentos é indicada a fim de se verificar a sua adequação a diferentes concentrações dos elementos.

A avaliação dos outros elementos presentes no certificado é importante, mas precisam ser analisados em outro equipamento com menor LQ, como o ICP-MS.

A comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os de uma abertura total (utilizando ácido fluorídrico) pode ser interessante para verificar a possibilidade do uso do método proposto em situações que, a princípio, exijam abertura total, como em projetos de rochagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLMALEKI, Mehdi et al. Catchment basin analysis of stream sediment geochemical data: Incorporation of slope effect. **Journal Of Geochemical Exploration**, v. 140, p.96-103, maio de 2014.

ARAÚJO, N. M. L. ; KORN, M. G. A. ; FERREIRA, S. L. C. . Avaliação do efeito de ácidos minerais e interferentes na determinação de platina empregando um ICP OES com configuração axial. 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 - Requisitos Gerais para competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração. Outubro, 2005.

ALBANO, F.M; RAYA-RODRIGUEZ, M.T. Validação e Garantias da Qualidade de Ensaios Laboratoriais. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2015. 130 p.

ALS MINERALS. **Geochemical soil and sediment sampling/Analysis considerations**, 2012. Disponível em <<http://www.alsglobal.com/~media/Files/Divisions/Minerals/Geochemistry/Geochemistry%20Resources/Technical%20Note%20Items/Geochemical%20Soil%20and%20Sediment%20Sampling%20Technical%20Note%202012.pdf>>. Acesso em 20 de abril de 2015.

ALVES, Cristina Maria Rodrigues Ferreira. **Especiação de metais pesados em sedimentos**: Aplicação à bacia hidrográfica do Rio Ave. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Universidade do Porto, Porto, 2002.

ANDRIOTTI, José Leonardo Silva; TONIOLO, João Angelo; GONÇALVES, Marcus Begossi. **Prospecção geoquímica por sedimentos de corrente na Bacia do Itajaí, SC**. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. Gramado, 2011.

ANTON PAAR. **Application Note – EPA 3015A, 3051A and 3052**. Disponível em <http://mep.net.au/airwatersoil/AWS05/AWS05_B83IA15_B_EPA_3015A_3051A_3052.pdf>. Acesso em 29 de julho de 2015.

ANTON PAAR. **Reference Manual Multiwave 3000**. Austria, 2009

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Scapino; BRUNS, Edward Roy. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: da Unicamp, 2001. 412 p.

BARTELLI, Gustavo. **Estudo do transporte de sedimentos em suspensão na bacia hidrográfica do Arroio Garapiá - Maquiné - RS**. 63 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Centro Universitário Univates, Lajeado, 2012.

BERGHOF PRODUTCS + INSTRUMENTS GmbH. **Theory of sample preparation using acid digestion, pressure digestion and microwave digestion (microwave decomposition)**. 11 p. Disponível em: <http://www.berghof.com/fileadmin/Dateien-Einpflege/Seitenbaum/Homedownloads/Produkte/Laborgeraete/Aufschlusstechnik/MW_Theorie_Probenvorbereitung_PT_en.pdf>. Acesso em 15 de junho de 2015.

BETTIOL, Cinzia et al. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 5, p.1140-1151, maio 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.11.008. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0883292708000243?httpAccept=text/xml>>. Acesso em 30 novembro de 2015.

BEVILACQUA, José Eduardo et al. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p.26-33, 2009.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry**. The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, CT, USA, 2004.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BRADSHAW, Peter M.d. et al. The application of different analytical extractions and soil profile sampling in exploration geochemistry. **Journal Of Geochemical Exploration**, Amsterdã, n. 3, p.209-225, jan. 1974.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.º 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>> Acesso em 12 de março de 2015.

BRUM, Fabio José Bento. **Deceragem por microondas no processo de fundição de precisão (mirofundição)**. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materias, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CANDEIAS, Carla et al. Water–Rock Interaction and Geochemical Processes in Surface Waters Influenced by Tailings Impoundments: Impact and Threats to the Ecosystems and Human Health in Rural Communities (Panasqueira Mine, Central Portugal). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 2, fev. 2015.

CARVALHO, N.O.; FILIZOLA JÚNIOR, N.P.; SANTOS, P.M.C.; LIMA, J.E.F.W. **Guia de práticas sedimentométricas**. Brasília: ANEEL. 2000. 154p.

CAVALCANTI, Mário Tavares de O.; FARIAS, Maria Sallydelândia Sobral de; DANTAS NETO et al, José. Metais pesados nos sedimentos ativos de corrente na confluência dos rios Piranhas e Seridó, estado do RN. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, Natal, v. 32, p.106-114, jun. 2014.

CHAND, Vimlesh; PRASAD, Surendra. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. **Microchemical Journal**, v. 111, p.53-61, jul. 2013.

CHAO, T. T.. USE OF PARTIAL DISSOLUTION TECHNIQUES IN GEOCHEMICAL EXPLORATION. **Journal Of Geochemical Exploration**, Amsterdã, v. 20, p.101-135, set. 1984.

CHEN, Ming; MA, Lena Q.. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 65, n. 2, p.491-499, 2001.

CHURCH, S.e.; MOSIER, E.I.; MOTOOKA, J.m.. Mineralogical Basis for the Interpretation of Multi- Element (ICP-AES), Oxalic Acid, and Aqua Regia Partial Digestions of Stream Sediments for Reconnaissance Exploration Geochemistry. **Journal Of Geochemical Exploration**, Amsterdã, v. 29, p.207-233, jan. 1987.

COATS, J.S.; LEAKE, R.C.; PEACHEY, D.. **Handbook of Exploration Geochemist**: Volume 6 - Drainage Geochemistry. M. Hale And J.a. Plant, 1994. 766 p.

COSTA, Silvânio Silvério Lopes da, et al. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. **Talanta**, v. 108, p.157-164, abr. 2013. Elsevier BV.

CPRM - COMPANIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **IT-03-12-01 – Abertura de amostra de sedimento de corrente em banho-maria utilizando água régia.** Rio de Janeiro, 2015.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo: Anexo 6 - Avaliação da qualidade de sedimento.** São: Editora, 2006.

DEPAULA, Francisco C.f.; MOZETO, Antonio A.. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 9-10, p.1139-1151, jul. 2001.

DESIGN EXPERT. **Manual of Design-Expert software version 10.0.2.** Maio, 2016

E.GÜVEN, Duyusen; AKINCI, Görkem. Comparison of Acid Digestion Techniques To Determine Heavy Metals In Sediment And Soil Samples. **Gazi University Journal Of Science**, n. 24, p.29-34, jan. 2011.

ESS LABORATORY. SOP NO.30_6010 – Inductively Couple Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. Standard Operating Procedure for metals. Rhode Island, Estados Unidos, 2008. Disponível em <<http://www.dem.ri.gov>>. Acesso em 15 de novembro de 2016.

FALCIANI, Roberta et al. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, n. 5, p.561-565, 2000.

FALEIRO, Flávio Fernandes; LIMA, Cláudia Valéria de; CUNHA, Fernanda Gonçalves da. Análise da paisagem da Bacia do rio Corrente-GO: contribuições antrópicas e naturais na distribuição. **Ateliê Geográfico**, Goiânia, v. 9, n. 1, p.50-64, 2015.

FÁVARO, Déborah I.t. et al. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS EM RELAÇÃO AOS CONTAMINANTES INORGÂNICOS. 2006. Disponível em: <www.uscs.edu.br/boletim/?idf=2127>. Acesso em: 13 junho de 2015.

FLORIAN, D.; BARNES, R. M.; KNAPP, G.. Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. **Fresenius' Journal Of Analytical Chemistry**, v. 362, n. 7-8, p.558-565, dez. 1998.

GAUDINO, Stefania et al. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. **Accred Qual Assur**, v. 12, n. 2, p.84-93, 18 jan. 2007.

GEBOY, N.J. e ENGLE, M.A., 2011, Quality assurance and quality control of geochemical data—A primer for the research scientist: U.S. Geological Survey Open-File Report. 28 f, Virginia, 2011.

GOLDSCHMIDT, V.M. **The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks**. Jour. Chemistry. Londres, 1937.

GUVEN, E.G.; AKINCI, G. **Comparison of Acid Digestion Techniques To Determine Heavy Metals In Sediment And Soil Samples**. Gazi University Journal of Science, v. 24, p.29-34, 2011.

HAWKES, H.E. e WEBB, J. S. **Geochemistry in mineral exploration**. New York: Harper & How, 1962. 415p.

HAWKES, H.E. **Principles of geochemical prospecting**. Washington: USGS, 1957. 355p.

HORSNAIL, R.F. "Geochemical prospecting", 2001. Disponível em <<http://www.accessscience.com>>. Acesso em 29 de 2015.

HOSSEINI, Seyed Ali et al. Prospection of Au mineralization based on stream sediments and lithogeochemical data using multifractal modeling in Alut 1: 100,000 sheet, NW Iran. **Arabian Journal Of Geosciences**, v. 8, n. 6, p.3867-3879, 29 maio 2014.

HU, Z; QI, L. Analytical geochemistry/inorganic instr. analysis. In: HOLLAND, Heinrich D.; TUREKIAN, Karl K.. **TREATISE ON GEOCHEMISTRY: Vol 15 - Analytical geochemistry/inorganic instrument analysis**. 2. ed. Elsevier, 2014. Cap. 15.5. p. 87-109.

INMETRO. DOQ-CGCRE-016 – Orientação para seleção de materiais de referência. Rev. 02, 2010. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-GCRE-16_02.pdf>. Acesso em 15 de junho de 2016.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008 – Orientação sobre validação de métodos analíticos. Rev. 04, 2011. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>. Acesso em 15 de junho de 2016.

JARVIS I. **Sample preparation for ICP-MS**. In: Jarvis KE, Gray AL, and Houk RS (eds.) *Handbook of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, p. 172–224. London: Blackie, 1992.

KELEPERTZIS, Efstratios; ARGYRAKI, Ariadne; DAFTSIS, Emmanouil. Geochemical signature of surface water and stream sediments of a mineralized drainage basin at NE Chalkidiki, Greece: A pre-mining survey. **Journal Of Geochemical Exploration**, v. 114, p.70-81, mar. 2012.

KRUG, F.J. **Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1 ed. Piracicaba, 2010

LAMBLE, Kathryn J.; HILL, Steve J.. Microwave digestion procedures for environmental matrices. **The Analyst**, [s.l.], v. 123, n. 7, p.103-133, 1998.

LNEG - LABORATÓRIO NACIONAL DE ENERGIA E GEOLOGIA. **Prospecção geoquímica**. Disponível em <www.lneg.pt/serviços/93/>. Acesso em 09 de abril de 2015.

LARA, Paulo Celso Pereira. **Aplicação de Métodos Quimiométricos na Análise Direta de Constituintes Inorgânicos em Leite Materno por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite.** 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

LEITE, Paulo Roberto Bastos. **Validação da metodologia utilizada pela CPRM para levantamentos geoquímicos regionais por sedimento de corrente: Folha Currais Novos.** In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. Gramado, 2011.

LEITO, Ivo et al. **LC-MS Method Validation.** University of Tartu, Estônia. Disponível em <http://sisu.ut.ee/lcms_method_validation>. Acesso em 08 de novembro de 2016.

LICHT, O. A. B., MELLO, C. S. B e SILVA, C. R. – **Prospecção geoquímica – depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás.** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq/ CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2007. 788p

LINK, Dirk D.; WALTER, Peter J.; KINGSTON, H. M.. Development and Validation of the New EPA Microwave-Assisted Leach Method 3051A. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, p.3628-3632, nov. 1998.

LINS, Carlos Alberto Cavalcanti. **Manual técnico da área de geoquímica.** v. 5.0. CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 2003.

LUZ, Filipa Alexandra Diamantino da. **A geoquímica de solos e sedimentos de corrente na prospecção de mineralizações sulfuretadas no sector NE da Zona Sul Portuguesa.** 177 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia Econômica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.

LYNCH, Jonh. Provisional Elemental Values for eight new geochemical lake sediment and stream sediment reference materials LKSD-1, LKSD-2, LKSD-3, LKSD-4, STSD-1, STSD-2, STSD-3 and STSD-4. **Geostands Newsletter**, v. 14, N 1, p.153-167, abril,1990.

MAIA, Y. L. M. ; ARAUJO, E. S. ; PFRIMER, I.A.H. . **Análise de elementos traço e de metais em águas da bacia hidrográfica do rio Meia Ponte na região Metropolitana de Goiânia e sua correlação com padrões para consumo humano.** In: III Simpósio de Recursos Hídricos do Centro-Oeste, 2004, Goiânia. Anais do III Simpósio de Recursos Hídricos do Centr-Oeste., 2004. p. 01-18.

MAGARINI, R. AS Techniques for the Analysis of Environmental Samples. Perkin Elmer. Novj Sad, 2008. Disponível em <<http://www.cecra.pmf.usn.ac.rs>> Acesso em 08 de novembro de 2016.

MARINI, L. et al. Use of stream sediment chemistry to predict trace element chemistry of groundwater. A case study from the Bisagno valley (Genoa, Italy). **Journal Of Hydrology**, v. 241, n. 3-4, p.194-220, jan. 2001.

MARTINS, Juliana. **Análises de solos e sedimentos de corrente nas áreas das usinas de fundição de chumbo do calabouço (CIEM-CPRM) e de beneficiamento de minério aurífero do morro do ouro (Parque Municipal Morro do Ouro), no município de Apiaí - SP.** 2009. 117 f. TCC (Graduação) - Curso de Geologia, Unesp, Rio Claro, 2009.

MATTHEWS-AMUNE; OMONO, Christiana; KAKULU, Samuel. Comparison of Digestion Methods for the Determination of Metal Levels in Soils in Itakpe, Kogi State, Nigeria. **International Journal Of Pure And Applied Sciences And Technology**, v. 13, n. 2, p.42-48, nov. 2012.

MATUSIEWICZ, H. Wet digestion methods. In: Mester Z and Sturgeon R (eds.) **Sample Preparation for Trace Element Analysis**, p. 193–233. The Netherlands: Elsevier, 2003.

MELAKU, Samuel; DAMS, Richard; MOENS, Luc. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 543, n. 1-2, p.117-123, jul. 2005.

MENDONÇA, Maria Lucia Teixeira Guerra de. **Metodologia para determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de Campos**. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MENDONÇA, M. L. T. G. ; Cruz, Rosana Petinatti ; Godoy, J. M. . **Otimização de digestão de amostras com microondas empregando planejamento fatorial**. In: 31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. 31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: SBQ, 2008. v. 1. p. 44.

MITRA, Somenath. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry – Chemical Analysis** v. 162. John Willey & Sons, 2003. 458 p.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. 8. ed. Danvers: Wiley, 2013. 757 p.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C..**Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4. ed. LTC, 2009. 514 p.

MOSSOP, Katherine F.; DAVIDSON, Christine M.. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, Glasgow, n. 478, p.111-118, 2003.

MURPHY, Thomas. **The Intermediate Precision of ASTM International Test Methods. How to use, measure and control IP**. Dez, 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/SNEWS/ND_2010/datapoints_nd10.html>. Acesso em: 08 de novembro de 2016.

NAVARRO, Elvira Maria Galí et al. Comparison of USEPA-3050B and ISO 14869-1: 2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p.1443-1449, 2011.

NOGUEIRA, Ana Rita de Araujo. PREPARO DE AMOSTRAS: Grupo de Análise Instrumental Aplicada - Embrapa Pecuária. In: VII ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DE LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, Jaguariúna, 2003.

OKORIE, Alexander; ENTWISTLE, Jane; DEAN, John R.. The optimization of microwave digestion procedures and application to an evaluation of potentially toxic element contamination on a former industrial site. **Talanta**, v. 82, n. 4, p.1421-1425, 15 set. 2010.

OLIVEIRA, Bruna Rafaela de. **Avaliação dos metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimento de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas, TO**. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, Regina C. B. de; MARINS, Rozane V.. Trace Metals Dynamics in Soil and Estuarine Sediment as a Major Factor Controlling Contaminants Contribution to the Aquatic Environment: Review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p.88-102, 2011. GN1 Genesis Network.

PAPADOPOULOU-VRYNIOTI, Kyriaki et al. Distribution of trace elements in stream sediments of Arta plain (western Hellas): The influence of geomorphological parameters. **Journal Of Geochemical Exploration**, v. 134, p.17-26, nov. 2013.

PARIZANGANEH, Abdolhossein H. et al. Concentration, Distribution and Comparison of Total and Bioavailable Heavy Metals in Top Soils of Bonab District in Zanzan Province. **Ojss**, v. 02, n. 02, p.123-132, 2012.

PEREZ-SANTANA, S. et al. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p.1545-1553, jan. 2007.

PORTAL ACTION. **Planejamento de Experimentos**. Disponível em <<http://www.portalaction.com>> Acesso em 04 de maio de 2015.

PORTAL ACTION. **Inferência**. Disponível em <<http://www.portalaction.com>> Acesso em 31 de outubro de 2016.

POTTS P.J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis**, 622p. Glasgow: Blackie, 1987.

POTTS P.J.; ROBINSON P. Sample preparation of geological samples, soils and sediments. In: Mester Z and Sturgeon R (eds.) **Sample Preparation for Trace Element Analysis**, p. 723–763, 2003.

PRESS, SIEVER, GROTZINGER E JORDAN. **Para entender a terra**. 4 ed. Porto Alegre:Bookman. 2006. 656p.

QUEVAUVILLER, Ph., 1998. **Method performance studies for speciation analysis**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 4WF, UK.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. Lopez. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water, Air, And Soil Pollution**, v. 189, n. 1-4, p.291-333, 8 dez. 2007. Springer Nature.

REZENDE, Patrícia Sueli de. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio São Francisco**. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

REZENDE, P. S. ; COSTA, L. M. ; WINDMOELLER, C. C. **Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil**. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, p. 588-602, 2015.

RIBEIRO, Cristina Maria Carvalho da Mata. **Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal) : contribuição para a reconstituição paleoambiental da região**. 182 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências do Ambiente, Universidade do Minho, Minho, Portugal, 2006.

RIVERA, Carlos; RODRÍGUEZ, Rosario; INDUSTRIALES, Bufete de Ingenieros. **Horwitz equation as quality benchmark in ISO/IEC 17025 testing laboratory**. 2004. Disponível em: <<http://www.bii.mx/documentos/horwitzCf11.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

ROBINSON, C.D. e DEVALLA, S. **An Improved Method for Total Digestion and ICP-MS Determination of Metals in Sediment**. Fisheries Research Services Internal Report No 09/05. Marine Laboratory, 2005.

ROJE, Vibor. Fast method of multi-elemental analysis of stream sediment samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with prior single-step microwave-assisted digestion. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 3, p.532-539, 2011.

SAKAN, Sanja et al. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. **Microchemical Journal**, p. 492-502. ago. 2011.

SANCHES FILHO, Pedro José et al. Determination of trace metals in sediment samples of the Santa Bárbara Channel/Petolas/RS/Brasil. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, Pelotas, v. 5, p.190-195, jul. 2013.

SANDRONI, Valérie; SMITH, Clare M.m. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 468, n. 2, p.335-344, set. 2002.

SANTOS, Caroline Couto. **Mobilidade de elementos químicos no perfil de solo e seu controle na prospecção geoquímica: aplicação na região de Santa Maria da Vitória, BA**. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade de Brasília - Unb, Brasília, 2014.

SASTRE J.; SAHUQUILLO A.; VIDAL M.; RAURET G. **Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: Microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction**. *Analytica Chimica*, v. 462, p. 59–72, 2002.

SCOULLER, Rebecca C. et al. Evaluation of geochemical methods for discrimination of metal contamination in Antarctic marine sediments: A case study from Casey Station. **Chemosphere**, v. 65, n. 2, p.294-309, out. 2006.

SEIBERT, Edson Luiz. **Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhões e ostras, da região costeira da ilha de Santa Catarina, SC, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SILVA, Cassio Roberto da. **Mapeamento Geoquímico Do Brasil E Saúde Humana**. Geociênc. (São Paulo), São Paulo, v. 27, n. 1, jan. 2008. Disponível em <http://ppegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010190822008000100017&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 04 novembro de 2015.

SILVA, Mônica Maria da; OLIVEIRA, Waldete Japiassu de. **Determinação de metais traço em sedimento de uma lagoa de detenção do Porto de Aratu (Baía de Todos os Santos – Bahia)**. 11 f. Monografia (Especialização) - Curso de Gestão Ambiental, Faculdade de Ciência e Tecnologia – Área 1, Sa, 2014.

SILVA, Ygor Jacques Agra Bezerra da; NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo do; BIONDI, Caroline Miranda. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 186, n. 1, p.47-53, 27 jul. 2013

SILVEIRA, Francisco Valdir et al. **Geoquímica prospectiva aplicada em projetos da CPRM executados pelo departamento de recursos minerais** derem. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. Gramado, 2011.

TAVERNIERS, Isabel; LOOSE, Marc de; VAN BOCKSTAELE, Erik. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 23, n. 8, p.535-552, set. 2004. Elsevier BV.

TEIXEIRA,W.; TOLEDO, M.C.M de; FAIRCHILD, T.R; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2003. 568p.

TSUKUI, Anna; REZENDE, Claudia M.. Microwave Assisted Extraction and Green Chemistry. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 6, p.1713-1725, 2014.

TUZEN, Mustafa; SARI, Hayati; SOYLAK, Mustafa. Microwave and Wet Digestion Procedures for Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Metals Contents of Sediment Samples. **Analytical Letters**, v. 37, n. 9, p.1925-1936, 28 dez. 2004.

USEPA - United State Environmental Protection Agency; USEPA 3051A, Method 3051A. MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS. 2007 Disponível em <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 25 de março de 2014

VOICA, C. et al. METHOD VALIDATION FOR DETERMINATION OF METALS IN SOILS BY ICP-MS. **Romanian Reports In Physics**, Valcea, v. 1, n. 64, p.221-231, 2012.

WALSH J.N.; GILL R.; THIRWALL M.F. **Dissolution procedures for geological and environmental samples**. In: Gill R (ed.) *Modern Analytical Geochemistry*, p. 29–40. Edinburgh Gate, Harlow: Pearson Education Limited, 1997.

XU, Yan-hua et al. Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 66, p.58-64, mar. 2005.

ZHOU, Chao Yan et al. Orthogonal array design for the optimization of closed-vessel microwave digestion parameters for the determination of trace metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 314, n. 1-2, p.121-130, out. 1995.

ZHOU, Chao Yan et al. Comparison of Acid Mixtures in High-Pressure Microwave Digestion Methods for the Determination of the Total Mercury in Sediments by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 12, n. 3, p.471-476, 1996.

ZHOU, Jiali et al. Method Development and Application for Analysis of Heavy Metals in Soils by Microwave-assisted Digestion and Extraction. **2012 International Conference On Biomedical Engineering And Biotechnology**, p.1553-1557, maio 2012.

ANEXOS

ANEXO I - Valores estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” e pela Resolução CONAMA 454/12

Variáveis		Unidade	TEL (Nível 1)	PEL (Nível 2)
Metais e Semi-metais				
	Arsênio	mg/g	5,9	17
	Cádmio	mg/g	0,6	3,5
	Chumbo	mg/g	35	91,3
	Cobre	mg/g	35,7	197
	Cromo	mg/g	37,3	90
	Mercúrio	mg/g	0,17	0,486
	Níquel	mg/g	18	35,9
	Zinco	mg/g	123	315
Pesticidas Organoclorados				
	HCH (Gama-HCH/Lindano)	mg/kg	0,94	1,38
	DDD	mg/kg	3,54	8,51
	DDE	mg/kg	1,42	6,75
	DDT	mg/kg	1,19	4,77
	Dieldrin	mg/kg	2,85	6,67
	Endrin	mg/kg	2,67	62,4
Compostos clorados				
	PCBs totais	mg/kg	34,1	277
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos				
Grupo A	Benzo(a)antraceno	mg/kg	31,7	385
	Benzo(a)pireno	mg/kg	31,9	782
	Criseno	mg/kg	57,1	862
	Dibenzo(a,h)antraceno	mg/kg	6,22	135
Grupo B	Acenafteno	mg/kg	6,71	88,9
	Acenaftileno	mg/kg	5,87	128
	Antraceno	mg/kg	46,9	245
	Fenantreno	mg/kg	41,9	515
	Fluoranteno	mg/kg	111	2355
	Fluoreno	mg/kg	21,2	144
	2-Metilnaftaleno	mg/kg	20,2	201
	Naftaleno	mg/kg	34,6	391
	Pireno	mg/kg	53	875

**ANEXO II – Valores encontrados no certificado do material de referência STSD-3.
Fonte: LYNCH, 1990.**

	Abertura Parcial (ppm)	Abertura Total (ppm)		Abertura Parcial (ppm)	Abertura Total (ppm)
Ag	0,4 ± 0,1	< 0,5	Mo	7 ± 2	94 ± 6
As	22 ± 6	28 ± 2	Nb	-	12 ± 4
Au	-	7 ± 4	Nd	-	33 ± 3,5
B	-	82 ± 4	Ni	25 ± 3	30 ± 6
Ba	-	1490 ± 120	Pb	39 ± 5	40 ± 3
Be	-	2,6 ± 0,3	Rb	-	68 ± 11
Br	-	24 ± 3	S	-	1.400 ± 400
C	-	84.000 ± 4.000	Sb	2,4 ± 1,2	4 ± 0,4
Ca	-	3,2 ± 0,8	Sc	-	13 ± 2
Cd	1 ± 0,2	-	Sm	-	7 ± 0,8
Ce	-	63 ± 8	Sn	-	4 ± 2
Co	14 ± 1	16 ± 1	Sr	-	230 ± 52
Cr	34 ± 6	80 ± 10	Ta	-	0,9 ± 0,1
Cu	38 ± 2	39 ± 4	Tb	-	1,1 ± 0,2
Dy	-	5,5 ± 0,6	Th	-	8,5 ± 0,7
Eu	-	1,3 ± 0,5	Ti	-	4.400 ± 390
F	-	850 ± 180	U	-	10,5 ± 0,9
Fe	34.000 ± 1.000	44.000 ± 4.000	V	61 ± 22	134 ± 18
Hf	-	5,1 ± 1,2	W	-	< 4
La	-	39 ± 3	Y	-	36 ± 9
Li	-	28 ± 2	Yb	-	3,4 ± 0,5
Lu	-	0,8 ± 0,1	Zn	192 ± 11	204 ± 16
Mn	2.630 ± 140	2.730 ± 210	Zr	-	196 ± 25

ANEXO III - Tabela de F de Fisher para intervalo de confiança de 95%. Adaptado de MONTGOMERY, 2013

Tabela de F de Fisher para intervalo de confiança de 95%

p_2	Graus de liberdade do numerador																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
2	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
3	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
4	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
5	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
6	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
7	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
8	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
9	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
10	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
11	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
12	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
13	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
14	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
15	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
16	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
17	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
18	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
19	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
20	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
21	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
22	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
23	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
24	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
25	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
26	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
27	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
28	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
29	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
30	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
40	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
60	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
120	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
∞	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

ANEXO IV - Tabela de t de Student para intervalo de confiança de 95%. Adaptado de MONTGOMERY, 2013

Distribuição t

α v	0.40	0.25	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23.326	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.265	0.727	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.019	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

v = Graus de liberdade

ANEXO V – Resultados da otimização considerando as faixas estabelecidas e desconsiderando o cobalto

N	Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de ácido	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	V	Zn	% atendido
1	129.500	10.200	Água Régia	101.044	96.380	94.652	95.083	103.532	90.605	95.764	1.000
2	127.422	6.338	Água Régia	101.344	95.151	104.171	95.329	104.904	101.989	99.761	1.000
3	135.625	11.400	Água Régia	100.828	95.864	101.967	93.298	107.947	98.233	97.613	1.000
4	129.500	7.200	Água Régia	102.156	96.194	103.431	95.709	105.361	102.226	98.990	1.000
5	129.215	8.776	Água Régia	101.978	96.806	97.523	95.893	103.822	95.276	96.964	1.000
6	129.164	6.486	Água Régia	101.844	95.472	105.976	95.306	105.951	104.612	99.930	1.000
7	131.505	8.571	Água Régia	102.210	97.071	102.081	95.756	105.867	101.069	98.098	1.000
8	130.586	7.429	Água Régia	102.327	96.481	104.308	95.712	105.990	103.544	99.038	1.000
9	129.639	8.648	Água Régia	102.056	96.852	98.624	95.889	104.257	96.690	97.272	1.000
10	134.983	9.187	Água Régia	102.124	97.483	106.432	95.304	108.381	106.396	98.963	1.000
11	129.445	10.656	Água Régia	100.568	96.015	93.797	94.646	103.448	88.886	95.401	1.000
12	135.972	11.559	Água Régia	100.786	95.673	102.109	93.051	108.126	98.151	97.652	1.000
13	127.261	8.928	Água Régia	101.772	96.552	93.773	95.989	102.079	90.500	96.000	1.000
14	126.891	8.250	Água Régia	101.932	96.440	95.218	96.129	102.227	92.374	96.675	1.000
15	130.613	7.179	Água Régia	102.313	96.291	105.298	95.608	106.252	104.603	99.361	1.000
16	129.693	6.634	Água Régia	102.021	95.683	106.100	95.370	106.151	104.997	99.842	1.000
17	131.677	10.638	Água Régia	100.874	96.299	97.375	94.510	105.209	93.489	96.406	1.000
18	128.744	9.129	Água Régia	101.781	96.723	95.750	95.814	103.235	92.913	96.400	1.000
19	124.816	6.479	Água Régia	100.850	95.072	99.710	95.631	102.788	96.391	98.896	1.000
20	130.409	6.792	Água Régia	102.208	95.913	106.520	95.414	106.501	105.754	99.812	1.000
21	132.726	7.841	Água Régia	102.508	96.967	106.454	95.642	107.358	106.511	99.303	1.000
22	136.386	11.415	Água Régia	100.957	95.918	103.076	93.221	108.461	99.668	97.926	1.000
23	125.097	7.306	Água Régia	101.541	95.793	96.010	96.079	101.751	92.805	97.465	1.000
24	136.418	11.483	Água Régia	100.921	95.825	102.953	93.124	108.454	99.394	97.892	1.000
25	136.959	10.938	Água Régia	101.318	96.580	105.193	93.782	109.074	103.155	98.506	1.000
26	129.762	6.677	Água Régia	102.051	95.735	106.018	95.394	106.151	104.952	99.798	1.000
27	136.514	11.452	Água Régia	100.958	95.879	103.176	93.161	108.532	99.740	97.954	1.000
28	133.560	9.369	Água Régia	101.953	97.274	103.456	95.339	107.139	102.520	98.217	1.000

N	Temperatura (°C)	Volumen (mL)	Tipo de ácido	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	V	Zn	% atendido
29	133.954	9.550	Água Régia	101.874	97.266	103.675	95.213	107.378	102.679	98.237	1.000
30	136.722	11.403	Água Régia	101.024	95.969	103.613	93.213	108.694	100.397	98.076	1.000
31	137.925	11.515	Água Régia	101.188	95.922	105.112	92.968	109.433	102.203	98.499	1.000
32	128.762	6.859	Água Régia	101.935	95.823	103.697	95.592	105.179	102.187	99.259	1.000
33	132.376	11.169	Água Régia	100.457	95.820	97.513	93.842	105.674	92.819	96.357	1.000
34	126.560	7.674	Água Régia	101.870	96.178	96.782	96.092	102.495	94.113	97.358	1.000
35	126.393	8.376	Água Régia	101.871	96.404	93.970	96.156	101.707	90.813	96.322	1.000
36	123.339	7.274	Água Régia	101.248	95.571	93.457	96.175	100.402	89.479	96.989	1.000
37	130.004	8.587	Água Régia	102.103	96.890	99.435	95.871	104.602	97.722	97.484	1.000
38	124.811	6.657	Água Régia	101.023	95.245	98.749	95.756	102.486	95.453	98.552	1.000
39	129.079	7.553	Água Régia	102.153	96.398	101.371	95.873	104.666	99.882	98.380	1.000
40	124.974	7.218	Água Régia	101.474	95.720	96.221	96.051	101.770	92.978	97.578	1.000
41	125.253	8.073	Água Régia	101.778	96.184	93.139	96.235	101.013	89.686	96.314	1.000
42	134.537	11.463	Água Régia	100.575	95.668	100.201	93.292	107.176	95.806	97.106	1.000
43	130.801	9.835	Água Régia	101.469	96.757	97.565	95.276	104.688	94.694	96.634	1.000
44	128.381	8.364	Água Régia	102.041	96.652	97.349	96.018	103.391	95.087	97.100	1.000
45	132.272	10.353	Água Régia	101.191	96.609	98.915	94.747	105.738	95.840	96.876	1.000
46	127.346	7.757	Água Régia	101.974	96.312	97.746	96.054	103.054	95.392	97.509	1.000
47	129.882	8.145	Água Régia	102.207	96.774	100.617	95.908	104.810	99.192	97.930	1.000
48	129.595	8.744	Água Régia	102.017	96.852	98.269	95.872	104.162	96.225	97.152	1.000
49	135.030	9.474	Água Régia	101.976	97.420	105.747	95.167	108.278	105.365	98.756	1.000
50	131.527	7.186	Água Régia	102.441	96.389	106.738	95.534	106.952	106.458	99.633	1.000
51	130.318	7.190	Água Régia	102.272	96.271	104.780	95.638	106.010	103.949	99.256	1.000
52	130.307	7.881	Água Régia	102.281	96.716	102.230	95.849	105.370	101.155	98.396	1.000
53	132.800	8.373	Água Régia	102.363	97.185	104.921	95.669	107.058	104.672	98.800	1.000
54	122.918	6.910	Água Régia	100.875	95.266	94.653	96.028	100.640	90.526	97.567	1.000
55	135.143	9.502	Água Régia	101.967	97.424	105.870	95.143	108.355	105.502	98.781	1.000
56	132.734	8.591	Água Régia	102.279	97.221	104.160	95.653	106.870	103.698	98.566	1.000
57	132.517	10.411	Água Régia	101.169	96.593	99.198	94.674	105.917	96.129	96.942	1.000
58	129.063	9.496	Água Régia	101.580	96.676	95.390	95.615	103.351	92.233	96.178	1.000
59	133.201	11.203	Água Régia	100.563	95.868	98.707	93.738	106.275	94.309	96.696	1.000

N	Temperatura (°C)	Volumen (mL)	Tipo de ácido	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	V	Zn	% atendido
60	129.960	11.439	Água Régia	99.684	95.221	93.567	93.646	103.904	87.187	95.137	1.000
61	130.018	7.853	Água Régia	102.256	96.670	101.838	95.868	105.156	100.645	98.325	1.000
62	132.195	10.975	Água Régia	100.621	96.021	97.577	94.095	105.560	93.230	96.404	1.000
63	132.205	8.274	Água Régia	102.355	97.089	104.190	95.722	106.634	103.740	98.669	1.000
64	123.706	7.214	Água Régia	101.266	95.574	94.300	96.129	100.778	90.495	97.208	1.000
65	135.337	9.295	Água Régia	102.086	97.504	106.760	95.229	108.610	106.758	99.025	1.000
66	128.327	6.312	Água Régia	101.546	95.197	105.591	95.236	105.588	103.808	100.011	1.000
67	125.810	6.853	Água Régia	101.385	95.523	99.229	95.811	102.935	96.391	98.454	1.000
68	129.811	7.261	Água Régia	102.211	96.274	103.690	95.711	105.542	102.615	99.005	1.000
69	127.668	9.420	Água Régia	101.524	96.519	93.217	95.753	102.201	89.544	95.652	1.000
70	137.806	11.351	Água Régia	101.240	96.146	105.395	93.203	109.446	102.830	98.569	1.000
71	129.616	7.812	Água Régia	102.218	96.603	101.308	95.892	104.863	99.953	98.232	1.000
72	129.569	9.323	Água Régia	101.727	96.790	96.666	95.669	103.844	93.961	96.557	1.000
73	130.926	11.575	Água Régia	99.709	95.142	94.780	93.385	104.621	88.487	95.480	1.000
74	132.914	11.077	Água Régia	100.634	95.986	98.504	93.918	106.085	94.259	96.653	1.000
75	129.718	9.515	Água Régia	101.615	96.754	96.456	95.557	103.894	93.565	96.442	1.000
76	126.602	7.327	Água Régia	101.774	95.976	98.280	95.984	102.922	95.742	97.899	1.000
77	131.805	8.760	Água Régia	102.154	97.126	102.050	95.697	106.003	100.998	98.032	1.000
78	130.668	6.907	Água Régia	102.280	96.052	106.452	95.462	106.572	105.805	99.730	1.000
79	127.550	8.541	Água Régia	101.933	96.577	95.388	96.059	102.564	92.612	96.565	1.000
80	132.222	9.591	Água Régia	101.741	97.040	100.570	95.326	105.947	98.711	97.458	1.000
81	134.845	9.504	Água Régia	101.950	97.388	105.345	95.166	108.116	104.834	98.654	1.000
82	128.449	7.015	Água Régia	101.941	95.933	102.537	95.703	104.751	100.880	98.938	1.000
83	128.028	8.236	Água Régia	102.034	96.577	97.173	96.049	103.193	94.848	97.123	1.000
84	133.442	10.676	Água Régia	101.056	96.468	100.151	94.340	106.569	96.996	97.161	1.000
85	129.500	7.403	Água Régia	102.188	96.346	102.632	95.791	105.151	101.381	98.717	1.000
86	125.870	6.728	Água Régia	101.305	95.417	99.936	95.730	103.167	97.121	98.691	1.000
87	131.371	8.265	Água Régia	102.297	96.988	102.782	95.790	105.955	101.954	98.361	1.000
88	138.404	11.377	Água Régia	101.330	96.167	106.230	93.123	109.825	103.895	98.798	1.000
89	129.270	9.231	Água Régia	101.761	96.773	96.387	95.733	103.633	93.663	96.520	1.000
90	130.963	7.768	Água Régia	102.356	96.733	103.724	95.775	105.996	103.005	98.761	1.000

N	Temperatura (°C)	Volumen (mL)	Tipo de ácido	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	V	Zn	% atendido
91	127.607	9.102	Água Régia	101.713	96.579	93.893	95.904	102.283	90.582	95.953	1.000
92	126.745	8.332	Água Régia	101.908	96.440	94.703	96.136	102.039	91.736	96.514	1.000
93	129.856	9.837	Água Régia	101.390	96.637	95.967	95.343	103.905	92.669	96.218	1.000
94	127.162	6.826	Água Régia	101.624	95.635	101.401	95.696	104.004	99.170	98.869	1.000
95	132.677	10.958	Água Régia	100.709	96.093	98.360	94.079	105.926	94.266	96.628	1.000
96	128.030	7.166	Água Régia	101.928	96.014	101.230	95.810	104.245	99.366	98.587	1.000
97	134.150	8.581	Água Régia	102.365	97.386	106.660	95.536	108.032	106.867	99.134	1.000
98	132.760	8.084	Água Régia	102.450	97.085	105.737	95.670	107.214	105.673	99.068	1.000
mediana	131.130	9.142	#NÚM!	101.813	96.385	100.924	95.640	105.366	98.472	97.942	1.000

ANEXO VI – Resultados da otimização considerando os 8 elementos

N	Temperatura (°C)	Volumen (mL)	Tipo de ácido	Fe	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn	% atendido
1	128.690	6.130	Água Régia	101.511	95.000	74.613	107.000	95.048	106.109	105.322	100.391	0.760
2	129.099	6.248	Água Régia	101.695	95.182	74.551	107.000	95.118	106.226	105.546	100.287	0.759
3	129.683	6.429	Água Régia	101.930	95.449	74.468	107.000	95.218	106.400	105.857	100.143	0.756
4	130.557	6.731	Água Régia	102.219	95.864	74.355	107.000	95.362	106.680	106.298	99.935	0.753
5	131.005	6.902	Água Régia	102.335	96.079	74.303	107.000	95.430	106.832	106.507	99.833	0.752
6	140.300	12.000	Água Régia	101.566	95.331	74.257	107.000	92.064	110.534	104.003	99.077	0.750
7	140.152	11.941	Água Régia	101.537	95.426	74.255	107.000	92.170	110.500	104.091	99.068	0.750
8	131.686	7.185	Água Régia	102.463	96.404	74.234	107.000	95.520	107.077	106.793	99.684	0.750
9	138.521	11.174	Água Régia	101.426	96.452	74.215	107.000	93.378	110.024	105.199	98.996	0.749
10	137.997	10.885	Água Régia	101.474	96.748	74.195	107.000	93.763	109.833	105.582	98.986	0.748
11	138.652	11.374	Água Régia	101.373	96.194	74.190	106.613	93.108	109.988	104.407	98.903	0.748
12	137.596	10.650	Água Régia	101.537	96.953	74.179	107.000	94.047	109.675	105.871	98.985	0.748
13	132.410	7.518	Água Régia	102.534	96.735	74.174	107.000	95.588	107.355	107.044	99.536	0.748
14	137.460	10.569	Água Régia	101.563	97.017	74.174	107.000	94.141	109.619	105.967	98.986	0.748
15	137.299	10.470	Água Régia	101.596	97.088	74.167	107.000	94.249	109.552	106.078	98.987	0.748
16	136.808	10.162	Água Régia	101.713	97.277	74.147	107.000	94.561	109.338	106.401	98.999	0.747
17	136.742	10.121	Água Régia	101.730	97.298	74.144	107.000	94.600	109.309	106.441	99.001	0.747
18	136.433	9.922	Água Régia	101.815	97.386	74.132	107.000	94.776	109.169	106.623	99.014	0.747
19	136.154	9.740	Água Régia	101.895	97.448	74.122	107.000	94.921	109.040	106.772	99.030	0.746
20	136.100	9.704	Água Régia	101.911	97.458	74.120	107.000	94.948	109.014	106.798	99.033	0.746
21	133.714	8.207	Água Régia	102.481	97.240	74.107	107.000	95.595	107.903	107.297	99.304	0.746
22	135.477	9.297	Água Régia	102.092	97.520	74.103	107.000	95.216	108.721	107.062	99.081	0.746
23	134.473	8.659	Água Régia	102.349	97.434	74.094	107.000	95.497	108.248	107.288	99.193	0.746
24	134.828	8.881	Água Régia	102.266	97.489	74.094	107.000	95.419	108.414	107.237	99.149	0.746
25	134.750	8.831	Água Régia	102.286	97.479	74.093	107.000	95.438	108.378	107.251	99.158	0.746
media	136.100	9.704	Água Régia	101.815	96.953	74.174	107.000	94.948	109.014	106.401	99.077	

ANEXO VII – Tabela com artigos que comparam diferentes métodos de abertura

	ZHOU <i>et al.</i> (1995)	ZHOU <i>et al.</i> (1996)	FLORIAN <i>et al.</i> (1998)	CHEN e MA (2001)	SANDRONI e SMITH (2002)
Método de Abertura	Sistema fechado em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas	Sistema aberto e em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas
Amostra	BCSS-1, NIES N°2, SRM 1645	NIST SRM 1645, NIES CRM No. 2, NRCC BCSS-1	CRM 277, CRM 320 e CRM 144R	SRMs 2704, 2709 e 2711	LGC 6126, LGC 6138 e PACS-1
Massa de amostra	500 mg		250 mg	500 mg	50 mg
Ácidos	HNO ₃ + HCl + HF em diferentes proporções	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HCl e HF	HNO ₃ e água régia	água régia e HF	HNO ₃ + HCl + HF em diferentes proporções
Elementos analisados	Cr, Cu, Mn, Pb e Zn	Hg	Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Se	V, Cd, Cu, Al, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, Mg, Pb, Cr,
Condições do experimento	Foram utilizados 15 mL de diferentes misturas ácidas e agitados por 3 minutos. Foi seguido o programa setado no micro-ondas com diferentes condições	4 misturas ácidas foram comparadas: HNO ₃ /H ₂ SO ₄ , HNO ₃ / HCl, HCl/ HNO ₃ e HCl/ HNO ₃ / HF 30 minutos em 200 °C	Método EPA3051A com HNO ₃ modificado (quantidade de ácido = 5 mL) Método otimizado com 5 mL de HNO ₃ por 25min e 250 °C Método com 4 mL de água régia por 25 min e 250 °C	12 mL de água régia foram utilizados em todos os experimentos. Água régia na placa água régia no micro-ondas Água régia + HF no micro-ondas: 4 mL de HF foi adicionado 16h antes da adição da água régia	3 programas diferentes sendo o tempo total de 36, 40 e 51 minutos com a potência variando de 0 a 1000 W
Instrumento para análise	FAAS e GFAAS	CV-AAS	ICP-OES e ICP-MS	GFAAS e ICP-OES	ICP-OES
Parâmetros analisados na otimização	Pressão máxima (3,45 a 13,79 x 10 ⁵ Pa); razão entre HCl e HNO ₃ (água régia, água régia invertida e HCl puro); Adição de HF (0 a 3 ml); Potência (60 a 100%) e Tempo de digestão (15 a 25 min)		Temperatura (155 a 250 °C), tempo de digestão (10 a 25 min) e adição de HCl		Tempo total e <i>Hold</i> em cada potência. 4 combinações de ácidos (6 mL HNO ₃ ; 10 mL HNO ₃ ; 3 mL HNO ₃ + 2 mL HF; 3 mL HNO ₃ + 2 mL HF + 1 mL HCl.
Conclusão resumida	A interação entre a composição da mistura ácida e a pressão máxima mostrou-se relevante, assim como a pressão e a potência. A adição de HF influenciou consideravelmente os resultados, mas devido aos potenciais problemas do seu uso, não foi recomendado e, caso muito necessário, limitar a 1 mL. O pior resultado foi o utilizando HCl puro. A influência da temperatura é significativa somente após um valor crítico.	As quatro combinações de ácidos fornecem bons resultados para a análise de mercúrio, mas é recomendado o uso de água régia devido a maior rapidez, segurança e por poder ser usada para análise de outros metais. Foram obtidas recuperações entre 92 e 108%.	A temperatura de 250 °C com 25 minutos foram as condições com maiores recuperações. O uso de HNO ₃ e água régia nessas condições foram comparados com o método EPA 3051A modificado. O método utilizando água régia se mostrou mais eficiente na digestão dos elementos avaliados, principalmente para elementos incorporados na matriz silicática como Cr, Ni e Pb.	Os dois métodos com água régia pura obtiveram recuperações dentro dos 20% aceitáveis para a maioria dos elementos analisados. A precisão para As, Cr e Se foi melhor no sistema aberto e para Fe, Mg e Ni, melhor em micro-ondas. A adição de HF aumentou a recuperação da maioria dos elementos. A média foi de 94%, contra 80% para água régia em sistema fechado e 74% em sistema aberto	O programa de 36 minutos foi o que apresentou melhor resultado (sendo 15 min de resfriamento). O uso de 6 mL de HNO ₃ apresentou melhores recuperações e CV. O aumento para 10 mL não aumentou a eficiência. A recuperação de alumínio mostrou-se muito superior quando foi utilizado HF, mas seu uso deve ser evitado.

	TUZEN <i>et al.</i> (2004)	MELAKU <i>et al.</i> (2005)	MENDONÇA <i>et al.</i> (2008)	GAUDINO <i>et al.</i> (2007)	OKORIE <i>et al.</i> (2010)
Método de Abertura	Incineração molhada e em micro-ondas	Sistema fechado e em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas
Amostra	GBW 07309 e GBW 07310	CRM 142 e CRM 143	MESS-3 e SRM 1645	LGC-6187, BCR-141R, IAEA SL-1 e Soil-7	GBW 07401 e SRM 2711
Massa de amostra	Aberto: 500 mg; Micro-ondas: 200-250 mg	Fechado: 3 g; Micro-ondas: 250 mg	250 mg	100 mg	500 mg
Ácidos	água régia, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ O ₂ e HClO ₄	HNO ₃ + HCl + HF em diferentes proporções	HNO ₃ + HCl + HF em diferentes proporções	Água régia + H ₂ O ₂ , água régia + HF, HNO ₃ + HF	Água régia
Elementos analisados	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn,	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, e Zn	Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn	As, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn
Condições do experimento	<p>Incineração molhada: 12 mL de água régia com aquecimento a 130 °C por 4h.</p> <p>Micro-ondas: 4 programas com tempo total variando de 21 a 40 min e potência de 250 a 550 W, com 3 misturas ácidas (4 HCl :2 HNO₃: 2 H₂SO₄ ; 6 HCl :2 HNO₃ : 2 HClO₄ e 6 HCl :2 HNO₃ : 2 H₂O₂)</p>	<p>Fechado: 26 mL de água régia invertida para 3g de amostra. Temperatura ambiente por 16h + 1h em 130 °C</p> <p>3 programações diferentes no micro-ondas:</p> <p>A: 8 mL água régia. Potência variando de 250 a 500 W por 14 minutos</p> <p>B: 1 mL HClO₄ + 5 HNO₃. Potência variando de 250 a 650 W por 25 minutos</p> <p>C: 8 mL água régia+ 2 mL HF + 2mL H₃BO₃. Potência variando de 0 a 600 W por 25 minutos</p>	<p>400 W por 5 min + 660 W por 20 min + 400 W por 5 min + 0 W por 10 min</p>	<p>HNO₃+HF: 45 min com potência de 250 a 650 W</p> <p>HCl + HNO₃+ HF : 19 min com potência de 0 a 1000 W</p> <p>HNO₃+HCl + H₂O₂ : 35 min com potência de 250 a 600 W</p> <p>Ao final do experimento, Ródio 10µg/L foi adicionado para minimizar a flutuação de sinal e diminuir o efeito matriz</p>	<p>Amostras foram pesadas e em seguida os ácidos foram adicionados. Os frascos foram selados e colocados no rotor do micro-ondas 4 por vez.</p>
Instrumento para análise	FAAS	ICP-MS	ICP-OES	k0-INAA and ICP-MS	ICP-MS e FAAS
Parâmetros analisados na otimização			Potência (600 a 890 W), tempo (30 a 40 min) e mistura de ácidos (8/0/0 a 2/6/1)		Volume de ácido (10 a 16 mL), tempo de digestão (10 a 30 min), Potência (550 a 800 W) e temperatura (80 a 180 °C)
Conclusão resumida	<p>O programa que utiliza 40 minutos e mistura ácida com HCl, HNO₃ e H₂SO₄ apresentou maiores recuperações.</p> <p>Em ambos os métodos obtém-se resultados com boa similaridade aos valores de referência, contudo, enquanto o método molhado é necessário um dia de preparo, o método do micro-ondas requer 1h de trabalho.</p>	<p>Recuperações:</p> <p>Fechado: 84 a 103%; A: 91 a 110%; B: 90 a 114% C: 84 a 118%</p> <p>A método que utiliza água régia em micro-ondas mostrou-se o mais indicado devido à melhor recuperação, menor desvio, menor consumo de ácidos e tempo.</p>	<p>O ácido clorídrico e o aumento do tempo favorecem o processo de digestão. O HF não aumentou significativamente a recuperação dos elementos analisados. A potência não foi significativa.</p>	<p>Recuperações obtidas variaram de 81 a 122%.</p> <p>O zinco apresentou um tendência negativa utilizando os 3 métodos.</p>	<p>As condições que apresentaram melhores resultados foram:</p> <p>Temperatura: 160 °C Potência: 750 W Tempo: 25 min Volume de ácido: 13 mL</p>

	GUVEN e AKINCI (2011)	OLIVEIRA (2012)	ZHOU <i>et al.</i> (2012)	SILVA (2013)	CHAND (2013)
Método de Abertura	Sistema fechado e em micro-ondas	Sistema aberto e em micro-ondas	Sistema fechado em micro-ondas	Sistema aberto e em micro-ondas	Fusão alcalina e sistema fechado em micro-ondas
Amostra	Estuarine sediment-1646a e San Joaquin soil- 2709	SRM 2704 Buffalo River Sediment	GBW07445	10 amostras de solo	NIST 8704
Massa de amostra	Aberto – 1 g; Micro-ondas - 100 mg	200 mg	200 mg	500 mg	Digestão ácida: 250 mg; Fusão: 100 mg
Ácidos	HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂ e HF	HNO ₃ 8M ou HCl 0,1M	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , HCl, água régia, H ₂ SO ₄ e HF	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , HCl, água régia e HF	Água régia
Elementos analisados	Cr, V, Pb, Zn	As, Cd, Pb, e Se	Cd, Cu, Pb e Zn	Zn, Cd, Pb, Ni e Hg e Cu	Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn
Condições do experimento	Aberto: Baseado no USEPA 3050B - Adições sequenciadas de ácidos HNO ₃ e H ₂ O ₂ com aquecimento. Micro-ondas: potências de 200, 400 e 600 W com tempos diferentes em cada experimento	Aberto: 10 mL de HCl a temperatura ambiente com agitação por 2h Micro-ondas (baseado no USEPA 3051A): 10mL de HNO ₃ - 500W por 5 min + 0w por 1 min + 500W por 5 min + 0w por 2 min + 500W por 5 min	Amostra foi pesada no próprio frasco do micro-ondas e adicionou-se a mistura ácida correspondente. Seguiu-se, então, as especificações de cada corrida.	Condições dos métodos EPA 3050B, EPA 3051A e EPA 3052	AD: 6 mL de água régia. Digestão com o seguinte programa: 200 W por 5min + 500 W por 5 min + 1000 W por 15 min + 15 min de refrigeração AF: Padrão + 500 mg de tetraborato de lítio. Foi feita uma fusão por 15 min a 1100 °C e o fundido transferido para um recipiente com 4 mL de HCl e 46 mL de água ultrapura agitado por 30 min.
Instrumento para análise		GFAAS, ICP-OES e CVAAS	FAAS		ICP-OES
Parâmetros analisados na otimização	Tempo de cada potência (<i>hold</i> de 6 ou 7 min da etapa 2 e <i>hold</i> de 1 ou 2 min na etapa 3), Adição de HCl ou não		5 diferentes misturas ácidas e programas com temperatura variando de 150 a 200 °C e tempo de <i>hold</i> de 5 a 15 minutos.		
Conclusão resumida	A abertura em micro-ondas foi mais eficiente que o método EPA 3050B para a maioria dos elementos, principalmente para extração do Pb. A adição de HCl melhorou os resultados.	Observou-se que o método de extração com HCl 0,1 M é mais brando que o método com HNO ₃ 8 M em micro-ondas. O primeiro permite uma boa recuperação (75% < R < 125%) e o segundo determina os metais mais fracamente ligados, associados às fases mais instáveis e reativas do sedimento.	Condição ótima obtida: 200 °C por 5 minutos usando a combinação de 4 ml HNO ₃ , 2 ml H ₂ O ₂ e 1 ml HF	O método USEPA 3052 resultou em uma maior concentração dos metais nas amostras analisadas, contudo, superestima a concentração biodisponível, não sendo recomendado pela legislação brasileira para fins regulamentares. Em relação aos outros métodos, o EPA 3051A se mostrou mais eficiente que o EPA3050B, pois apresentou maiores concentrações em menor tempo de abertura, com menor quantidade de ácidos e menos risco de contaminação.	O método de digestão ácida não obteve boa recuperação somente para o Alumínio (73%). O método de digestão ácida com água régia apresentou uma recuperação média dos 10 elementos maior (93%) que a fusão alcalina (85%). O primeiro método se mostrou mais adequado para análise de elementos menores e voláteis (As, Cu, Pb e Zn), já o segundo, para determinar metais silicáticos e refratários (Al, Co, Cr e Fe). Foram consideradas satisfatórias precisão e acurácia de 20%.