

# VALIDAÇÃO DA TÉCNICA DE DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE BÁRIO EM ÁGUAS COM USO DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA (ICP- OES)

## VALIDATION OF THE TECHNIQUE FOR DETERMINING IN WATER BARY CONTENTS OF PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (ICP-OES)

AMANDA LUIZA SOARES **MORAIS**<sup>1\*</sup>, DENIZE APARECIDA **MARTINS**<sup>1</sup>, LETTICIA MORONARI **ANDRADE**<sup>1</sup>, RAGILA SABRINA PEREIRA **FERNANDES**<sup>1</sup>, RONALDO ANTUNES SILVA **JUNIOR**<sup>1</sup>, TALITA JULIANE **FALCÃO**<sup>1</sup>, BRUNO SANTOS **MALAQUIAS**<sup>2</sup>

1. Acadêmico do curso de graduação do curso Engenharia Química da Faculdade Única de Ipatinga; 2. Professor Mestre, Disciplina de Engenharia Ambiental e tratamento de resíduos do curso de Engenharia Química da Faculdade Única de Ipatinga

\*Rua Efigênia Moreira Quirino, 154, Nossa Senhora da Penha, Coronel Fabriciano, Minas Gerais, Brasil. CEP: 35170-072.  
[luiza.amandasm@gmail.com](mailto:luiza.amandasm@gmail.com).

Recebido em 03/09/2021. Aceito para publicação em 20/09/2021

### RESUMO

O presente artigo aborda a validação do uso da técnica de espectrometria óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) na quantificação dos teores de bários (Ba) em águas. Em relação aos parâmetros analíticos, foram avaliados o tempo de digestão, o tempo de aquecimento, a quantidade de ácido para digestão, o fluxo do nebulizador, a potência do plasma, o fluxo do gás auxiliar e o fluxo do gás para formação do plasma. Os resultados evidenciaram que as variáveis significativas para o melhor desempenho do equipamento foram a temperatura de aquecimento para digestão, o fluxo do nebulizador e a potência. Os melhores resultados alcançados, após a otimização, foram com o uso de potência do plasma de 1300 W, fluxo do nebulizador de 0,20 L/min e fluxo do gás auxiliar de 0,30 L/min. Em relação à validação, o método se mostrou adequado para determinação de sódio em águas, apresentando seletividade e robustez adequada, bem como a repetitividade e precisão intermediária. O limite de detecção foi de 0,07 mg/L e o limite de quantificação de 0,09 mg/L.

**PALAVRAS-CHAVE:** espectrometria, bário (Ba), otimização, análises, plasma.

### ABSTRACT

This article addresses the validation of the use of the inductively coupled plasma optical spectrometry technique (ICP-OES) in the quantification of barium (Ba) contents in water. Regarding the analytical parameters, the digestion time, heating time, digestion time, amount of acid for digestion, nebulizer flow, plasma power, auxiliary gas flow and gas flow were taken. for plasma formation. The results showed that the relevant variables for the best performance of the equipment were the heating temperature for digestion, the nebulizer flow and power. The best results achieved, after optimization, were with the use of plasma power of 1300 W, nebulizer flow of 0.20 L / min and auxiliary gas flow of 0.30 L / min. Regarding validation, the method is suitable for the determination of sodium in water, collection of adequate selectivity and

robustness, as well as the repeatability and intermediate precision. The detection limit was 0.07 mg / L and the quantification limit 0.09 mg / L.

**KEYWORDS:** spectrometry, barium (Ba), optimization, analysis, plasma.

### 1. INTRODUÇÃO

O Bário é elemento químico pertencente à família dos metais alcalinos terrosos, sendo encontrado na natureza de forma combinada, nas formas de barita (sulfato de bário natural) e a witherita (carbonato de bário)<sup>1</sup>.

De acordo com Merilino (2013)<sup>2</sup>, por apresentar toxicidade elevada e devido a aspectos ambientais como o bioacúmulo em corpos d'água, o bário não é um elemento químico essencial à saúde humana. A forma de contaminação mais frequente por esse metal é a ingestão de alimentos, sendo permitido quantidades inferiores a 0,002 mg/g. Por se tratar de um metal potencialmente tóxico e geralmente presente nas águas em baixas concentrações, a utilização de técnicas de análises instrumentais é importante para melhores resultados.

A espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) é uma técnica analítica muito usada para análises qualitativas e quantitativas. Ela fundamenta-se na utilização do plasma como fonte de ionização, onde ocorre a excitação dos átomos, que liberam energia em forma de radiação eletromagnética. A facilidade de se identificar o elemento presente na amostra se dá pelo fato de cada elemento emitir um comprimento de onda diferente e específico<sup>3</sup>.

O objetivo geral do trabalho é validar o método utilizando a técnica de ICP-OES, para a determinação de bário em águas, sendo os resultados estatisticamente avaliados com uso do Minitab 18.

## A espectroscopia de plasma óptico (ICP-OES) e aplicações

A técnica de espectroscopia de plasma óptico (ICP-OES) fundamenta-se na utilização do plasma como fonte de ionização e excitação, no qual os átomos liberam energia em forma de radiação eletromagnética no espectro do UV-VIS. Cada elemento emite um comprimento de onda diferente, o que facilita sua identificação presente na amostra<sup>4</sup>.

A técnica de ICP-OES tem uma vasta área de aplicação, como no monitoramento da água residual e resíduos sólidos, análises de solo, determinação dos metais, entre outros. Suas aplicações podem variar dependendo do comportamento da amostra, desde uma análise de componentes presentes em um processo de fabricação de um determinado tipo de alimento a análise no ramo metalúrgico, uma vez que seu uso pode ser tanto quantitativo quanto qualitativo<sup>5</sup>.

É uma importante ferramenta de análise, seu equipamento é composto por um rolo de radiofrequência (RF), um sistema de introdução de amostra, o plasma induzido acoplado de gás argônio, uma tocha, uma superfície de sistema óptico para obtenção do sinal analítico e um dispositivo computacional para a avaliação do sinal analítico<sup>6</sup>.

### Funcionamento do plasma

O plasma é um gás ionizado neutro, geralmente o argônio, que possui o mesmo número de íons e elétrons são usados como fontes de ionização. Em um campo magnético com oscilação será formado e conservado por uma fonte de frequência alta<sup>7</sup>. O plasma atinge altas temperaturas, podendo alcançar até 10.000 K. Essa temperatura, quando atingida faz com que o analito evapore por completo, como também causa uma alta eficiência de atomização e ionização, menos interferências químicas a respeito da combustão da chama e o processo de atomização acontecer em ambientes inertes.

Algumas vantagens notáveis nesse processo é que a temperatura transversal do plasma é uniforme, o caminho óptico é estreito, o que minimiza a auto absorção, fornece maior faixa linear de trabalho e produtividade. No entanto, existem algumas desvantagens nessa técnica, pois ela não é tolerante com solventes orgânicos, que formam depósitos de carbono no tubo de quartzo e no injetor, favorecendo a ocorrência de contaminação nas amostras e instabilidade do sinal. Além disso, a utilização de grandes concentrações de argônio eleva o custo das análises<sup>8</sup>.

O sistema de introdução do ICP-OES é constituído por três tubos homocêntricos com entradas diferentes de gás. O plasma com acoplamento indutivo se forma em uma tocha de quartzo, que recebe argônio a velocidade predeterminada. O “gás de plasma” trata-se de um fluxo de argônio que, correndo tangencialmente entre o tubo externo e o intermediário, forma o plasma, por meio de uma descarga elétrica e um campo magnético. O “gás auxiliar” tem a função de agir como refrigerante para agir contra o aquecimento exagerado da tocha. O “gás

auxiliar” junto com o “gás do plasma” é disseminado com elétrons na bobina tesla, sendo que o fluxo deles acontece no tubo intermediário. Já no tubo central a amostra é conduzida em forma de aerossol para o interior do plasma, estimulando que ocorra um terceiro fluxo de argônio, cumprindo a função de um gás de arraste<sup>9</sup>.

### Validação analítica

A validação de dados é o desenvolvimento de um método analítico, adaptação ou a implementação de um método já conhecido. Existem muitas definições de validação, e esta, envolve o processo de avaliação de dados que já foram estabelecidos, garantindo a confiabilidade dos resultados. O objetivo dessa etapa dentro de um estudo é demonstrar se a técnica analítica usada é adequada. Para a validação de um método analítico, é importante que seja considerada a especificação do método e sua caracterização por meio da seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão, robustez, linearidade, intervalo de trabalho e função da resposta<sup>10</sup>.

A seletividade é a capacidade que o método de estudo tem de avaliar o elemento de interesse, ou seja, é capacidade de detecção de uma substância. Esse parâmetro de validação é usado em análises qualitativas, geralmente para determinação do teor de um elemento e propriedades físicas, por exemplo. Um método é dito seletivo quando o processo de análise produz diversas respostas, sendo possível a sua identificação. Caso haja somente a resposta para um analito, esse método é dito específico, podendo comparar a seletividade e especificidade de um método analítico<sup>11</sup>.

Com relação ao limite de detecção, trata-se de um parâmetro em que a menor concentração do elemento de estudo é detectada, mas não quantificada. De acordo com o INMETRO, é fundamental a realização de no mínimo sete replicadas, para que seja determinado o limite de detecção. Com relação ao limite de quantificação, tem a finalidade de quantificar a menor concentração do elemento, de forma precisa e exata. Existem muitas formas de se calcular o limite de quantificação nas mais variadas abordagens, tais como: avaliação, percepção visual, relação sinal/ruído e estimativa a partir da curva analítica. Os parâmetros de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) levam em consideração o desvio padrão, o slope, que é o coeficiente angular, obtido na análise<sup>12</sup>.

Em relação à precisão de um método analítico, ela consiste na variação de resultados que foram encontrados durante as análises realizadas e é necessário que haja uma concordância nessa variação entre os resultados medidos. A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto ou pelo coeficiente de variação (CV). Esse parâmetro de validação se difere da exatidão, que é o grau de concordância entre os resultados obtidos e o resultado de referência, sendo o resultado real da análise<sup>13</sup>.

Quanto à robustez de um método, é avaliada pela sua eficiência ao preservar o desempenho previsto,

devido sua capacidade de se manter constante em determinadas variações ou modificações, quando estas são inseridas ao método. Para a determinação da robustez, deve-se considerar alguns fatores como o tempo de extração na preparação da amostra; variação do pH da solução; entre outros fatores. De acordo com o INMETRO, quanto maior for a robustez do método maior será a sua confiança, quando relacionado à precisão. Para a determinação da robustez, designa-se os fatores nominais por letras maiúsculas, de A até G e a variação, por letras minúsculas de a até g, conforme indicação da Tabela 1<sup>14</sup>.

**Tabela 1.** Matriz dos fatores para a avaliação da robustez do método

Valor do Fator	Combinação Ensaçada							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a
B OU b	B	B	b	b	B	B	b	b
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	C
D ou d	D	D	d	d	d	d	D	D
E ou e	E	e	E	e	e	E	e	E
F ou f	F	f	f	F	F	f	f	F
G ou g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	t	u	z	w	x	y	z

Fonte: Inmetro, 2007<sup>15</sup>

De forma geral, o teste de robustez é utilizado para indicar os fatores que podem influenciar na resposta do método a ser estudado. O teste de Youden, por exemplo, é eficiente para este tipo de avaliação. Ele permite que seja avaliado não somente a robustez, mas também a influência das variações no resultado<sup>16</sup>.

O parâmetro de linearidade produz resultados proporcionais à quantidade do analito, em um intervalo específico. Pode ser observado, por meio de curvas analíticas, como resultado dos ensaios realizados. É importante que o coeficiente de correlação seja igual a 1 e o coeficiente angular diferente de zero<sup>17</sup>.

Um teste estatístico muito usado para avaliação dos métodos instrumentais é a análise de variância (ANOVA), que é, também, um dos meios utilizados para avaliar a linearidade. Nessa etapa, é necessário que o nível de significância seja menor que 0,05 e maior que 0,01. Ademais, existem outras formas de analisar a linearidade como, por exemplo, a relação entre a concentração recuperada e a de fortificação, que precisa ser linear, o que possibilita medir a capacidade de desvio linear da recuperação ideal<sup>18</sup>.

O intervalo de trabalho, também avaliado na validação, considera a faixa entre os limites de quantificação, sendo inferior e superior, conforme o método analítico. De acordo com a ANVISA, o intervalo de trabalho procede da linearidade e a pretensão do método, tendo como base o nível de concentração do analito<sup>19</sup>.

Como resultado da calibração do equipamento em um intervalo de trabalho tem-se a função da resposta ou gráfico analítico, que é a etapa que deve apresentar os dados estatísticos, os coeficientes de correlação, equação de regressão linear, sendo possível determinar a relação entre a resposta encontrada durante o processo de análise e a concentração. Para a elaboração do gráfico analítico é importante que haja a utilização de, no mínimo, cinco valores de concentração encontradas num intervalo de tempo definido<sup>20</sup>.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia do estudo consistiu em analisar os dados que foram obtidos por meio da técnica de espectrometria, levando em consideração alguns parâmetros relevantes para a validação desse método.

Inicialmente, para determinação do teor de bário em águas, preparou-se uma análise em “branco” com 100 mL de água desmineralizada. Foram adicionados 5 mL do ácido nítrico que é utilizado na preservação da amostra, e reduzido o volume para aproximadamente 60 mL. Após esse processo inicial, a amostra em “branco” foi colocada em frascos do bloco digestor, adicionando em cada recipiente 5 mL de ácido nítrico com alta concentração. A temperatura ideal do bloco, para a análise do branco, foi de 100°C, que foram transferidos após essa etapa para um balão volumétrico de 100 mL. A amostra passou por uma etapa de resfriamento e homogeneização.

Para o desenvolvimento relacionado aos parâmetros de ajuste do método em estudo, baseou-se na aplicação do planejamento experimental fatorial completo, que permitiu avaliar as possíveis interações existentes no meio reacional, visando estabelecer os fatores de influência na efetividade do método. Para isso, realizou-se a elaboração do diagrama de Ishikawa, com o objetivo de proporcionar e organizar o raciocínio com relação aos dados e parâmetros que seriam analisados.

Para o planejamento fatorial foram utilizados 32 experimentos, conforme a Tabela 2.

A replicação durante o planejamento significa que cada tratamento deverá ser exercitado novamente, ou seja, deverá ser realizado em algum ponto do experimento, porém de uma forma aleatória, não sendo um processo repetitivo.

O planejamento experimental, pode ser modelo conforme a equação (1):

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_j + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta_{ij}) + (\tau\gamma_{ik}) + (\beta\gamma_{jk}) + (\tau\beta\gamma_{ijk}) + \dots + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

A equação (1) relaciona a média dos resultados ( $\mu$ ); o efeito principal do fator  $X_1$  ( $\tau_j$ ); o efeito principal do fator  $X_2$  ( $\beta_j$ ); o efeito principal do fator  $X_3$  ( $\gamma_k$ ); o efeito de interação entre os fatores  $X_1$  e  $X_2$  ( $\tau\beta_{ij}$ ); o efeito de interação entre os fatores  $X_1$  e  $X_3$  ( $\tau\gamma_{ik}$ ); o efeito de interação entre os fatores  $X_2$  e  $X_3$  ( $\beta\gamma_{jk}$ ); o efeito das interações entre os fatores  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  ( $\tau\beta\gamma_{ijk}$ ) e o erro experimental ( $\varepsilon_{ijk}$ ).

**Tabela 2.** Planejamento experimental para obtenção da melhor configuração instrumental para análise de Ba.

Potência (W)	Vazão do plasma (L/min)	Gás auxiliar (L/min)	Nebulizador (L/min)	Vazão da bomba (L/min)
1300	15	0,3	0,4	1,2
1400	15	0,4	0,4	1,5
1400	15	0,3	0,4	1,2
1300	15	0,4	0,3	1,5
1400	17	0,3	0,3	1,2
1400	17	0,4	0,3	1,5
1300	17	0,3	0,4	1,2
1300	15	0,3	0,3	1,2
1400	15	0,3	0,3	1,5
1400	15	0,4	0,3	1,5
1300	15	0,4	0,3	1,2
1300	17	0,3	0,3	1,5
1300	17	0,4	0,4	1,2
1300	15	0,4	0,4	1,5
1300	17	0,4	0,4	1,5
1300	15	0,3	0,3	1,5
1300	17	0,4	0,3	1,2
1300	17	0,4	0,3	1,5
1400	17	0,3	0,4	1,5
1400	15	0,3	0,3	1,2
1400	15	0,3	0,4	1,5
1300	15	0,4	0,4	1,2
1400	17	0,3	0,3	1,5
1400	17	0,3	0,4	1,2
1300	17	0,3	0,4	1,5
1300	15	0,3	0,4	1,5
1400	15	0,4	0,3	1,2
1400	17	0,4	0,4	1,2
1400	17	0,4	0,3	1,2
1400	17	0,4	0,44	1,5
1300	17	0,3	0,3	1,2
1400	15	0,4	0,4	1,2
1300	15	0,3	0,4	1,2
1400	15	0,4	0,4	1,5
1400	15	0,3	0,4	1,2
1300	15	0,4	0,3	1,5
1400	17	0,3	0,3	1,2
1400	17	0,4	0,3	1,5
1300	17	0,3	0,4	1,2
1300	15	0,3	0,3	1,2

Fonte: autores, 2020.

Para a análise de dados relacionados à validação da técnica de espectrometria, será utilizado o programa estatístico Minitab 18, capaz de fornecer de forma clara e detalhada as variáveis de importância para o estudo.

Como resultado desta análise serão obtidos como respostas diversas informações, entre elas o Diagrama de Ishikawa, que forneceu as variáveis significativas para a determinação do teor de bário e que são importantes para os resultados do estudo. Além disso foi analisado, também, o resultado da ANOVA usando como indicativo o resultado do valor-p. Esse indicador, na análise estatística, foi considerado importante quando apresentou valores menores de 0,15 que é o alfa usado nesse caso. As variáveis que obtiverem como resultado o valor-p maiores que o alfa, foram consideradas como aquelas que não possuem importância significativa para o modelo de análise.

Além disso, os gráficos de resíduos e o gráfico de efeitos principais também foram analisados nesse estudo, observando o comportamento das variáveis conforme o resultado apresentado em cada um deles.

Por meio dessa análise foi possível confirmar se a

técnica de espectrometria de emissão óptica é um método válido para a determinação do teor de bário, além da oportunidade de melhorar o processo como um todo, principalmente com relação aos fatores que apresentaram resultados significativos em alguns dos parâmetros que foram propostos.

A avaliação da seletividade foi realizada preparando padrões com interferente e sem interferente na matriz de interesse e posteriormente realizado a comparação entre os dois resultados.

Quanto a linearidade do método, ela foi realizada utilizando as regiões de 0,50 a 10,0 mg/L e posteriormente avaliada pelo coeficiente de correlação e outros tratamentos estatísticos, obtido através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados. Esta avaliação exige que se tenha conhecimento sobre a relação entre a variável dependente a ser medida e a concentração do analito (variável independente).

A faixa de trabalho foi definida previamente para os valores de 0,50 – 10,00 mg/L. Todavia, é necessário avaliar se esta faixa permanece linear durante o intervalo estimado. A faixa linear foi obtida pela preparação de diferentes concentrações do analito de interesse partindo do branco até a concentração máxima de 10,00 mg/L e avaliando a linearidade através do coeficiente de correlação. A faixa de trabalho foi avaliada através da medição de 7 replicatas do branco e 7 replicatas dos materiais de referência (padrões) em diferentes concentrações, preparados de forma independente, ou seja, as alíquotas não foram provenientes da mesma solução mãe. Esta medida também serve como confirmação da faixa linear.

Em relação ao limite de detecção, sua avaliação foi realizada com o uso de 7 replicatas do branco nas condições operacionais pré-estabelecidas. O desvio-padrão foi estimado e a partir dele calculado a estimativa do limite de detecção (LD). Da mesma forma, os valores foram utilizados, também, para a determinação do limite de quantificação (LQ).

Quanto à tendência, ela foi avaliada empregando materiais de referência certificados. Uma vez que estes materiais possuem a concentração declarada, estimou-se a porcentagem de recuperação obtida na determinação do analito de interesse.

A precisão foi avaliada em função do coeficiente de variação durante o ensaio dos padrões de calibração. Este valor normalmente é empregado em circunstâncias específicas de medição.

A avaliação da repetitividade do método foi realizada através da medição sucessiva sobre um material de referência certificado tomando o devido cuidado de manter as condições de repetitividade, a saber: (i) mesmo procedimento de medição; (ii) mesmo observador; (iii) mesmo instrumento usado sob mesmas condições; (iv) mesmo local, e (v) repetições no menor espaço de tempo possível. A repetitividade foi expressa quantitativamente em termos da característica de dispersão dos resultados através dos ensaios dos padrões.

O limite de repetitividade foi avaliado tomando

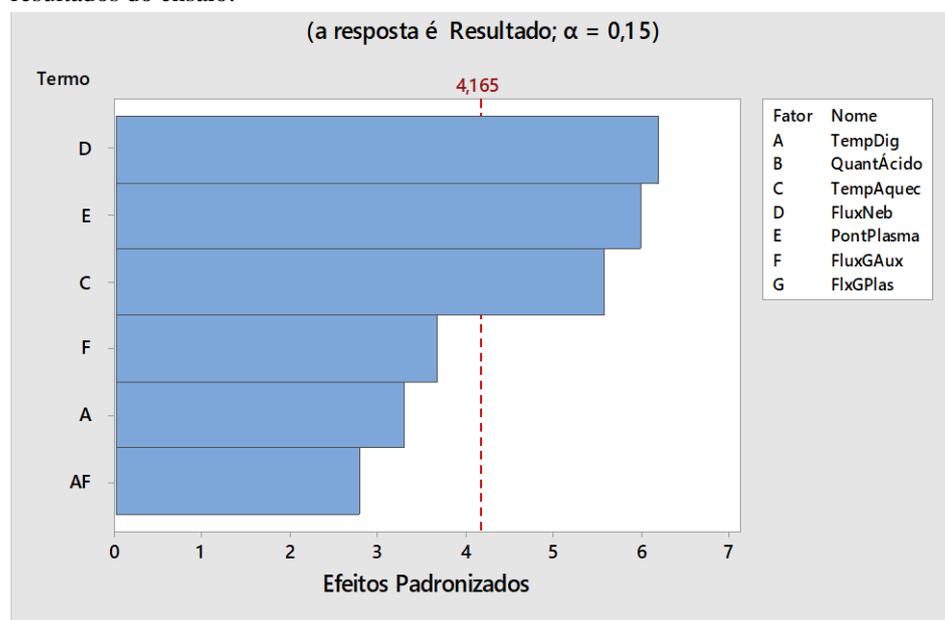
como base o desvio-padrão obtido para cada nível de concentração utilizado na curva de calibração. Sua determinação permite decidir se uma variação existente entre replicatas de uma mesma amostra é aceitável ou não.

Já a precisão intermediária foi avaliada ensaiando materiais de referência em diferentes concentrações, abrangendo assim a faixa da curva de calibração. O teste de robustez foi avaliado usando 8 medições de forma separada para identificar os efeitos das variações das 7 diferentes etapas, sendo as medições realizadas em ordem aleatória. Os fatores nominais foram identificados por letras maiúsculas e a variação pela letra minúscula correspondente. Quando a combinação 1 foi realizada, o resultado foi denominado s; quando a combinação 2 foi ensaiada o resultado foi t e assim sucessivamente até o fim do ensaio das 8 combinações. Posteriormente estes resultados são avaliados e não tendo diferença significativa pode-se estimar a média e o desvio padrão das 8 combinações

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Otimização do método analítico

Na figura 1 é mostrado o gráfico de Pareto, que destaca as principais variáveis capazes de influenciar os resultados do ensaio.



**Figura 1.** Análise de Pareto dos efeitos padronizados para análise das variáveis. **Fonte:** autores, 2020.

Os resultados apresentados na Figura 1 mostraram que das seis variáveis em análise (considerando a interação Tempo de Digestão X Fluxo do Gás Auxiliar), apenas três são consideradas relevantes. Usando a técnica Stepwise, disponível no Minitab 18, foi verificado que estas variáveis são: a temperatura de aquecimento (fator C), fluxo de nebulizador (fator D) e potência de plasma (fator E), sendo esses de grande

importância para um melhor resultado conforme os dados disponíveis.

**Tabela 3** Análise de variância para visualização de valor R<sup>2</sup> e valor-p das variáveis de importâncias.

Termo	Efeito	Coefficiente	EP de Coef.	Valor T	Valor-P	VIF
Constante	-	0,04185	0,00140	29,80	0,021	-
TempDigestão	0,000036	0,000018	0,000006	3,29	0,188	50,00
TempAquec	-0,000052	-0,000026	0,000005	-5,57	0,113	1,00
FluxNeb	-0,005800	-0,002900	0,000469	-6,19	0,102	1,00
PotPlasma	0,000011	0,000006	0,000001	5,99	0,105	1,00
FluxGAuxiliar	0,02167	0,01084	0,00296	3,66	0,170	10,00
TempDig x FluxGAuxiliar	-0,000174	-0,000087	0,000031	-2,79	0,219	59,00

**Fonte:** Autores, 2020.

As demais variáveis, apesar de ser importante definir seus valores para elaboração de um método padronizado, não impactam diretamente o desempenho do equipamento, afetando o resultado de medição. Desta forma, sua definição está diretamente relacionada com a experiência do próprio analista ou da indicação de valores sugeridas no manual do fabricante.

Nas tabelas 3 e 4 são apresentados os resultados da análise de ANOVA, coeficientes codificados e outros parâmetros.

De acordo com a tabela 3, observa-se que o valor-p das variáveis de importâncias, são menores que 0,15,

alfa que foi determinado para o modelo em estudo. Os valores-p apresentados mostraram significância, como a potência do plasma, que apresentou um valor de 0,10, e a variável fluxo de nebulizador que apresentou um valor de 0,102, sendo menores que o alfa de 0,15, o que apresenta uma grande significância para que haja ótimos resultados no processo de análise.

Por sua vez, as variáveis que apresentaram valores acima de 0,15, como é o caso do tempo de digestão e fluxo do gás auxiliar. Outro ponto importante apresentado no gráfico e que deve ser analisado é o valor de R<sup>2</sup> que apresentou 99,28%,

sendo um ótimo resultado (desejáveis valores próximos de 1).

Conforme apresentado na tabela 4, os resultados de VIF (fator de influência da variância) das variáveis de importância que apresentou valores igual a 1, o que indica que a variância não está afetando diretamente os resultados.

**Tabela 4.** Coeficientes codificados, análise do VIF das variáveis em questão.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	6	0,000001	0,000000	22,85	0,159
Linear	5	0,000001	0,000000	23,74	0,155
TempDig	1	0,000000	0,000000	10,80	0,188
TempAquec	1	0,000000	0,000000	31,06	0,113
FluxNeb	1	0,000000	0,000000	38,27	0,102
PontPlasma	1	0,000000	0,000000	35,84	0,105
FluxGAux	1	0,000000	0,000000	13,36	0,170
Interações de 2 fatores	1	0,000000	0,000000	7,77	0,219
TempDig*FluxGAux	1	0,000000	0,000000	7,77	0,219
Erro	1	0,000000	0,000000		
Total		7	0,000001		
S	<b>R<sup>2</sup></b>	R <sup>2</sup> (aj)	R <sup>2</sup> (pred)		
0,0000663	<b>99,28%</b>	94,93%	53,66%		

Fonte: Autores, 2020.

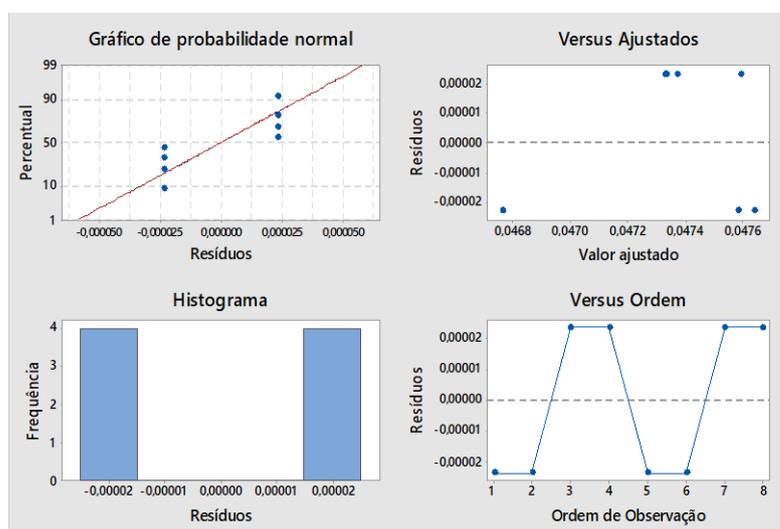


Figura 2. Gráfico de resíduos de resultado. Fonte: Autores, 2020.

os pontos bem distribuídos ao redor da linha central. O histograma não traz muitas informações devido a quantidade apresentadas no modelo, sendo assim, não foram formuladas decisões a partir de sua análise. Na Figura 3 são apresentados os resultados da análise de efeitos principais. Conforme o gráfico de efeitos principais, para uma melhor média de resultado é melhor usar um fluxo de nebulizador de 0,30 L/min, conforme a inclinação do gráfico. Da mesma forma, o melhor resultado será alcançado com o uso do fluxo de gás auxiliar de 0,20 L/min. As demais variáveis não apresentaram efeito significativo em relação aos resultados.

A interação Tempo de Digestão X Fluxo de Gás Auxiliar e o Tempo de Digestão foi analisada e o resultado é mostrado na Figura 4.

Conforme a Figura 4, não há uma interação significativa entre o tempo digestão e o fluxo de gás. Porém, pode-se observar que para uma maior média nos resultados e uma otimização no processo, ao usar um tempo de 60 minutos poderá ser obtida uma média maior com um fluxo de gás de 0,20 L/min, o que pode contribuir para melhorar o limite de quantificação do método.

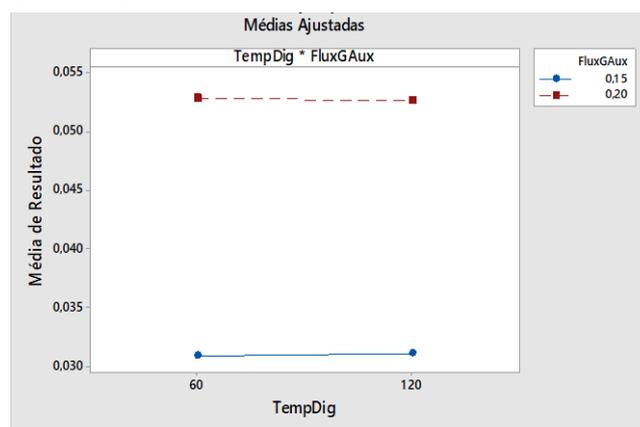


Figura 4. Gráfico de interação. Fonte: Autores, 2020.

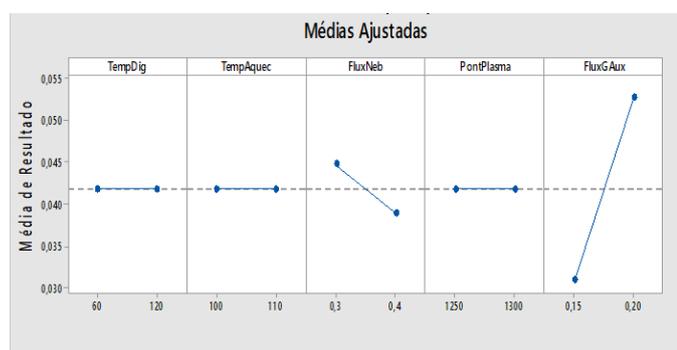


Figura 3. Gráfico de efeitos principais. Fonte: Autores, 2020.

De acordo com a Figura 2, os resultados estão distribuídos de forma adequada, não evidenciando a existência de um vício ou sua influência ao longo do tempo. As variações ocorridas são oriundas do próprio processo, ou seja, do sistema de medição.

O gráfico de probabilidade normal, conforme a distribuição apresenta uma característica própria e com

## 3.2. Validação do Método Analítico.

### 3.2.1. Seletividade

A avaliação da figura 5 permite verificar que não há mudanças significativas na resposta instrumental quando se analisa o sódio na presença de interferentes, ou seja, a matriz não interfere na resposta produzida pelo instrumento. Pode-se ainda afirmar que o método apresenta boa sensibilidade para o analito em questão, observando-se os valores das respostas instrumentais obtidos, o que permite dizer que os parâmetros empregados proporcionam uma adequada identificação do analito.

Na figura 5, as amostras “com matriz” são aquelas que possuem, em sua composição, teores de diferentes analitos, sendo utilizada padrões analíticos para sua formulação (Fe, Ca, Mg, Na, K, Al, Zn e outros). Já as amostras assinaladas como “sem matriz” são aquelas que contém somente o analito Ba.

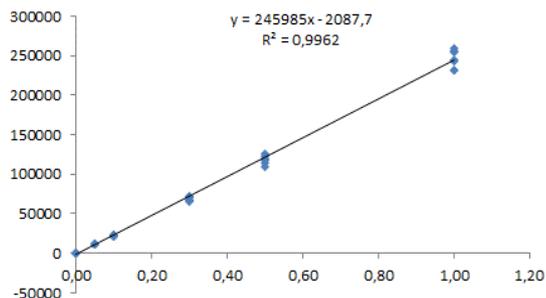


Figura 5. Análise de seletividade. Fonte: Autores, 2020.

### 3.2.2. Linearidade

A avaliação da curva de calibração, para o analito Ba, demonstrou que o método empregado possui a capacidade de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais a concentração do analito de interesse, dentro da faixa de trabalho definida previamente, quando se avalia o coeficiente de correlação. O resultado é mostrado na Figura 6.

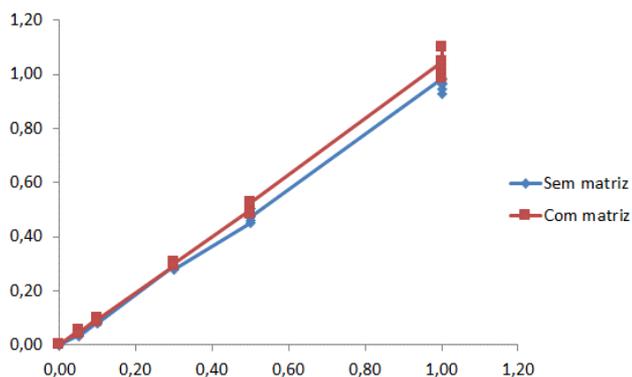


Figura 6. Curva de calibração (linearidade). Fonte: Autores, 2020.

### 3.2.3. Faixa de trabalho e faixa linear

A faixa de trabalho foi definida a partir dos valores médios encontrados para as amostras testadas neste trabalho (0,50 mg/L a 10,0 mg/L). A linearidade para esta faixa foi testada e comprovada no item 3.2.2., demonstrando ser adequada para utilização.

### 3.2.4. Limite de Detecção

O limite de detecção foi estimado com base nos resultados obtidos da análise do branco, conforme mostra a tabela 5.

Tabela 5. Resultados da amostra em branco para determinação do L.D.

Amostra	Concentração (mg/L)							D.P. (mg/L)	L.D. (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7		
Branco	0,05947	0,05873	0,05390	0,05820	0,06246	0,05559	0,06093	0,00295	0,07

### 3.2.5. Limite de detecção

O L.Q. do método foi estimado também com base nos resultados obtidos para a amostra em branco, conforme tabela 6.

Tabela 6. Resultado do L.Q. para o analito Ba.

Amostra	Concentração (mg/L)							D.P. (mg/L)	L.Q. (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7		
Branco	0,05947	0,05873	0,05390	0,05820	0,06246	0,05559	0,06093	0,00295	0,09

### 3.2.6. Tendência (bias)

Para avaliação da tendência (bias) do método para sódio foi analisado o padrão (MRC) da Merck ICP Multi Element Standard Solution VI CertiPUR, lot.-nº HC803266, com teor certificado de sódio de (9,8 ± 0,5) mg/L. O resultado obtido e a avaliação encontram-se presentes na tabela 7.

Tabela 7. Avaliação da tendência para análise de Ba.

Amostra	Concentração (mg/L)							Z - score	Resultado
	1	2	3	4	5	6	7		
CertiPur VI	11,045	10,717	10,114	11,004	10,836	10,092	11,245	1,84	Aceito

### 3.2.7. Repetitividade e limite de repetitividade

Os valores obtidos para a repetitividade e os limites de repetitividade de cada faixa se encontram na tabela 8.

Tabela 8. Avaliação da repetitividade do método para análise de Ba.

Referência (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio-Padrão	n	Significância	Limite de Repetitividade (mg/L)
0,5000	0,6161	0,00840	7	0,95	0,024
1,0000	1,09	0,026	7	0,95	0,072
2,5000	2,64	0,043	7	0,95	0,121
5,0000	5,10	0,124	7	0,95	0,348
10,0000	10,14	0,283	7	0,95	0,791

### 3.2.8. Precisão intermediária

A precisão intermediária para o analito. Na foi realizada usando-se um padrão interno, preparado a partir da diluição de padrões internacionais. Os resultados são mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Avaliação da precisão intermediária para o analito Ba.

Descrição	t	n	y	Si(T)
Padrão 1	1,0	16,00	1,381	0,017
Padrão 2	1,0	16,00	6,893	0,160

### 3.2.9. Robustez

O teste de robustez foi realizado após a obtenção dos principais componentes considerados críticos e que poderiam afetar o resultado obtido pelo instrumento. O resultado é mostrado na Tabela 10

**Tabela 10.** Resultado da avaliação de robustez do método para determinação de Ba.

AVALIAÇÃO DA ROBUSTEZ DO MÉTODO								
Comparação de diferentes resultados das amostras padrão								
Fator	Nominal	Nível	Variação	Nível				
Tempo de digestão	60 min.	A	120 min.	a				
Quantidade de ácido	5 mL	B	10 mL	b				
Temperatura de aquecimento	100°C	C	110°C	c				
Fluxo do nebulizador	0,40 L/min	D	0,30 L/min	d				
Potência do plasma	1300 W	E	1250 W	e				
Fluxo do gás auxiliar	0,2 L/min	F	0,15 L/min	f				
Fluxo de gás do plasma	15 L/min	G	16 L/min	g				
Avaliação da Robustez do Método - Matriz dos Fatores								
Valor do Fator	Combinação Ensaída							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a
B ou b	B	B	b	b	B	B	b	b
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	c
D ou d	D	D	d	d	d	d	D	D
E ou e	E	e	E	e	e	E	e	E
F ou f	F	f	f	F	F	f	f	F
G ou g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	t	u	v	w	x	y	z
Avaliação da Robustez do Método - Matriz dos Fatores								
Valor do Fator	Resultados Analíticos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	0,53899	0,54943	0,53620	0,54154	0,54633	0,54559	0,55214	0,55425
B ou b	0,52611	0,51801	0,54101	0,52838	0,51638	0,53129	0,54334	0,53034
C ou c	0,52611	0,51801	0,54101	0,52838	0,49496	0,50519	0,51698	0,50571
D ou d	0,52611	0,51801	0,54101	0,52838	0,51057	0,50114	0,49124	0,50098
E ou e	0,52611	0,51801	0,54101	0,52838	0,48341	0,48122	0,48477	0,48469
F ou f	0,52611	0,51801	0,54101	0,52838	0,51060	0,50146	0,49561	0,49170
G ou g	0,52611	0,51801	0,54101	0,52838	0,49114	0,49194	0,51959	0,51878
Resultado	s	t	u	v	w	x	y	z
Avaliação das Variações								
D <sub>xA</sub>	D <sub>xB</sub>	D <sub>xC</sub>	D <sub>xD</sub>	D <sub>xE</sub>	D <sub>xF</sub>	D <sub>xG</sub>		
-0,0080	-0,0128	0,00544	-0,0112	0,00462	0,00018	-0,00073		
Resultado								
Fator	t <sub>calculado</sub>	t <sub>crítico</sub>	Efeito Significante					
Tempo de digestão	1,996	2,262	Não					
Quantidade de ácido	1,903	2,262	Não					
Temperatura de aquecimento	0,808	2,262	Não					
Fluxo do nebulizador	1,661	2,262	Não					
Potência do plasma	0,685	2,262	Não					
Fluxo do gás auxiliar	0,026	2,262	Não					
Fluxo de gás do plasma	0,108	2,262	Não					

#### 4. CONCLUSÃO

Com a condução deste trabalho permitiu o desenvolvimento e validação do método para determinação de sódio em águas. Os testes de otimização dos parâmetros instrumentais demonstraram que as variáveis: fluxo de argônio no nebulizador e no gás auxiliar, são capazes de afetar os resultados. Além disso foi possível definir os valores ideais de trabalho para outras variáveis importantes para obtenção de resultados coerentes: potência do plasma (1300 W), fluxo do nebulizador (0,20 L/min) e fluxo do gás auxiliar (0,30 L/min).

Os resultados da validação demonstraram que o método pode ser empregado, apresentando seletividade adequada e robustez suficiente para uso nas análises rotineiras. O limite de detecção foi de 0,07 mg/L e de quantificação foi de 0,09 mg/L. Resultados inferiores a este valor apresentam dificuldade de obtenção, influenciado pela contaminação de bário presente em grande parte de produtos, químicos, filtros de papel e no próprio ambiente em que se desenvolvem as análises. Em resumo, o método foi validado e é recomendada sua utilização em testes laboratoriais.

#### 5. REFERÊNCIAS

[1] Lima V F, Merçon F. Metais pesados no ensino da química. 2011. Disponível em: [http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33\\_4/199-ccd-7510.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/199-ccd-7510.pdf). Acesso em 25 novembro 2020.

[2] Merlino I. C. S. Disponibilidade de bário para plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com o elemento. 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105128/000739777.pdf?sequence=1>. Acesso em 26 novembro 2020.

[3] Petry, A F. Determinação de elementos de traço em amostras ambientais por icp oes. Determinação de elementos de traço em amostras ambientais por icp oes, [s. L.], 2005. Disponível em: [https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/4604/000458195.pdf?..\\_1](https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/4604/000458195.pdf?.._1). Acesso em: 21 nov. 2020.

[4] Marques, J R. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de metais e semimetais em efluentes líquidos por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (icp-oes). Autarquia associada à universidade de são paulo, são paulo, 2015. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/posg30/textocompleto/joyce%20odrigues%20marques\\_m.pdf](http://pelicano.ipen.br/posg30/textocompleto/joyce%20odrigues%20marques_m.pdf). Acesso em: 24 nov. 2020.

[5] Cadore, Solange; Matoso, Erika; Santos, Mirian Cristina. A. Espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico., [s. L.], 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v31n6/a44v31n6.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2020.

[6] Silva S B. Determinação de elementos traço e ultratraço em águas naturais e envasadas via icp oes e icp-ms [trabalho de conclusão de curso on the internet]. [place unknown]: universidade federal do paraná; 2016 [cited 2020 nov 18]. 104 s. Available from: <https://www.prppg.ufpr.br/signa/visitante/trabalhoconclus>

- [aows?idpessoal=24624&idprograma=40001016026p2&anobase=2016&idtc=1308](#), acesso em: 26 nov 2020.
- [7] Oliveira A D, Clain A A Estudo comparativo da espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado com a espectrometria de emissão atômica com fonte de centelha para análise quantitativa de aço. *Methodology - science method* [internet]. 2010 [cited 2020 nov 26];3(1) available from: [https://www.researchgate.net/publication/307804093\\_estudo\\_comparativo\\_da\\_espectrometria\\_de\\_emissao\\_atomica\\_com\\_fonte\\_de\\_plasma\\_indutivamente\\_acoplado\\_com\\_a\\_espectrometria\\_de\\_emissao\\_atomica\\_com\\_fonte\\_de\\_centelha\\_para\\_analise\\_quantitativa\\_de\\_aco](https://www.researchgate.net/publication/307804093_estudo_comparativo_da_espectrometria_de_emissao_atomica_com_fonte_de_plasma_indutivamente_acoplado_com_a_espectrometria_de_emissao_atomica_com_fonte_de_centelha_para_analise_quantitativa_de_aco). Acesso em: 26 nov. 2020.
- [8] Costa L S. Introdução à física de plasma e fusão termonuclear controlada [trabalho de conclusão de curso on the internet]. [place unknown]: universidade estadual de maringá centro de ciências exatas departamento de física; 2011 [cited 2020 nov 20]. 46 s. Available from: <http://site.dfi.uem.br/wp-content/uploads/2016/12/leandro-de-santana-e-costa-bacharelado.pdf>
- [9] Santos, E J. Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, Florianópolis, 2007. Disponível em: <https://referenciabibliografica.net/a-pt-br/ref/abnt>. Acesso em: 24 nov. 2020.
- [10] Valentini, S R *et al.* Validação de métodos analíticos. Validação de métodos analíticos, [s. L.], 2007. Disponível em: <https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/arqmudi/article/view/19999/10838>. Acesso em: 4 mar. 2021.
- [11] Rego, E C. P. Validação de métodos. I workshop de laboratórios de alimentação animal, [s. L.], 2017. Disponível em: <https://sindiracoes.org.br/wp-content/uploads/2017/12/11-validacao-de-metodos-eliane-rego.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2021.
- [12] Aguiar, G de F M *et al.* Avaliação de métodos empregando a espectrometria de massas com plasma acoplado (icp-ms) para determinação de impurezas elementares e especificação química de arsênio e mercúrio em fármacos e excipientes., ribeirão preto, 2017. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-23112017-113653/publico/tese\\_completa\\_original.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-23112017-113653/publico/tese_completa_original.pdf). Acesso em: 4 mar. 2021.
- [13] Tazawa, F S. Avaliação da espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas na determinação de metais em água. Avaliação da espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas na determinação de metais em água., - niterói:[s.n.], 2017. Disponível em: [https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/8040/1/mono\\_felipe\\_tazawa\\_vf.pdf](https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/8040/1/mono_felipe_tazawa_vf.pdf). Acesso em: 3 mar. 2021.
- [14] Coordenação geral de acreditação. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Doq-cgcre-008, [s. L.], 2016. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8\\_05.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_05.pdf). Acesso em: 5 abr. 2021.
- [15] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade industrial, inventor; inmetro, assignee. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão 2. 2007 jun 9.
- [16] Silva, B.; Gonzaga, L.; F, R; Costa, A.C.O. Robustez do método para determinação de compostos fenólicos em mel de melato de bracatinga (*mimosa scabrella* bentham) por hplc/dad. Departamento de ciências dos alimentos, [s. L.], 2018. Disponível em: <https://docplayer.com.br/147083850-robustez-do-metodo-para-determinacao-de-compostos-phenolicos-em-mel-de-melato-de-bracatinga-mimosa-scabrella-bentham-por-hplc-dad.html>. Acesso em: 5 abr. 2021.
- [17] Brito, N M *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: recotoxicol. E meio ambient, curitiba*, v.13, jan./dez. 2003. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/viewfile/3173/2546>. Acesso em: 3 mar. 2021.
- [18] Pagan, F S *et al.* Validação de método analítico para quantificação do fipronil por cromatografia líquida de alta eficiência. *Enciclopédia biosfera, centro científico conhecer, goiânia*, v. 16, n. 29, 2019. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2019a/eng/validacao.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2021.
- [19] Perez, M A F. Validação de métodos analíticos: como fazer? Porque ela e importante. *Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens*, [s. L.], 2010. Disponível em: [https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v22n3/v22n3\\_artigo2.pdf](https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v22n3/v22n3_artigo2.pdf). Acesso em: 5 abr. 2021.
- [20] Forti, M C; Alcaide, R L M. Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - laquatec. Ministério da ciência e tecnologia, sao jose dos campos, 2011. Disponível em: <http://mtc-m16d.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.48/doc/publicacao.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2021.