

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA (CCMN)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)

MICHELLE ANDRÉ DA SILVA

**ESTUDO DA ADEQUAÇÃO DE DIFERENTES PLANEJAMENTOS DE
EXPERIÊNCIA, EM UM MESMO ESPAÇO DE VARIÁVEIS, EM SITUAÇÃO DE
APLICAÇÃO DA TÉCNICA ANALÍTICA EM CONDIÇÕES NORMAIS E EM
CONDIÇÕES LIMITE**

RIO DE JANEIRO

2017

MICHELLE ANDRÉ DA SILVA

**ESTUDO DA ADEQUAÇÃO DE DIFERENTES PLANEJAMENTOS DE
EXPERIÊNCIA, EM UM MESMO ESPAÇO DE VARIÁVEIS, EM SITUAÇÃO DE
APLICAÇÃO DA TÉCNICA ANALÍTICA EM CONDIÇÕES NORMAIS E EM
CONDIÇÕES LIMITE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Químico.

Orientadores:

- Profa. Dra. Paula Fernandes de Aguiar
- M.Sc. Humberto Brevilato Novaes

RIO DE JANEIRO

2017

CIP - Catalogação na Publicação

S586e Silva, Michelle André da
Estudo da adequação de diferentes planejamentos de experiência, em um mesmo espaço de variáveis, em situação de aplicação da técnica analítica em condições normais e em condições limite / Michelle André da Silva. -- Rio de Janeiro, 2017.
182 f.

Orientadora: Paula Fernandes de Aguiar.
Coorientador: Humberto Brevilato Novaes.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2017.

1. Planejamento experimental. 2. Planejamento fatorial a 3 níveis. 3. Planejamento de composição central. 4. Planejamento do tipo Doehlert . 5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. I. Aguiar, Paula Fernandes de, orient. II. Novaes, Humberto Brevilato, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MICHELLE ANDRÉ DA SILVA

**ESTUDO DA ADEQUAÇÃO DE DIFERENTES PLANEJAMENTOS DE
EXPERIÊNCIA, EM UM MESMO ESPAÇO DE VARIÁVEIS, EM SITUAÇÃO DE
APLICAÇÃO DA TÉCNICA ANALÍTICA EM CONDIÇÕES NORMAIS E EM
CONDIÇÕES LIMITE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Químico.

BANCA EXAMINADORA:

Orientadora: Profa. Dra. Paula Fernandes de Aguiar – DQA/IQ/UFRJ (Presidente)

Co-orientador: M.Sc Humberto Brevilato Novaes – LAQAM/BIO RIO

Profa. Dra. Débora França de Andrade – DQA/IQ/UFRJ

Profa. Dra Fernanda Veronesi Marinho Pontes – DQA/IQ/UFRJ

Rio de Janeiro, 23 de março de 2017.

Aos meus pais, tia e irmão que durante toda a graduação estiveram sempre ao meu lado, apoiando e incentivando.

AGRADECIMENTOS

À professora e orientadora Paula Fernandes de Aguiar por ter me guiado ao longo desse caminho e por todos os puxões de orelha.

Ao co-orientador Humberto Brevilato Novaes pela orientação e por ter proporcionado todas as condições operacionais para a realização do trabalho.

À professora Débora França de Andrade pelo empréstimo de algumas vidrarias.

À Priscila Maia Pereira pela orientação.

Ao analista e amigo Diogo Gomes de Abreu que foi fundamental para a obtenção dos resultados. Obrigada pela paciência em me explicar como funciona o equipamento e ter me auxiliado, prestativamente, ao longo de toda a parte experimental.

Ao Alexandre Rodrigues Leal do Laboratório de Calibração pertencente ao Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LABCAL – LADETEC/IQ – UFRJ) por ter calibrado todas as vidrarias e pipetas usadas neste trabalho.

À banca, professora Débora França de Andrade e professora Fernanda Veronesi Marinho Pontes, por ter aceito o convite.

Aos meus pais, Neuza de Jesus André da Silva e Gilberto Coutinho da Silva, pelo incentivo e, principalmente, pela paciência comigo. Foram mais quatro mãos, quatro olhos e duas cabeças revisando, lendo e sugerindo melhorias.

Ao meu irmão, Michel André da Silva, por torcer por mim. Espero que este trabalho sirva de inspiração e incentivo para que você conclua sua graduação também.

À minha tia, Alice de Jesus Gomes, que sempre esteve torcendo por mim e que compreendeu meus momentos de ausência. Foi mais uma cabeça pensante por trás desse trabalho.

À todos os funcionários do Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQAM) que me receberam com muito carinho e que agora posso chamar de amigos.

Ao Pólo de Biotecnologia do Rio de Janeiro (BIO RIO) por abrir suas portas e aceitar alunos de graduação no seu meio.

Aos amigos do Laboratório de Quimiometria (LABQUIM) que me apoiaram durante todo o projeto e principalmente, pelos momentos gostosos de descontração quando o trabalho parecia me deixar à beira da loucura.

Ao Instituto de Química (IQ) e à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) por terem me abrigado e educado por todos esses longos anos de graduação.

“Se os meus escritos valem alguma coisa, possam os que os tiverem [...] utilizá-los do melhor modo que entenderem.” – Descartes

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DA ADEQUAÇÃO DE DIFERENTES PLANEJAMENTOS DE EXPERIÊNCIA, EM UM MESMO ESPAÇO DE VARIÁVEIS, EM SITUAÇÃO DE APLICAÇÃO DA TÉCNICA ANALÍTICA EM CONDIÇÕES NORMAIS E EM CONDIÇÕES LIMITE

ALUNO: Michelle André da Silva

ORIENTADOR: Profa. Dra. Paula Fernandes de Aguiar – DQA/IQ/UFRJ

CO-ORIENTADOR: M.Sc. Humberto Brevilato Novaes – LAQAM/BIO RIO

No intuito de tornar os processos experimentais mais eficientes e econômicos e obter conclusões mais objetivas, o planejamento de experiências tem sido utilizado como uma ferramenta cada vez mais relevante no âmbito científico, acadêmico e industrial. Alguns benefícios desta metodologia são: a redução do número de experiências sem perda de qualidade de informação; o estudo simultâneo de muitas variáveis, separando seus efeitos, e a representação matemática do processo em estudo. Dependendo do objetivo da aplicação, vários planejamentos experimentais podem ser aplicados. A diversidade dos planejamentos existentes, bem como suas vantagens e limitações, pode tornar essa escolha muito difícil, especialmente quando a diferença no número de experiências a realizar não é grande. O presente trabalho se propõe avaliar a adequação do uso de três planejamentos experimentais – planejamento fatorial a 3 níveis (PF3N), planejamento de composição central (PCC) e planejamento do tipo Doehlert (PD) – utilizando o mesmo espaço de variáveis. Para isso, foi selecionada a técnica analítica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Foram utilizadas duas variáveis de processo (fluxo e potência de radiofrequência – RF), para a detecção de dois elementos (Mn e Pb), ambos em condições pré-fixadas: perto do limite de quantificação e em uma concentração maior. Foram analisados Mn II (257,610 nm), Pb II (220,353 nm) e Pb I (217,000 nm). Estes elementos e linhas espectrais foram selecionados porque a técnica de ICP OES tem sensibilidade diferente para a detecção de cada um deles, sendo o Mn mais sensível do que o Pb e o comprimento de onda de 220,353 nm mais sensível do que o comprimento de onda de 217,000 nm. As concentrações foram definidas de tal forma que a detecção fosse mais ou menos influenciada pelo ruído. Os resultados nos ajudaram a avaliar a adequação dos planejamentos. Após a realização das experiências, foram propostos modelos polinomiais de segunda ordem, a adequação dos modelos foi verificada, foram construídas as superfícies de resposta e foram determinadas as regiões ótimas para cada planejamento. A escolha do planejamento não é tão trivial e, neste caso, a sensibilidade do elemento, sua concentração e sua linha espectral devem ser levadas em consideração. A sensibilidade influencia fortemente os resultados, independente do planejamento empregado. Todos os planejamentos indicaram aproximadamente a mesma região ótima e com isso, todos os planejamentos são igualmente válidos. Qualquer planejamento pode ser usado, nas condições aplicadas nesse trabalho, mas sem levar em consideração a calibração e a sensibilidade do equipamento, pode haver resultados de previsão dos modelos longe dos resultados experimentais.

- **PALAVRAS-CHAVE:** Planejamento experimental. Planejamento fatorial a 3 níveis. Planejamento de composição central. Planejamento do tipo Doehlert. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

ABSTRACT

DA SILVA, M.A. **Estudo da adequação de diferentes planejamentos de experiência, em um mesmo espaço de variáveis, em situação de aplicação da técnica analítica em condições normais e em condições limite**, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In order to make experimental processes more efficient and economical, and obtaining more objective conclusions, experimental designs methodology has been used as a tool increasingly relevant in scientific, academic and industrial scope. Some benefits of this methodology are: the reduction of the number of experiments without loss of information quality; the simultaneous study of many variables, separating their effects and the mathematical representation of the process under study. Depending on the aim of the application, several experimental designs can be applied. The diversity of existing designs, as well as their advantages and limitations, can be misleading, especially when the difference in the number of experiments is not large. The present work proposes to evaluate the use of three experimental designs, that is three-level factorial design (PF3N), central composite design (PCC) and Doehlert design (PD), using the same space of variables. To do so, the analytical technique of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) was selected. Two process variables (nebulizer uptake rate and radio frequency – RF – power) were used to detect two elements (Mn and Pb), both under pre-set conditions: near the limit of quantification and in a concentration higher than that. Were analysed Mn II (257,610 nm), Pb II (220,353 nm) and Pb I (217,000 nm). These elements and spectral lines were selected because the ICP OES technique has different sensitivity for the detection of each of them, being Mn more sensitive

than Pb and the wavelength of 220,353 nm more sensitive than wavelength of 217,000 nm. The concentrations were defined in such a way that the detection would be more or less influenced by noise. The results helped us to evaluate the application of the designs. After the experiments were carried out, the second-order polynomial models were proposed, the adequacy of the models were determined, the response surfaces were built and the optimal regions were selected for each design. The choice of the design to apply is not trivial and, to the case study, the sensitivity of element, its concentration and its spectral line should be taken into account. The sensitivity strongly influences the results, regardless of the design employed. All the designs have indicated approximately the same optimal region and with that, all the designs are equally valid. Any design can be used, under the conditions applied in this work, but without taking into account the calibration and the sensitivity of the equipment, there may be prediction results of the models far from the experimental results.

- **KEYWORDS:** Experimental design. Three-level factorial design. Central composite design. Doehlert design. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

LISTA DE FÓRMULAS

Fórmula 3.1 - Número de experiências a realizar para um PF3N	39
Fórmula 3.2 - Número de experiências a realizar para um PCC com 2^k	42
Fórmula 3.3 - Número de experiências a realizar para um PCC com 2^{k-b}	42
Fórmula 3.4 - Cálculo de α	43
Fórmula 3.5 - Número de experiências a realizar para um PD	45
Fórmula 3.6 - Média (\bar{x})	48
Fórmula 3.7 - Desvio padrão (s)	48
Fórmula 3.8 - G_{calc} para um valor suspeito	48
Fórmula 3.9 - Diferença quadrática no conjunto com todos os valores (S_0^2)	49
Fórmula 3.10 - Diferença quadrática no conjunto, sem os dois menores valores ($S_{1,2}^2$)	49
Fórmula 3.11 - Diferença quadrática no conjunto, sem os dois maiores valores ($S_{n-1,n}^2$)	49
Fórmula 3.12 - G_{calc} para os dois menores valores suspeitos	50
Fórmula 3.13 - G_{calc} para os dois maiores valores suspeitos	50
Fórmula 3.14 - Cálculo do coeficiente de determinação (R^2)	54

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Componentes principais de um ICP OES. *Fonte: BOSS; FREDEEN, 2004	35
Figura 3.2 - Os processos que ocorrem com o aerossol líquido que chega ao plasma. *Fonte: BOSS; FREDEEN, 2004	36
Figura 3.3 - Representação gráfica de um planejamento fatorial 3^2 . *Fonte: BEZERRA, 2008	40
Figura 3.4 - Representação gráfica das três partes que constituem um planejamento de composição central. *Fonte: GOMES, 2011	42
Figura 3.5 - Representação gráfica de um planejamento de composição central para $k= 2$. *Fonte: BEZERRA, 2008	43
Figura 3.6 - Representação gráfica de um planejamento do tipo Doehlert para $k= 2$. *Fonte: BEZERRA, 2003	45
Figura 4.1 - ICP OES modelo Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA)	55
Figura 5.1 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PF3N .64	
Figura 5.2 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PF3N .65	
Figura 5.3 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PCC...67	
Figura 5.4 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PCC...67	
Figura 5.5 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDI69	
Figura 5.6 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDI70	
Figura 5.7 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDII ...72	
Figura 5.8 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDII ...72	
Figura 5.9 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PF3N	74

Figura 5.10 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N	75
Figura 5.11 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC	77
Figura 5.12 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC	77
Figura 5.13 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI	79
Figura 5.14 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI	80
Figura 5.15 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII	82
Figura 5.16 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII	82
Figura 5.17 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N	84
Figura 5.18 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N	85
Figura 5.19 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC	87
Figura 5.20 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC	87
Figura 5.21 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI	89
Figura 5.22 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI	90
Figura 5.23 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII	92
Figura 5.24 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII	92

Figura 5.25 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N	94
Figura 5.26 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N	95
Figura 5.27 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC	97
Figura 5.28 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC	97
Figura 5.29 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI	99
Figura 5.30 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI	99
Figura 5.31 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII	101
Figura 5.32 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII	102
Figura 5.33 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N	104
Figura 5.34 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N	104
Figura 5.35 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC	106
Figura 5.36 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC	106
Figura 5.37 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI	108

Figura 5.38 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI	109
Figura 5.39 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII	111
Figura 5.40 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII	111
Figura 5.41 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N	113
Figura 5.42 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N	114
Figura 5.43 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC	116
Figura 5.44 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC	116
Figura 5.45 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI	118
Figura 5.46 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI	118
Figura 5.47 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII	120
Figura 5.48 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII	121
Figura 5.49 - Curva analítica para o Mn ²⁺ (257,610 nm)	122
Figura 5.50 - Curva analítica para o Pb II (220,353 nm)	123
Figura 5.51 - Curva analítica para o Pb I (217,000 nm)	124

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Matriz do planejamento para um PF3N com $k=2$	40
Quadro 3.2 - Matriz do modelo para um PF3N com $k=2$	41
Quadro 3.3 - Matriz do planejamento para um PCC com $k=2$	44
Quadro 3.4 - Matriz do modelo para um PCC com $k=2$	44
Quadro 3.5 - Matriz do planejamento para um PD para $k=2$	46
Quadro 3.6 - Matriz do modelo para um PD com $k=2$	47
Quadro 4.1 - Resumo do número de experiências e níveis de fluxo e potência empregados para cada um dos planejamentos	60
Quadro 4.2 - Concentrações das soluções de manganês e chumbo usadas para traçar a curva analítica destes elementos.	62
Quadro 5.1 - Matriz de experiências para a solução de Mn $2 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PF3N	63
Quadro 5.2 - Matriz de experiências para a solução de Mn $2 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PCC	66
Quadro 5.3 - Matriz de experiências para a solução de Mn $2 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDI	68
Quadro 5.4 - Matriz de experiências para a solução de Mn $2 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDII	71
Quadro 5.5 - Matriz de experiências para a solução de Mn $10 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PF3N	73
Quadro 5.6 - Matriz de experiências para a solução de Mn $10 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PCC	76
Quadro 5.7 - Matriz de experiências para a solução de Mn $10 \mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PDI	78

Quadro 5.8 - Matriz de experiências para a solução de Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII	81
Quadro 5.9 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N.....	83
Quadro 5.10 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC.....	86
Quadro 5.11 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI	88
Quadro 5.12 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII	91
Quadro 5.13 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N.....	93
Quadro 5.14 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC.....	96
Quadro 5.15 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI	98
Quadro 5.16 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII	100
Quadro 5.17 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N.....	103
Quadro 5.18 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC.....	105
Quadro 5.19 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI	107
Quadro 5.20 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII	110

Quadro 5.21 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N.....	112
Quadro 5.22 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC.....	115
Quadro 5.23 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI.....	117
Quadro 5.24 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII.....	119
Quadro 5.25 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm).....	125
Quadro 5.26 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm).....	126
Quadro 5.27 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm).....	127
Quadro 5.28 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm).....	128
Quadro 5.29 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm).....	129
Quadro 5.30 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm).....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo quadrático.	53
Tabela 4.1 - Condições operacionais do ICP OES.....	56
Tabela 5.1 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N	64
Tabela 5.2 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC.....	66
Tabela 5.3 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI	69
Tabela 5.4 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII	71
Tabela 5.5 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N	74
Tabela 5.6 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC.....	76
Tabela 5.7 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI	79
Tabela 5.8 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII	81
Tabela 5.9 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N.....	84
Tabela 5.10 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC	86
Tabela 5.11 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI	89
Tabela 5.12 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII	91
Tabela 5.13 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N.....	94
Tabela 5.14 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC	96
Tabela 5.15 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI	98
Tabela 5.16 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII	101
Tabela 5.17 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N.....	103
Tabela 5.18 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC	105

Tabela 5.19 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI	108
Tabela 5.20 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII	110
Tabela 5.21 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N	113
Tabela 5.22 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC	115
Tabela 5.23 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI	117
Tabela 5.24 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

\bar{x} – Média

\hat{y} – Resposta predita

$\mu\text{g/L}$ – Micrograma por litro

ANOVA – Análise de variância

b – Fração a ser retirada do planejamento, no caso de um PFF

b_0 – Valor populacional da média de todas as respostas obtidas

b_1 e b_2 – Coeficientes dos termos lineares

b_{11} e b_{22} – Coeficientes dos termos quadráticos

b_{12} – Coeficiente do termo de interação

BIO RIO – Pólo de Biotecnologia do Rio de Janeiro

CCMN – Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza

conc._{exp.} – Concentração experimental

conc._{pred.} – Concentração predita

cps – Contagens por segundo

D.I. – Diâmetro Interno

DPR – Desvio Padrão Relativo

DQA – Departamento de Química Analítica

DS – Detector de estado sólido

e – Erro aleatório associado ao modelo

Exp. – Experiência

F_{calc} – Valor calculado de F

F_{tab} – Valor tabelado de F

G_{calc} – Valor calculado de G

gl – Graus de liberdade

G_{tab} – Valor tabelado de G

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

IQ – Instituto de Química

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

k – Número de fatores

L – Litro

L/min – Litro por minutos

LABCAL – Laboratório de Calibração

LABQUIM – Laboratório de Quimiometria

LADETEC – Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico

LAQAM – Laboratório de Análises Químicas e Ambientais

LQ – Limite de Quantificação

mL – Mililitro

mL/min – Mililitro por minuto

mm – Milímetro

Mn II – Segunda linha espectral do manganês

MQ – Média quadrática

MQ_{regr} – Quadrado médio da regressão

MQ_{res} – Quadrado médio dos resíduos

n – Número de experiências a realizar

n_0 – Experiência do ponto central

nm – Nanômetro

OES – Espectrometria de Emissão Óptica

p – Número de coeficientes

P.C. – Ponto Central

Pb I – Primeira linha espectral do chumbo

Pb II – Segunda linha espectral do chumbo

PBB – Planejamento do tipo Box-Behnken

PCC – Planejamento de Composição Central

PD – Planejamento do tipo Doehlert

PDI – Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1”

PDII – Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2”

PE – Planejamento de experimentos

PF3N – Planejamento Fatorial a 3 Níveis

PFC – Planejamento Fatorial Completo

PFF – Planejamento Fatorial Fracionário

PFM – Planejamento Fatorial Misto

PM – Planejamento de Mistura

PPB – Planejamento de Plackett-Burman

r – Número de replicatas

R^2 – Coeficiente de determinação

RF – Potência de radiofrequência

s – Desvio padrão

S_0^2 – Diferença quadrática no conjunto com todos os valores

$S_{1,2}^2$ – Diferença quadrática no conjunto, sem os dois menores valores

$S_{n-1,n}^2$ – Diferença quadrática no conjunto, sem os dois maiores valores

SQ – Soma dos quadrados

SQ_{regr} – Soma dos quadrados dos desvios para a regressão

SQ_{res} – Soma dos quadrados dos desvios para os resíduos

SQ_{total} – Soma dos quadrados dos desvios total

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

W – Watts

X – variável

x_i – Valor suspeito de ser aberrante

Y – resposta

α – Nível de significância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
2 OBJETIVOS	32
2.1 OBJETIVO GERAL	32
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1 A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)	33
3.1.1 Os princípios da técnica de Espectrometria Atômica	33
3.1.2 A Espectrometria de Emissão Óptica (OES)	33
3.1.3 A instrumentação da Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	34
3.1.3.1 Vista axial ou radial?	35
3.1.4 Os processos que ocorrem no plasma	36
3.2 O PLANEJAMENTO DE EXPERIÊNCIAS (PE)	37
3.2.1 As definições	38
3.2.2 O procedimento de triagem	38
3.2.3 O procedimento de modelagem	39
3.3 O PLANEJAMENTO FATORIAL A 3 NÍVEIS (PF3N)	39
3.4 O PLANEJAMENTO DE COMPOSIÇÃO CENTRAL (PCC)	41
3.5 O PLANEJAMENTO DO TIPO DOEHLERT (PD)	45
3.6 OS TESTES DE VALORES DISCREPANTES (ABERRANTES/ <i>OUTLIERS</i>)..	47
3.6.1 O teste de Grubbs	48

3.7 O MODELO MATEMÁTICO	50
3.7.1 A regressão linear.....	52
3.7.2 A análise de variância (ANOVA)	52
3.7.3 O coeficiente de determinação (R²).....	54
3.8 A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	54
4 METODOLOGIA	55
4.1 A ESCOLHA DA TÉCNICA ANALÍTICA E DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS	55
4.2 A ESCOLHA DOS ELEMENTOS, DAS CONCENTRAÇÕES E DAS LINHAS ESPECTRAIS	56
4.3 A ESCOLHA DAS VARIÁVEIS, DOS NÍVEIS E DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS.....	57
4.4 O PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	58
4.5 O PROCEDIMENTO OPERACIONAL E A APLICAÇÃO DOS PLANEJAMENTOS.....	59
4.6 O CÁLCULO DOS MODELOS, SUA ADEQUAÇÃO AO DOMÍNIO EXPERIMENTAL E A CONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.....	61
4.7 DETERMINAÇÃO DA REGIÃO ÓTIMA DAS SUPERFÍCIES E A ANÁLISE DA ADEQUAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PARA DESCREVER A REGIÃO ÓTIMA.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 MANGANÊS 2 µg/L (257,610 nm)	63
5.1.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N).....	63
5.1.2 O Planejamento de Composição Central (PCC).....	65
5.1.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso1” (PDI).....	68

5.1.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII).....	70
5.2 MANGANÊS 10 µg/L (257,610 nm)	73
5.2.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N).....	73
5.2.2 O Planejamento de Composição Central (PCC).....	75
5.2.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso1” (PDI).....	78
5.2.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII).....	80
5.3 CHUMBO II 10 µg/L (220,353 nm).....	83
5.3.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N).....	83
5.3.2 O Planejamento de Composição Central (PCC).....	85
5.3.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso1” (PDI).....	88
5.3.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII).....	90
5.4 CHUMBO II 20 µg/L (220,353 nm).....	93
5.4.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N).....	93
5.4.2 O Planejamento de Composição Central (PCC).....	95
5.4.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” (PDI).....	98
5.4.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII).....	100
5.5 CHUMBO I 10 µg/L (217,000 nm).....	102
5.5.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N).....	102
5.5.2 O Planejamento de Composição Central (PCC).....	105
5.5.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” (PDI).....	107
5.5.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII).....	109
5.6 CHUMBO I 20 µg/L (217,000 nm).....	112
5.6.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N).....	112

5.6.2 O Planejamento de Composição Central (PCC).....	114
5.6.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” (PDI).....	117
5.6.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII).....	119
5.7 A CONDIÇÃO DE FLUXO E POTÊNCIA COMUM A REGIÃO ÓTIMA DE TODAS AS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.....	121
5.7.1 A curva analítica para o Mn (257,610 nm).....	121
5.7.2 A curva analítica para o Pb II (220,353 nm)	122
5.7.3 A curva analítica para o Pb I (217,000 nm)	123
5.8 A COMPARAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	124
5.8.1 A comparação dos quatro planejamentos para o Mn 2 µg/L (257,610 nm).....	124
5.8.2 A comparação dos quatro planejamentos para o Mn 10 µg/L (257,610 nm).....	126
5.8.3 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm).....	127
5.8.4 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm).....	128
5.8.5 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm).....	129
5.8.6 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm).....	130
6 CONCLUSÃO	132
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	133
REFERÊNCIAS.....	134
APÊNDICE.....	136

APÊNDICE A - Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N	136
APÊNDICE B - Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC	137
APÊNDICE C - Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI	138
APÊNDICE D - Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII	139
APÊNDICE E - Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N	140
APÊNDICE F - Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC	141
APÊNDICE G - Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI	142
APÊNDICE H - Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII	143
APÊNDICE I - Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N	144
APÊNDICE J - Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC	145
APÊNDICE K - Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI	146
APÊNDICE L - Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII	147
APÊNDICE M - Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N	148
APÊNDICE N - Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC	149
APÊNDICE O - Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI	150

APÊNDICE P - Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII	151
APÊNDICE Q - Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N	152
APÊNDICE R - Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC	153
APÊNDICE S - Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI	154
APÊNDICE T - Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII	155
APÊNDICE U - Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N	156
APÊNDICE V - Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC	157
APÊNDICE W - Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI	158
APÊNDICE X - Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII	159
APÊNDICE Y - Valores para a construção da curva analítica para o Mn (257,610 nm).....	160
APÊNDICE Z - Valores para construção da curva analítica para o Pb II (220,353 nm).....	161
APÊNDICE AA - Valores para construção da curva analítica para o Pb I (217,000 nm).....	163
ANEXO	165
ANEXO A - Quadro com os valores críticos de G	165

ANEXO B - Tabela com os valores críticos de F em um nível de probabilidade de 5%.....	166
ANEXO C - Certificado do padrão de chumbo para o ICP (Sigma-Aldrich)	167
ANEXO D - Certificado do padrão de manganês para o ICP (Sigma-Aldrich)	170
ANEXO E - Certificado do ICP OES (Modelo Optima 7000 DV, Perkin Elmer) ...	173
ANEXO F - Certificados de calibração dos balões volumétricos de 50 mL.....	175
ANEXO G - Certificado de calibração da pipeta volumétrica de 20-200 μ L	179
ANEXO H - Certificado de calibração da pipeta volumétrica de 100-1000 μ L	181

1 INTRODUÇÃO

Desde que o termo “Quimiometria” foi criado em 1971 para descrever o uso crescente de modelos matemáticos, princípios estatísticos e outros métodos baseados em lógica no campo da química, as técnicas multivariadas vêm sendo largamente empregadas (GEMPERLINE, 2006).

As técnicas multivariadas apresentam uma alternativa às técnicas univariadas, uma vez que envolvem menor número de experiências, rapidez, alta eficiência, redução de custos e são capazes de considerar as possíveis interações entre variáveis (SOUZA *et al.*, 2015).

Nas últimas décadas, a estratégia multivariada conta com uma abordagem simultânea, sendo esta representada pelo Planejamento de Experiências (PE). O PE é uma ferramenta utilizada para planejar e analisar experiências (TAHARA; ROZENFELD, 2014).

Os planejamentos experimentais podem ser divididos em dois grandes segmentos:

- 1) Triagem – determina quais as variáveis são importantes (variáveis críticas).
- 2) Modelagem – define os níveis das variáveis críticas que resultam em um melhor desempenho do processo.

Os planejamentos experimentais com ênfase na seleção dos fatores mais importantes geram modelos matemáticos de primeira ordem. Dentre eles: planejamentos fatoriais completos (PFC), planejamentos fatoriais fracionários (PFF) e planejamentos de Plackett-Burman (PPB) (PORTAL ACTION, 2017).

Os planejamentos experimentais com ênfase na modelagem dos fatores mais importantes geram modelos matemáticos de segunda ordem e permitem a construção de superfícies de resposta (PORTAL ACTION, 2017). Dentre eles: planejamentos fatoriais a 3 níveis (PF3N), planejamentos fatoriais mistos (PFM), planejamentos do tipo Box Behnken (PBB), planejamentos de composição central (PCC), planejamentos do tipo Doehlert (PD) e planejamentos de mistura (PM).

Observa-se que a diversidade dos planejamentos é considerável e por isso, é muito importante observar algumas características do sistema em análise para fazer a melhor escolha.

O número de variáveis e conseqüentemente, o número de experiências a realizar é, sem dúvida, um fator muito importante, mas longe de ser o único. Por exemplo, supondo uma condição de trabalho na qual o número de experiências a realizar seja igual ou muito próximo entre dois ou mais planejamentos. Qual é o planejamento mais indicado?

A partir desse ponto entram outros questionamentos a respeito do sistema analisado:

- 1) Quais informações cada planejamento experimental pode fornecer?
- 2) Quais os números de variáveis estudadas?
- 3) Quais os números de níveis das variáveis estudadas?

Apesar desses questionamentos serem válidos para a escolha de qualquer planejamento experimental, seja para os do tipo de triagem, seja para os do tipo de modelagem, no presente trabalho, a atenção será voltada para os planejamentos experimentais com ênfase na modelagem dos fatores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a adequação do Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N), Planejamento de Composição Central (PCC) e Planejamento do tipo Doehlert (PD) em um mesmo espaço de variáveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Escolher dois elementos que permitam trabalhar em condições distintas de sensibilidade da técnica de Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).
- Selecionar duas concentrações de detecção distintas para cada elemento.
- Definir as variáveis que influenciam o processo.
- Realizar as experiências necessárias para cada planejamento.
- Calcular modelos matemáticos e avaliar a adequação destes no espaço de variáveis definido.
- Traçar superfícies de resposta.
- Comparar as melhores regiões de trabalho geradas pelos planejamentos para os elementos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

3.1.1 Os princípios da técnica de Espectrometria Atômica

A Espectrometria Atômica é mais comumente usada para a análise de elementos traços. A amostra é decomposta por aquecimento intenso em uma nuvem de gases aquecidos contendo átomos e íons livres do elemento de interesse. (BOSS; FREDEEN, 2004)

Estas técnicas possibilitam a extração de informações quali- e quantitativas da amostra.

A informação quantitativa (concentração) está relacionada com a quantidade de radiação eletromagnética emitida ou absorvida e a informação qualitativa (quais elementos presentes) está relacionada com os comprimentos de onda com que cada radiação é emitida ou absorvida (BOSS; FREDEEN, 2004; SANTELLI, 2014).

As regiões do ultravioleta e visível (160 nm a 800 nm) são as regiões do espectro eletromagnético mais comumente usadas (SILVA, 2015).

3.1.2 A Espectrometria de Emissão Óptica (OES)

Na Espectrometria de Emissão Óptica (OES), a amostra é submetida a temperaturas altas o suficiente para causar não somente a dissociação das moléculas em átomos, mas também causar quantidade significativa de ionização dos átomos e excitação dos átomos e íons presentes na amostra. Uma vez que os átomos e/ou os íons estão nos seus estados excitados, eles podem decair para

estados menos energéticos liberando calor ou radiação eletromagnética (BOSS; FREDEEN, 2004).

Na OES, a intensidade da luz emitida em um comprimento de onda específico é medido e usado para determinar as concentrações dos elementos de interesse.

As vantagens da Espectrometria de Emissão Óptica são: flexibilidade de escolha dos comprimentos de onda para um mesmo elemento, tendo em vista as diversas transições eletrônicas possíveis, e o número de elementos que podem ser determinados simultaneamente. No entanto, uma desvantagem é a complexidade e a possibilidade de interferência espectral que essas linhas de emissão causam quando a amostra é complexa (rica em diversos elementos) (BOSS; FREDEEN, 2004).

3.1.3 A instrumentação da Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Na Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, um fluxo de amostra líquida é transportada para dentro do instrumento. Inicialmente, a amostra estudada é convertida em aerossol por um processo conhecido como nebulização e este é então, transportado para o plasma onde é dessolvatado, vaporizado, atomizado e excitado e/ou ionizado (BROEKAERT, 2005).

Os átomos e os íons excitados emitem suas radiações características que são coletadas por um sistema óptico que decompõe essas radiações por comprimentos de onda. As radiações são detectadas e transformadas em sinais eletrônicos que são convertidos em informações de concentração (BROEKAERT, 2005).

A Figura 3.1 representa os componentes principais que compõem o ICP OES.

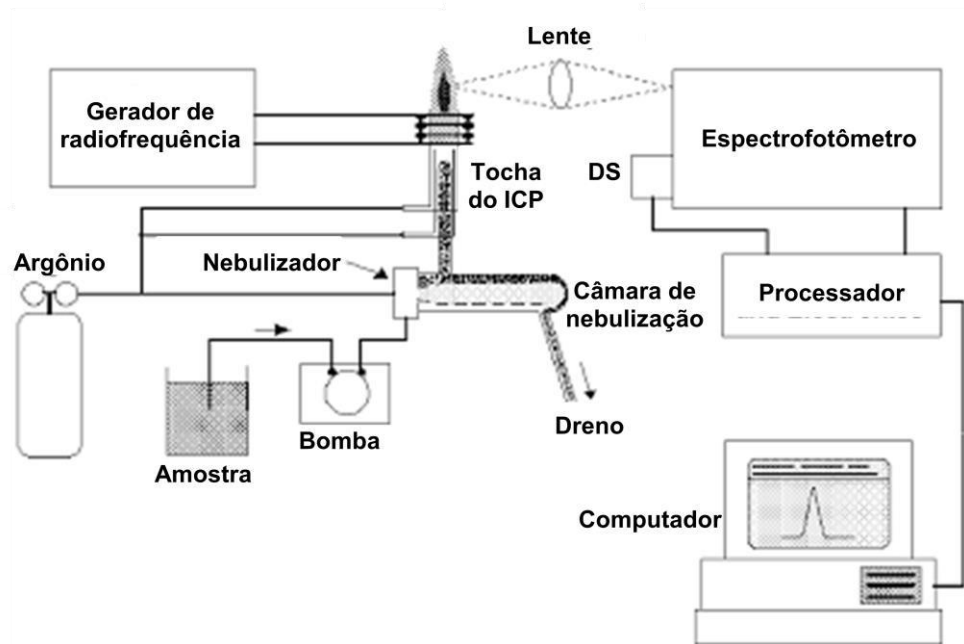


Figura 3.1 - Componentes principais de um ICP OES. *Fonte: BOSS; FREDEEN, 2004

3.1.3.1 Vista axial ou radial?

Um ICP OES convencional oferece visualização axial e radial do plasma. Na vista radial o plasma é visto de lado e na vista axial o plasma é visto a partir da extremidade. Os autores enfatizam que as principais diferenças entre os equipamentos com vista radial e axial são a modificação de um espelho na óptica de transferência e a utilização ou não de um fluxo de gás de cisalhamento para remover a cauda do plasma (TREVIZAN; NÚBREGA, 2007).

Para um ICP OES com vista axial, o plasma é visto horizontalmente. O benefício é que mais fótons são vistos pelo detector, os desvios padrão relativos (DPR) para o branco são mais baixos, a relação sinal-ruído são melhores e conseqüentemente, os limites de detecção podem ser de 2 a 10 vezes menores do que para a vista radial, dependendo da configuração do equipamento. A desvantagem é um efeito de matriz mais severo e uma faixa de resposta linear menor (SAROJAM, 2012; THOMAS, 2008).

Segundo Trevizan e Núbrega (2007):

O uso do ICP OES com vista axial não só melhora os limites de detecção como também o número de parâmetros que exercem uma influência pronunciada no sinal é reduzido a dois, a radiofrequência do plasma e o fluxo. Em contraste, para equipamentos com vista radial a altura de visualização também deve ser levada em consideração.

3.1.4 Os processos que ocorrem no plasma

Quando o aerossol líquido entra em contato com o plasma ocorre, imediatamente, a dessolvatação, deixando a amostra como partículas microscópicas de sal (aerossol sólido). O próximo passo envolve a decomposição dessas partículas de sal em um gás de moléculas individuais (vaporização) que são então dissociadas em átomos (atomização).

Uma vez que o aerossol foi dessolvatado, vaporizado e atomizado, o plasma tem uma ou duas funções possíveis a mais. Essas funções são excitação e ionização (BOSS; FREDEEN, 2004; SANTELLI, 2014).

A Figura 3.2 descreve o processo que acontece quando uma gota de amostra entra em contato com o plasma do ICP OES.

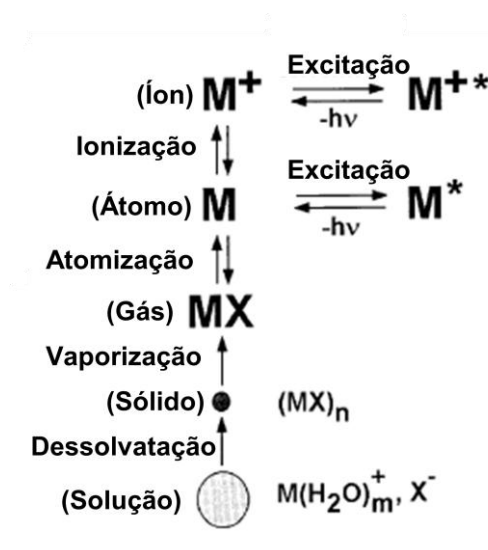


Figura 3.2 - Os processos que ocorrem com o aerossol líquido que chega ao plasma. *Fonte: BOSS; FREDEEN, 2004

3.2 O PLANEJAMENTO DE EXPERIÊNCIAS (PE)

Wu e Hamada (2000 apud VIEIRA, 2015, p. 2) definem o planejamento de experiências como “um grupo de técnicas que permitem que o pesquisador conduza experimentos, analise os dados de forma eficiente e observe as ligações entre as conclusões e os objetivos iniciais da investigação”.

O seu objetivo é gerar o máximo de informação possível com um menor número de experiências ou custo. Essa informação é então empregada para a construção de modelos sensíveis ao objeto de estudo (GEMPERLINE, 2006).

Segundo Tahara e Rozenfeld (2014), o planejamento de experiências é uma ferramenta muito usada para:

- 1) Desenvolver novos processos;
- 2) Solucionar problemas de processo;
- 3) Melhorar desempenho de processo;
- 4) Obter processos robustos ou não-sensíveis à fontes externas de variabilidade e
- 5) Estabelecer o controle estatístico de um processo.

Coleman e Montgomery (1993 apud TAHARA; ROZENFELD, 2014) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um planejamento de experiências:

- 1) Caracterização do problema;
- 2) Escolha dos fatores de influência e níveis;
- 3) Seleção das variáveis de resposta;
- 4) Determinação de um modelo de planejamento de experiência;
- 5) Condução da experiência;
- 6) Análise dos dados e
- 7) Conclusões e recomendações.

3.2.1 As definições

Antes de prosseguir com a teoria por trás do planejamento de experiências é necessária a introdução de alguns conceitos (AGUIAR, 2013; PORTAL ACTION, 2017).

- Parâmetro, fator ou variável – variável independente, qualitativa (quando não varia em uma escala contínua) ou quantitativa (quando varia em uma escala contínua) que pode ser controlada. É representado por X.
- Níveis – correspondem às faixas de valores das variáveis.
- Variável resposta ou resposta – variável dependente que descreve o desempenho ou ainda, a propriedade de interesse. É representada por Y.
- Efeito de um fator – mudança sofrida pela variável resposta quando X passa do nível mais baixo para o mais alto.
- Interação de fatores – ocorre entre dois ou mais fatores se o efeito de um depende do nível do(s) outro(s) fator(es).
- Modelo matemático – função matemática que descreve a relação entre os fatores, os efeitos e as interações com a resposta.

3.2.2 O procedimento de triagem

Segundo Ferreira (2004 apud ESCALEIRA, 2005, p. 29):

O planejamento fatorial, completo ou fracionário, é um planejamento de primeira ordem muito utilizado. Tendo em vista sua simplicidade e baixo custo é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir as variáveis independentes mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida – variável dependente.

3.2.3 O procedimento de modelagem

De acordo com Ferreira (2002 apud ESCALEIRA, 2005, p. 29):

Os planejamentos de segunda ordem são mais completos, pois também determinam a função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis independentes significantes do processo, possibilitando obter uma otimização dos resultados.

Os exemplos de planejamentos que descrevem modelos matemáticos de segunda ordem, neste trabalho, são: planejamento fatorial a 3 níveis (PF3N), planejamento de composição central (PCC) e planejamento do tipo Doehlert (PD).

3.3 O PLANEJAMENTO FATORIAL A 3 NÍVEIS (PF3N)

Primeiro exemplo de planejamento simétrico de segunda ordem com ênfase na modelagem dos fatores mais importantes.

É dito ser um planejamento cúbico porque descreve um domínio experimental cúbico (MASSART, 1997).

Como o próprio nome já diz, este planejamento conta com três níveis – (-1), (0) e (+1) – e o número de experiências a realizar obedece a seguinte fórmula matemática:

$$n = 3^k \quad \text{(Fórmula 3.1)}$$

Onde: n= número de experiências a realizar

k= número de fatores

A representação gráfica de um planejamento fatorial a 3 níveis para k= 2 está na Figura 3.3 e o Quadro 3.1 representa a matriz experimental para k= 2, onde cada linha representa uma experiência a ser realizada, as colunas 2 e 3 representam as

variáveis estudadas e a última coluna representa a resposta obtida com a execução de cada experiência.

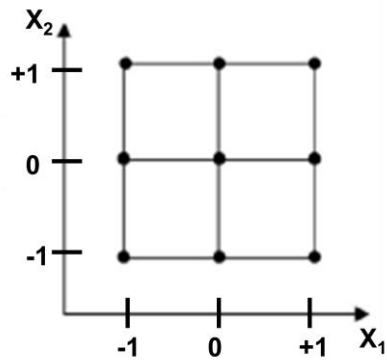


Figura 3.3 - Representação gráfica de um planejamento fatorial 3^2 . *Fonte: BEZERRA, 2008

Quadro 3.1 - Matriz do planejamento para um PF3N com $k=2$

Matriz do planejamento			
Exp.	X_1	X_2	Y
1	-1	-1	y_1
2	0	-1	y_2
3	1	-1	y_3
4	-1	0	y_4
5	0	0	y_5
6	1	0	y_6
7	-1	1	y_7
8	0	1	y_8
9	1	1	y_9

*Exp.= experiência, X_1 = variável 1, X_2 = variável 2 e Y= resposta

Após realização das experiências, pode-se propor um modelo matemático de segunda ordem e traçar a matriz do modelo (Quadro 3.2). A partir das respostas obtidas experimentalmente e da matriz do modelo, pode-se calcular os coeficientes do modelo.

Quadro 3.2 - Matriz do modelo para um PF3N com k=2

Matriz do modelo						
Exp.	Média	X_1	X_2	X_1X_1	X_2X_2	X_1X_2
1	1	-1	-1	1	1	1
2	1	0	-1	0	1	0
3	1	1	-1	1	1	-1
4	1	-1	0	1	0	0
5	1	0	0	0	0	0
6	1	1	0	1	0	0
7	1	-1	1	1	1	-1
8	1	0	1	0	1	0
9	1	1	1	1	1	1

O PF3N é um planejamento de aplicação limitada quando o número de fatores é maior do que 2 porque o número de experiências exigidas é muito grande (27 experiências para k= 3, 81 experiências para k= 4, 243 experiências para k= 5).

Segundo Bezerra (2008), a maior área de aplicação desse planejamento é a cromatografia.

3.4 O PLANEJAMENTO DE COMPOSIÇÃO CENTRAL (PCC)

Segundo Teófilo e Ferreira (2006), Box e Wilson apresentaram, em 1951, o planejamento de composição central como uma alternativa ao planejamento fatorial 3^k .

O planejamento de composição central é mais econômico (menor número de experiências) e mantêm a estrutura simétrica de um planejamento fatorial completo.

Este planejamento é composto por três partes distintas (Figura 3.4):

- (a) Planejamento fatorial completo a dois níveis ou fatorial fracionário a dois níveis;
- (b) Planejamento tipo estrela ou Pontos axiais;
- (c) Ponto central.

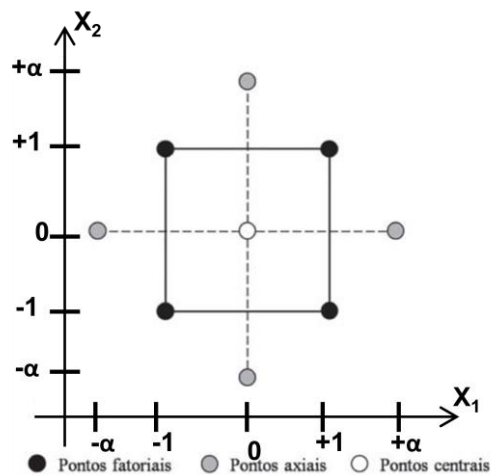


Figura 3.4 - Representação gráfica das três partes que constituem um planejamento de composição central. *Fonte: GOMES, 2011

O número de experiências a realizar obedece as seguintes fórmulas matemáticas:

$$n = 2^k + 2k + rn_0 \quad (\text{Fórmula 3.2})$$

$$n = 2^{k-b} + 2k + rn_0 \quad (\text{Fórmula 3.3})$$

Onde: n = número de experiências a realizar

k = número de variáveis

b = fração a ser retirada do planejamento, no caso de um PFF

r = número de replicatas

2^k = número de experiências para um planejamento fatorial completo a 2 níveis

2^{k-b} = número de experiências para um planejamento fatorial fracionário a 2 níveis

n_0 = experiência do ponto central

Todas as variáveis são estudadas em 5 níveis: $(-\alpha)$, (-1) , (0) , $(+1)$ e $(+\alpha)$. Os níveis (-1) e $(+1)$ são provenientes do planejamento fatorial, $(-\alpha)$ e $(+\alpha)$ são provenientes do planejamento tipo estrela e (0) é proveniente do ponto central.

Conforme Vieira (2015), o valor de α varia com o número de variáveis (k), segundo a fórmula matemática:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad \text{(Fórmula 3.4)}$$

Como exemplo: $\alpha = 1,41$ para $k = 2$, $\alpha = 1,68$ para $k = 3$, $\alpha = 2,00$ para $k = 4$.

A Figura 3.5 representa os pontos experimentais no sistema de coordenadas para duas variáveis.

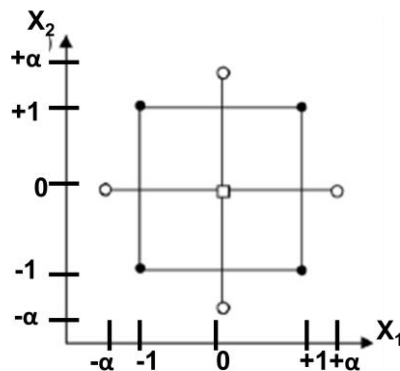


Figura 3.5 - Representação gráfica de um planejamento de composição central para $k = 2$. *Fonte: BEZERRA, 2008

O Quadro 3.3 ilustra a matriz do planejamento para um planejamento de composição central para duas variáveis.

Quadro 3.3 - Matriz do planejamento para um PCC com $k=2$.

Matriz do planejamento				
Exp.	X_1	X_2	Y	
1	-1	-1	y_1	Planejamento Fatorial
2	1	-1	y_2	
3	-1	1	y_3	
4	1	1	y_4	
5	0	0	y_5	Ponto Central
6	-1,414	0	y_6	Planejamento tipo Estrela
7	1,414	1	y_7	
8	0	-1,414	y_8	
9	0	1,414	y_9	

*Exp.= experiência, X_1 = variável 1, X_2 = variável 2 e Y= resposta

Após a realização das experiências, pode-se propor um modelo matemático de segunda ordem e traçar a matriz do modelo (Quadro 3.4). A partir das respostas obtidas experimentalmente e da matriz do modelo, pode-se calcular os coeficientes do modelo.

Quadro 3.4 - Matriz do modelo para um PCC com $k=2$.

Matriz do modelo						
Exp.	Média	X_1	X_2	X_1X_1	X_2X_2	X_1X_2
1	1	-1	-1	1	1	1
2	1	1	-1	1	1	-1
3	1	-1	1	1	1	-1
4	1	1	1	1	1	1
5	1	0	0	0	0	0
6	1	-1,414	0	1,999	0	0
7	1	1,414	1	1,999	1	1,414
8	1	0	-1,414	0	1,999	0
9	1	0	1,414	0	1,999	0

Diferentemente do planejamento fatorial a 3 níveis, o planejamento de composição central é dito esférico (MASSART, 1997).

3.5 O PLANEJAMENTO DO TIPO DOEHLERT (PD)

“O planejamento Doehlert ou Matriz Doehlert foi apresentado por David H. Doehlert em 1970, sendo uma alternativa bastante útil e atrativa aos planejamentos experimentais de segunda ordem” (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O planejamento do tipo Doehlert descreve um domínio experimental esférico, mas com menos pontos do que o planejamento de composição central (MASSART, 1997).

O número de experiências a realizar obedece a seguinte fórmula matemática:

$$n = k^2 + k + rn_0 \quad (\text{Fórmula 3.5})$$

Onde: n = número de experiências a realizar

k = número de variáveis

r = replicatas

n_0 = experiência do ponto central

A Figura 3.6 representa o domínio experimental para um planejamento do tipo Doehlert com duas variáveis.

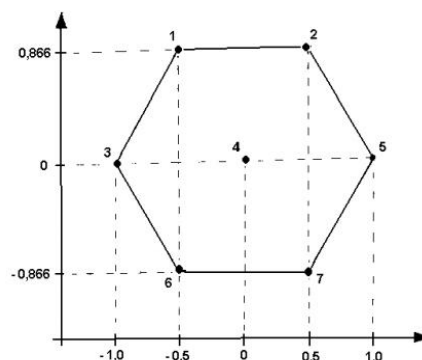


Figura 3.6 - Representação gráfica de um planejamento do tipo Doehlert para $k = 2$. *Fonte: BEZERRA, 2003

Observando a representação acima nota-se que as variáveis são estudadas em números diferentes de níveis. Esta propriedade pode limitar o uso deste planejamento.

Este planejamento pode ser usado para estudo de sistemas que apresentam variáveis sujeitas a restrições de custo ou condições operacionais (BEZERRA, 2003) e possibilita avaliar as variáveis consideradas mais importantes (que apresentam efeitos mais pronunciados) em um número maior de pontos do espaço estudado (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Este planejamento permite a construção de planejamentos sequenciais em direção à região onde a resposta máxima é esperada (ESCALEIRA, 2005).

O Quadro 3.5 representa a matriz para este planejamento com duas variáveis.

Quadro 3.5 - Matriz do planejamento para um PD para $k=2$.

Matriz do planejamento			
Exp.	X_1	X_2	Y
1	0	0	y_1
2	1	0	y_2
3	0,5	0,866	y_3
4	-1	0	y_4
5	-0,5	-0,866	y_5
6	0,5	-0,866	y_6
7	-0,5	0,866	y_7

*Exp.= experiência, X_1 = variável 1, X_2 = variável 2 e Y= resposta

Quando são analisadas duas variáveis, uma é estudada em 5 níveis ((-1), (-0,5), (0), (+0,5) e (+1)) e a outra em 3 níveis ((-0,866), (0) e (+0,866)).

Após realização das experiências, pode-se propor um modelo matemático de segunda ordem e traçar a matriz do modelo (Quadro 3.6). A partir das respostas obtidas experimentalmente e da matriz do modelo, pode-se calcular os coeficientes do modelo.

Quadro 3.6 - Matriz do modelo para um PD com k=2

Matriz do modelo						
Exp.	Média	X_1	X_2	X_1X_1	X_2X_2	X_1X_2
1	1	0	0	0	0	0
2	1	1	0	1	0	0
3	1	0,5	0,866	0,3	0,750	0,4
4	1	-1	0	1	0	0
5	1	-0,5	-0,866	0,3	0,750	0,4
6	1	0,5	-0,866	0,3	0,750	-0,4
7	1	-0,5	0,866	0,3	0,750	-0,4

O planejamento do tipo Doehlert é, dentre os três planejamentos simétricos de segunda ordem citados, o menos conhecido, mas muito útil e ao longo dos anos, vem sendo usado em diversos trabalhos (BEZERRA *et al.*, 2008).

3.6 OS TESTES DE VALORES DISCREPANTES (ABERRANTES/OUTLIERS)

De acordo com Andrade (2015) e Massart (1997), valores aberrantes ou *outliers* são definidos como membros de uma série de valores que são inconsistentes com os outros membros da série.

Algumas vezes valores suspeitos podem ser tão discrepantes do conjunto de dados analisado que, visualmente, são selecionados e retirados; outras vezes, são necessários testes estatísticos para comprovar se devem ser rejeitados ou não.

É de fundamental importância a análise e exclusão de valores aberrantes visto que eles influem diretamente os valores da média, exatidão, desvio padrão e precisão (OLIVEIRA, 2008).

Existem vários testes para a exclusão de valores aberrantes, dentre os mais comuns: teste de Dixon, Chauvenet e Grubbs.

Oliveira (2008) comparou os três testes citados acima e concluiu que o teste de Grubbs se mostrou mais robusto.

Além disso, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) não recomenda mais o teste de Dixon (ANDRADE, 2015).

3.6.1 O teste de Grubbs

O teste de Grubbs é primeiramente aplicado na verificação de um valor aberrante em cada extremidade do conjunto e depois, se necessário, dois valores aberrantes nas extremidades do conjunto. O passo a passo descrito abaixo é uma adaptação do procedimento descrito em Oliveira (2008) e Massart (1997).

- Para um valor aberrante

1 – Calcular a média (\bar{x}) e o desvio padrão (s) do conjunto de dados, segundo as Fórmulas 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{(Fórmula 3.6)}$$

Onde: n = número de análises

x_i = valor da análise

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{(Fórmula 3.7)}$$

Onde: $(n-1)$ = número de graus de liberdade

2 – Ordenar os valores da análise em ordem crescente.

3 – Calcular o valor de G (G_{calc}) pela Fórmula 3.8.

$$G_{\text{calc}} = \frac{|(x_i - \bar{x})|}{s} \quad \text{(Fórmula 3.8)}$$

Onde: x_i = valor suspeito de ser aberrante (x_1 ou x_n)

4 – Comparar G calculado (G_{calc}) com G tabelado (G_{tab} – Anexo A), em um nível de significância (α) escolhido. Normalmente, $\alpha = 0,05$.

Se $G_{\text{calc}} > G_{\text{tab}}$, o valor suspeito é aberrante e é retirado do conjunto.

Se, $G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$, o valor suspeito não é aberrante.

5 – Caso o valor suspeito seja aberrante, deve-se repetir os passos 1, 2, 3 e 4 até que não constem mais valores aberrantes.

6 – Caso o valor suspeito não seja aberrante, verifica-se a existência de dois valores aberrantes em cada extremidade do conjunto.

• Para dois valores aberrantes

1 – Calcular a diferença quadrática no conjunto com todos os valores (S_0^2).

$$S_0^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{(Fórmula 3.9)}$$

2 – Calcular a diferença quadrática no conjunto, sem os dois menores ou os dois maiores valores ($S_{1,2}^2$ e $S_{n-1,n}^2$, respectivamente).

$$S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^n (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 \quad \text{(Fórmula 3.10)}$$

Onde: $\bar{x}_{1,2} = \frac{\sum_{i=3}^n x_i}{n-2}$, média do conjunto, sem os dois menores valores

$$S_{n-1,n}^2 = \sum_{i=1}^{n-2} (x_i - \bar{x}_{n-1,n})^2 \quad \text{(Fórmula 3.11)}$$

Onde: $\bar{x}_{n-1,n} = \frac{\sum_{i=1}^{n-2} x_i}{n-2}$, média do conjunto, sem os dois maiores valores

3 – Calcular o valor de G (G_{calc}) pela Fórmula 3.12 ou 3.13.

$$G_{\text{calc}} = \frac{S_{1,2}^2}{S_0^2} \quad (\text{Fórmula 3.12})$$

$$G_{\text{calc}} = \frac{S_{n-1,n}^2}{S_0^2} \quad (\text{Fórmula 3.13})$$

4 – Comparar G calculado (G_{calc}) com G tabelado (G_{tab} – Anexo A), em um nível de significância (α) escolhido. Normalmente, $\alpha = 0,05$.

Se $G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$, o valor par suspeito é aberrante e é retirado do conjunto.

Se, $G_{\text{calc}} > G_{\text{tab}}$, o valor par suspeito não é aberrante.

5 – Caso o valor par suspeito seja aberrante, deve-se repetir os passos 1, 2, 3 e 4 até que não constem mais valores aberrantes.

3.7 O MODELO MATEMÁTICO

Muito já foi dito sobre modelos matemáticos, mas o que significam, para que servem e como são aplicados?

Os modelos matemáticos são modelos que procuram descrever, com base na evidência experimental, o comportamento do processo estudado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

Segundo Teófilo e Ferreira (2006), desde o início da realização das experiências, pode-se admitir que o domínio experimental ou sistema estudado é regido por uma função que é descrita pelas variáveis experimentais. Normalmente, um polinômio que é capaz de fornecer uma boa descrição da relação entre fatores e resposta. A ordem do polinômio é limitada pelo tipo de planejamento experimental escolhido.

Os planejamentos de triagem, que envolvem somente dois níveis e são empregados para estimar efeitos principais e interações são descritos por

polinômios de primeiro grau. Estes polinômios descrevem somente relações lineares entre as variáveis e as respostas. Já planejamentos de modelagem, com três ou mais níveis, são descritos por polinômios de segundo grau e são capazes de estimar o grau de curvatura da resposta.

Supondo sistemas com duas variáveis (X_1 e X_2), os modelos polinômiais de primeiro e segundo graus, que levam em consideração as interações, são, respectivamente (ESCALEIRA, 2005; BEZERRA, 2003):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + e$$

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 + e$$

Onde: Y= resposta experimental

b_0 = valor populacional da média de todas as respostas obtidas

b_1 e b_2 = coeficientes dos termos lineares

b_{11} e b_{22} = coeficientes dos termos quadráticos

b_{12} = coeficiente do termo de interação

e = erro aleatório associado ao modelo

Sistemas mais complexos, com mais variáveis, geram modelos polinomiais com interações de ordens superiores. Por exemplo, interações de segunda e terceira ordens para $k= 3$; interações de segunda, terceira e quarta ordens para $k= 4$, e assim por diante.

Uma vez tendo feito as experiências e proposto o modelo matemático pertinente, deve-se traçar a matriz do modelo. A partir desta matriz e dos resultados obtidos experimentalmente, calcular os valores dos coeficientes do modelo pelo método dos mínimos quadrados (MASSART, 1197; OLIVEIRA, 2013).

3.7.1 A regressão linear

A regressão linear nada mais é do que estudar em números a relação entre variáveis, ou seja, é estudar uma variável de interesse (variável dependente) em função de outras variáveis independentes.

A regressão diz qual a melhor curva a ser traçada que se ajusta melhor nesses dados, podendo ser uma reta ou uma curva qualquer. O importante é que o método lhe diz qual a melhor curva de forma que a distância entre os pontos e a curva ajustada seja a menor possível. Ou seja, minimizar o erro e conseguir estimar com maior precisão (MASSART, 1197; OLIVEIRA, 2013).

3.7.2 A análise de variância (ANOVA)

Propor modelos matemáticos e calcular seus coeficientes não é o suficiente. É necessário avaliar se o modelo proposto prevê, de forma adequada, o comportamento experimental observado e só depois, tirar conclusões sobre ele.

Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001), o método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a análise de variância.

Existem muitos programas que fazem a análise de variância automaticamente e um exemplo é o software Excel®, através do pacote de ferramentas “Análise de Dados”.

A tabela da análise de variância (Tabela 3.1) para o ajuste de um modelo quadrático é composta por 5 colunas.

Tabela 3.1 - Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo quadrático.

Fonte de variação	SQ	N° de graus de liberdade	MQ	F
Regressão	SQ_{regr}	$p-1$	MQ_{regr}	MQ_{regr}/MQ_{res}
Resíduos	SQ_{res}	$n-p$	MQ_{res}	
Total	SQ_{total}	$n-1$		

* SQ_{regr} = soma dos quadrados dos desvios para a regressão, SQ_{res} = soma dos quadrados dos desvios para os resíduos, SQ_{total} = soma dos quadrados dos desvios total, p = número de coeficientes, n = número de experiências realizadas, MQ_{regr} = quadrado médio da regressão, MQ_{res} = quadrado médio dos resíduos, F = F calculado

A primeira coluna descreve as causas de variabilidade dos dados (regressão e resíduos). A segunda coluna representa as somas dos quadrados (SQ) de desvios calculados para cada fonte de variação (SQ_{regr} e SQ_{res}). A terceira coluna expõe o número de graus de liberdade para cada fonte de variação. A quarta coluna é composta pelos quadrados médios das fontes de variação, ou seja, as somas dos quadrados divididas pelos seus respectivos graus de liberdade (MQ_{regr} e MQ_{res}). A última coluna representa o F calculado (F_{calc}) e é a razão entre os quadrados médios de regressão e os quadrados médios do resíduo (ANDRADE, 2015; TEÓFILO, FERREIRA, 2006). As colunas podem não aparecer exatamente nesta ordem, nos diversos trabalhos apresentados na literatura e em diversos programas estatísticos.

O valor obtido para a estatística do teste F (F_{calc}) é comparado com o F tabelado (F_{tab} – Anexo B), pelo teste de F-Snedecor. Para procurar o F_{tab} , precisa-se usar $(p-1)$ graus de liberdade no numerador e $(n-p)$ graus de liberdade no denominador.

Caso F calculado seja maior que F tabelado, a regressão é significativa e diz-se que o modelo é adequado para descrever a região estudada do sistema. Caso contrário, o modelo não se ajusta adequadamente à região estudada e deve ser usado com muito cuidado.

3.7.3 O coeficiente de determinação (R^2)

O valor do coeficiente de determinação (Fórmula 3.14) é um parâmetro para observar se toda variação em torno da média foi explicada pela regressão.

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{total}} \quad \text{(Fórmula 3.14)}$$

Segundo Teófilo e Ferreira (2006):

O valor de R^2 representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas.

3.8 A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Quando já se tem um modelo calculado, ele pode ser usado para prever a resposta (\hat{y}) como uma função das variáveis X. Esta relação permite a construção da superfície de resposta (MASSART, 1997).

Para traçar a superfície de resposta é preciso construir uma matriz de previsão que é composta por todas as combinações das variáveis estudadas, dentro do domínio experimental definido. Após a elaboração desta matriz, o modelo matemático é aplicado a cada combinação e geram-se as respostas previstas, que então, são usadas para construir a superfície de resposta.

A superfície de resposta representa uma boa maneira de ilustrar graficamente a relação entre as respostas e os níveis experimentais de cada variável, oferecendo valiosas informações sobre o comportamento das variáveis na região estudada. (STÉVIGNY, 2007; VIEIRA, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1 A ESCOLHA DA TÉCNICA ANALÍTICA E DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado foi escolhida como técnica de estudo porque é sensível, tem baixos limites de detecção e principalmente, porque possibilita a análise multielementar (SOUZA, 2015).

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQAM) do Pólo de Biotecnologia do Rio de Janeiro (BIO RIO) utilizando o ICP OES modelo Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA) (Figura 4.1), equipado com amostrador automático, bomba peristáltica e sistema de introdução de amostras composto por nebulizador *Gem Cone*, câmara do tipo *Scott* e injetor de alumina com 1,2 mm de diâmetro interno (D.I.). A aquisição dos dados foi feita pela configuração axial. O certificado de calibração do equipamento encontra-se no Anexo E.



Figura 4.1 - ICP OES modelo Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA)

Os parâmetros utilizados para execução das análises estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições operacionais do ICP OES.

Condições operacionais do ICP OES	
Nebulizador	<i>Gem Cone</i>
Câmara de nebulização	tipo <i>Scott</i>
Vazão do gás do plasma (L/min)	15
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,80
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0,2
Vista	Axial
Replicatas	7
Interface	Shear gas

4.2 A ESCOLHA DOS ELEMENTOS, DAS CONCENTRAÇÕES E DAS LINHAS ESPECTRAIS

No intuito de trabalhar em condições distintas de sensibilidade do equipamento, foram utilizados o manganês (Mn) e o chumbo (Pb), sendo o manganês um elemento muito sensível e o chumbo um elemento pouco sensível à técnica.

As linhas espectrais empregadas foram: Mn II (257,610 nm), Pb II (220,353 nm) e Pb I (217,000 nm). Foram propostas duas linhas espectrais para o chumbo visto que a primeira é muito sensível (sensibilidade relativa= 1,00), mas tem muito ruído e a segunda, é menos sensível (sensibilidade relativa= 0,38), no entanto, tem menos ruído.

As concentrações foram fixadas de tal forma que o equipamento pudesse trabalhar nos limites de quantificação de cada elemento e em uma concentração mais elevada. Por este motivo, para o manganês foram definidas as concentrações de 2 µg/L (limite de quantificação – LQ) e 10 µg/L e para o chumbo foram definidas as concentrações de 10 µg/L (LQ) e 20 µg/L.

Os valores dos LQ para cada elemento foram obtidos, pelo LAQAM, durante a validação do método.

4.3 A ESCOLHA DAS VARIÁVEIS, DOS NÍVEIS E DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Foram selecionadas somente duas variáveis de processo para o presente trabalho: o fluxo de injeção da amostra (mL/min) e a potência de radiofrequência (W).

Esses fatores foram escolhidos porque segundo Trevizan e Nûbrega (2007), quando do uso do ICP OES com vista axial, estes são os únicos dois parâmetros que exercem influência pronunciada nos sinais dos elementos sob estudo.

O aumento da intensidade do sinal é diretamente proporcional ao aumento do fluxo e da potência, quando não há interferência de matriz.

A taxa de introdução de amostra no equipamento é um fator determinante para o sinal observado na análise. Quanto maior o fluxo, mais amostra por minuto chega ao nebulizador, maior a conversão desta em aerossol, mais este chega no plasma, obtendo uma atomização/ionização maior e, conseqüentemente, maior excitação dos analitos e emissão dos fótons contidos na amostra.

A potência de radiofrequência representa o quão energético o plasma é e, conseqüentemente, a eficiência com que ocorrerão os processos físico-químicos.

Uma vez estabelecidos os parâmetros, foram definidos seus intervalos.

O fluxo ficou entre 1,00 mL/min e 2,50 mL/min, visto que abaixo desta faixa, a bomba peristáltica roda de tal forma que não provê um fluxo constante, e acima, a bomba sofre muito desgaste.

A potência ficou entre 850 W e 1450 W. O valor de 850 W representa a menor potência que consegue fornecer energia suficiente para manter o plasma “acesso” e estável, e 1450 W foi fixado por uma limitação do equipamento, visto que valores iguais ou superiores a 1500 W sobreaquecem o equipamento e provocam desgaste excessivo.

Após seleção dessas duas variáveis, os planejamentos experimentais escolhidos para estudo foram: planejamento fatorial a três níveis (PF3N), planejamento de composição central (PCC) e planejamento do tipo Doehlert.

O planejamento do tipo Doehlert foi considerado duas vezes, uma para trabalharmos com o fluxo em cinco níveis e a potência em três níveis (planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” – PDI) e outra para trabalharmos com a potência em cinco níveis e o fluxo em três níveis (planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” – PDII).

Esses planejamentos foram propostos para cumprir com mais uma exigência do trabalho que era comparar planejamentos que tivessem números iguais ou muito próximos de experiências a realizar. E ainda, PDI e PDII foram propostos para averiguar possíveis diferenças de resposta quando o fluxo é tratado em cinco níveis e potência em três e vice-versa.

4.4 O PREPARO DAS SOLUÇÕES

Foram preparadas soluções mistas de chumbo e manganês já que, o comprimento de onda escolhido para a determinação de um não implicava em interferência no outro.

Primeiro foram preparados, separadamente, 50 mL de dois padrões intermediários de concentração 2×10^4 µg/L em 2% de ácido nítrico. Ambos os padrões intermediários foram preparados com os padrões monoelementares de chumbo (pureza maior que 99,9%, Sigma-Aldrich) e manganês (pureza maior que 99,9%, Sigma-Aldrich), ácido nítrico 65% (Merck) e água ultrapura. Os certificados dos padrões de chumbo e manganês encontram-se nos Anexos C e D, respectivamente.

A partir dos padrões intermediários, foram preparados 2 L de duas soluções: solução A (2 µg/L de manganês e 10 µg/L de chumbo em ácido nítrico 2%) e solução B (10 µg/L de manganês e 20 µg/L de chumbo em ácido nítrico 2%).

Além dessas soluções, preparou-se 2 L de um branco composto por água ultrapura e ácido nítrico 65% (Merck), com concentração final de 2% HNO_3 .

As pipetas e os balões volumétricos usados no preparo de todas as soluções foram calibrados pelo Laboratório de Calibração pertencente ao Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LABCAL – LADETEC/IQ – UFRJ). Os certificados de calibração dos balões e das pipetas estão representados nos Anexos F, G e H.

4.5 O PROCEDIMENTO OPERACIONAL E A APLICAÇÃO DOS PLANEJAMENTOS

A ordem dos experimentos e combinações de fluxo e potência foram dadas de acordo com cada planejamento aplicado.

Foram realizados 12 ensaios para o PF3N, 12 ensaios para o PCC, 10 ensaios para o PDI e 10 ensaios para o PDII. O Quadro 4.1 representa o número de experiências, o número de replicatas do ponto central e os níveis de fluxo e potência empregados para cada planejamento.

Quadro 4.1 - Resumo do número de experiências e níveis de fluxo e potência empregados para cada um dos planejamentos.

	N° de exp. por planej.	Replicatas no P.C.	N° total de exp.	Níveis do fluxo (mL/min)	Níveis da potência (W)
PF3N	9	3	12	(-1)= 1,00	(-1)= 850
				(0)= 1,75	(0)= 1150
				(+1)= 2,50	(+1)= 1450
PCC	9	3	12	(-1,414)= 1,00	(-1,414)= 850
				(-1)= 1,22	(-1)= 938
				(0)= 1,75	(0)= 1150
				(+1)= 2,28	(+1)= 1362
				(+1,414)= 2,50	(+1,414)= 1450
PDI	7	3	10	(-1)= 1,00	(-0,866)= 850 (0)= 1150 (+0,866)= 1450
				(-0,5)= 1,38	
				(0)= 1,75	
				(+0,5)= 2,12	
				(+1)= 2,50	
PDII	7	3	10	(-0,866)= 1,00	(-1)= 850
				(0)= 1,75	(-0,5)= 1000
				(+0,866)= 2,50	(0)= 1150
					(+0,5)= 1300
					(+1)= 1450

*P.C.= ponto central, PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert "Caso 1" e PDII= planejamento do tipo Doehlert "Caso 2"

Cada planejamento (PF3N, PCC, PDI e PDII) foi utilizado para a leitura de todos os elementos, em todas as concentrações (2 e 10 µg/L do manganês e 10 e 20 µg/L do chumbo) e em todos os comprimentos de onda estudados (257,610 nm, 220,353 nm e 217,000 nm), totalizando 24 conjuntos de análises.

Cada combinação de fluxo e potência foi injetada uma única vez, exceto a combinação de fluxo e potência para o ponto central, e o equipamento foi programado para fazer sete leituras de intensidade de sinal. Esse procedimento foi realizado para o branco e para a amostra.

Após aquisição dessas intensidades, foi realizado teste de Grubbs para retirar os valores aberrantes de cada grupo e só então foram calculadas as intensidades médias do branco e da amostra. A resposta avaliada foi a intensidade de sinal (cps)

sendo esta, a diferença entre a intensidade média do elemento e a intensidade média do branco.

Os valores médios para os brancos e para as amostras, bem como suas diferenças, após o teste de Grubbs, estão listados nos Apêndices A à X.

Vale ressaltar que para garantir a estabilidade do plasma durante todo o trabalho, cada vez que as condições de fluxo e potência foram alteradas, o equipamento ficou estabilizando por 2 minutos, depois foi introduzido uma solução de ácido nítrico 2% e só então a leitura do branco e da amostra foram realizadas.

4.6 O CÁLCULO DOS MODELOS, SUA ADEQUAÇÃO AO DOMÍNIO EXPERIMENTAL E A CONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

Para cada planejamento, propôs-se um modelo matemático de segundo grau e seus coeficientes foram obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados (MASSART, 1197; OLIVEIRA, 2013). A partir dos modelos foi possível gerar as superfícies de resposta (Tópico 3.8 – Superfície de resposta, p. 54).

A análise de variância e o R^2 foram calculados utilizando o Software Excel®.

4.7 DETERMINAÇÃO DA REGIÃO ÓTIMA DAS SUPERFÍCIES E A ANÁLISE DA ADEQUAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PARA DESCREVER A REGIÃO ÓTIMA

A região ótima de cada superfície obtida foi selecionada como sendo a região da superfície de resposta cuja intensidade de sinal (cps) fosse a maior possível. Quando possível esta região foi selecionada na parte mais robusta da superfície de resposta, ou seja, na parte mais plana ou estável da superfície.

Para verificar se o modelo descrevia adequadamente a região ótima, primeiramente, selecionou-se uma combinação de fluxo e potência comum à região ótima de todas as superfícies e realizou-se uma análise nessas condições.

Depois, traçou-se uma curva analítica (na condição de fluxo e potência pré-determinada) para o manganês e para o chumbo (Quadro 4.2). As análises foram realizadas em septuplicatas falsas.

Quadro 4.2 - Concentrações das soluções de manganês e chumbo usadas para traçar a curva analítica destes elementos.

Concentrações ($\mu\text{g/L}$)	
Manganês (Mn^{2+})	Chumbo (Pb^{2+})
2	8
4	10
6	12
8	14
10	16
12	18
	20
	22

Sabendo que o chumbo é um elemento menos sensível que o manganês e que suas intensidades têm maiores desvios padrão, foram realizados mais pontos para sua curva analítica prevendo possíveis problemas nas leituras dessas concentrações e possíveis retiradas de pontos, para que no fim, pelo menos cinco pontos pudessem ser representados em sua curva analítica.

Após este procedimento, a intensidade do sinal e seu desvio padrão foram convertidos para concentração ($\text{conc.}_{\text{exp.}}$).

Foram determinados os valores de intensidade preditos para os modelos gerados por cada um dos planejamentos nas condições de fluxo e potência pré-fixadas e estes foram também convertidos em concentração ($\text{conc.}_{\text{pred.}}$).

Caso o valor predito estivesse dentro do erro experimental, o modelo seria considerado capaz de descrever de forma adequada a região ótima da superfície, caso contrário, valor predito fora do erro experimental, o modelo seria considerado pouco adequado para descrever a região ótima da superfície.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MANGANÊS 2 µg/L (257,610 nm)

5.1.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N)

O Quadro 5.1 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Quadro 5.1 - Matriz de experiências para a solução de Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,00	850	3497,7
2	1,75	850	5209,3
3	2,50	850	6528,9
4	1,00	1150	3739,7
5	1,75	1150	5833,3
6	2,50	1150	7416,9
7	1,00	1450	4275,7
8	1,75	1450	6191,0
9	2,50	1450	8266,0
10	1,75	1150	5762,8
11	1,75	1150	6252,0
12	1,75	1150	5862,2

- Modelo matemático para a solução de Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N:

$$Y = 5879,04 + 1783,121X_1 + 582,81X_2 - 203,68X_1^2 - 81,83X_2^2 + 239,76X_1X_2$$

A Tabela 5.1 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Tabela 5.1 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	21522962,75	4304592,55	109,09
Resíduo	6	236753,44	39458,91	
Total	11	21759716,19		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($109,09 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9891 (Tópico 3.7.3 – Coeficiente de determinação, p. 54), o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.1 e 5.2).

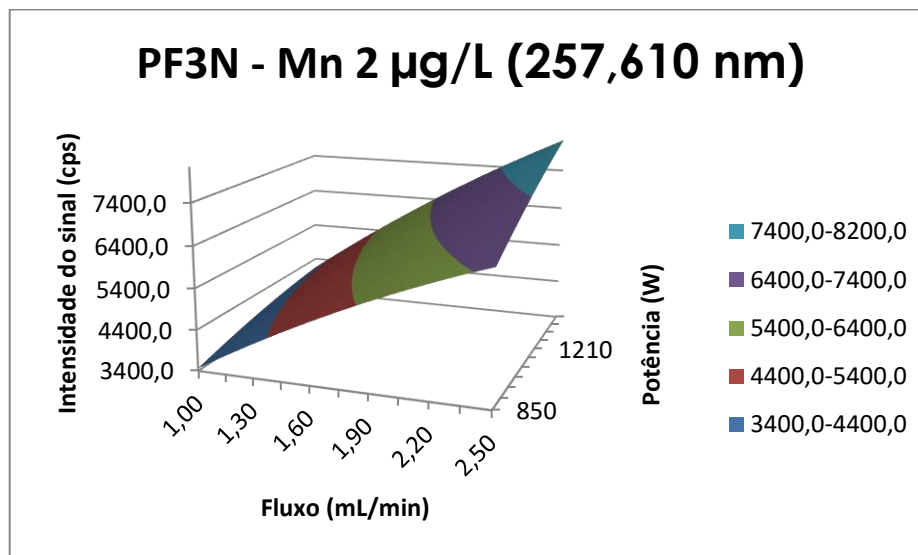


Figura 5.1 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N

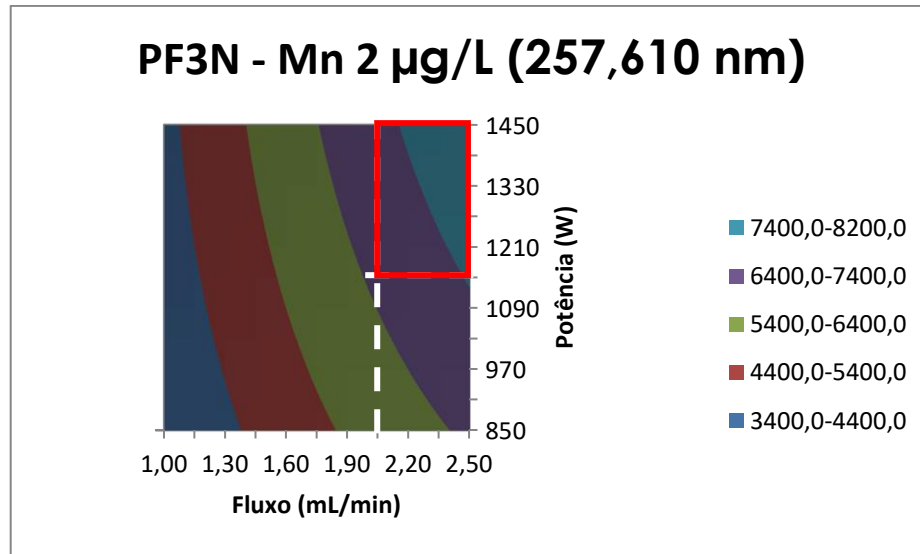


Figura 5.2 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N

A superfície ilustra bem a interação entre fluxo e potência, no entanto, nota-se, pelas inclinações da superfície, que o fluxo tem uma importância mais significativa à resposta (maior inclinação) do que a potência.

Observa-se que o aumento da intensidade do sinal é proporcional ao aumento do fluxo e da potência e que a região ótima da superfície está localizada nas condições de maiores fluxos e maiores potências.

A região ótima está contida no retângulo vermelho que vai de 2,05 mL/min à 2,50 mL/min e 1150 W à 1450 W.

5.1.2 O Planejamento de Composição Central (PCC)

O Quadro 5.2 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Quadro 5.2 - Matriz de experiências para a solução de Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,22	938	4133,7
2	2,28	938	6416,5
3	1,22	1362	4796,1
4	2,28	1362	7065,0
5	1,75	1150	5641,0
6	1,00	1150	3864,4
7	2,50	1150	7464,1
8	1,75	850	5249,9
9	1,75	1450	6157,5
10	1,75	1150	5864,8
11	1,75	1150	5711,8
12	1,75	1150	5796,0

- Modelo matemático para Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC

$$Y = 5753,45 + 1205,40X_1 + 324,33X_2 - 64,91X_1^2 - 45,18X_2^2 - 3,48X_1X_2$$

A Tabela 5.2 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Tabela 5.2 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	12497507,82	2499501,56	191,71
Resíduo	6	78229,48	13038,25	
Total	11	12575737,30		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($191,71 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9938 (Tópico 3.7.3 – Coeficiente de determinação, p. 54), o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.3 e 5.4).

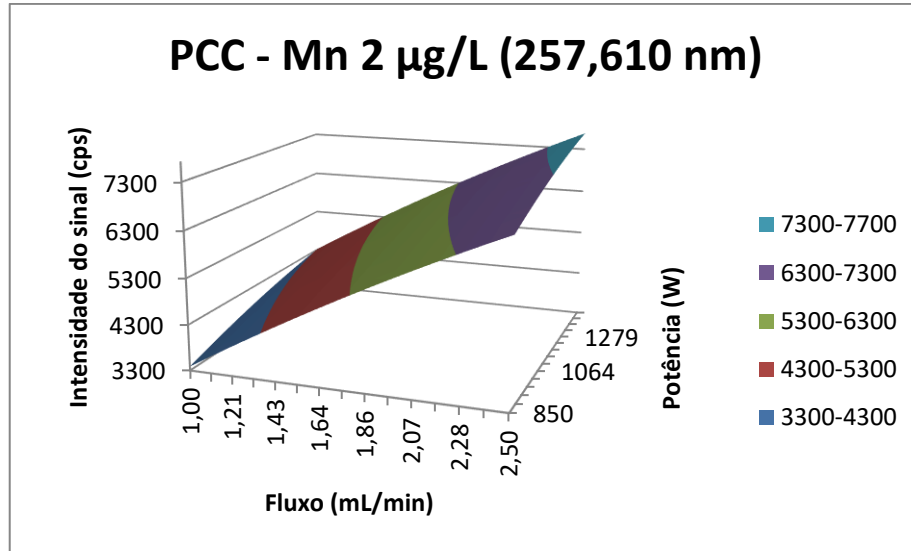


Figura 5.3 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC

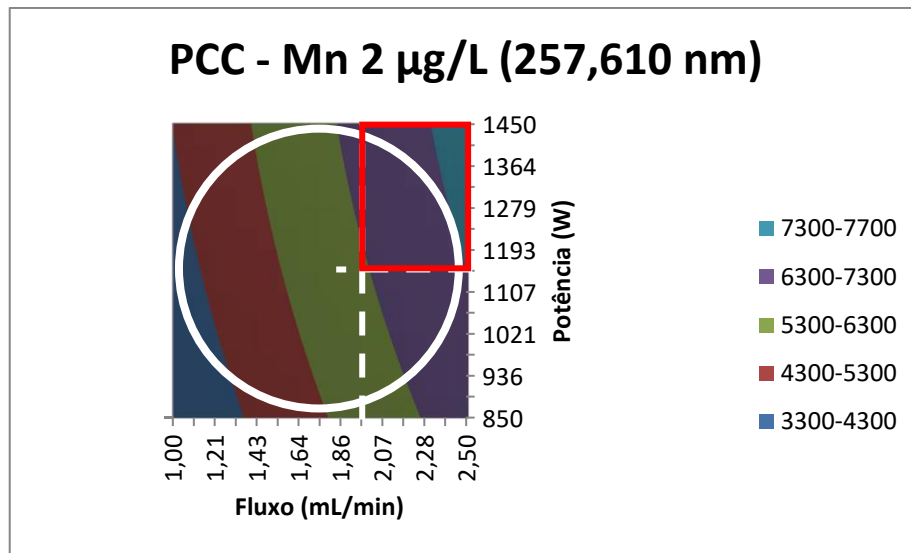


Figura 5.4 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC

O comportamento dessa superfície de resposta é bem similar ao da superfície para o PF3N.

O PCC é um planejamento esférico e por isso, apesar de termos a representação de um domínio experimental quadrado, o modelo só deve ser usado para tirar conclusões na região delimitada pelo círculo branco. Ou seja, as extremidades fora do círculo são extrapolações do modelo e podem não ser confiáveis.

Como já dito acima, o PCC é esférico e por isso, a região ótima da superfície é apenas a intersecção entre o retângulo vermelho e o círculo branco. Pode-se dizer que o retângulo começa em um fluxo igual a 1,96 mL/min e uma potência igual a 1150 W.

5.1.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso1” (PDI)

O Quadro 5.3 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Quadro 5.3 - Matriz de experiências para a solução de Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,75	1150	5799,3
2	2,50	1150	7598,5
3	2,12	1450	7582,1
4	1,00	1150	3964,4
5	1,38	850	4465,8
6	2,12	850	6036,2
7	1,38	1450	5473,0
8	1,75	1150	5907,4
9	1,75	1150	5897,5
10	1,75	1150	5948,9

- Modelo matemático para Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI

$$Y = 5888,26 + 1824,60X_1 + 737,02X_2 - 106,79X_1^2 + 36,94X_2^2 + 311,02X_1X_2$$

A Tabela 5.3 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Tabela 5.3 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	11707922,46	2341584,49	756,12
Resíduo	4	12387,33	3096,83	
Total	9	11720309,79		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($756,12 > 6,26$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9989 (Tópico 3.7.3 – Coeficiente de determinação, p. 54), o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.5 e 5.6).

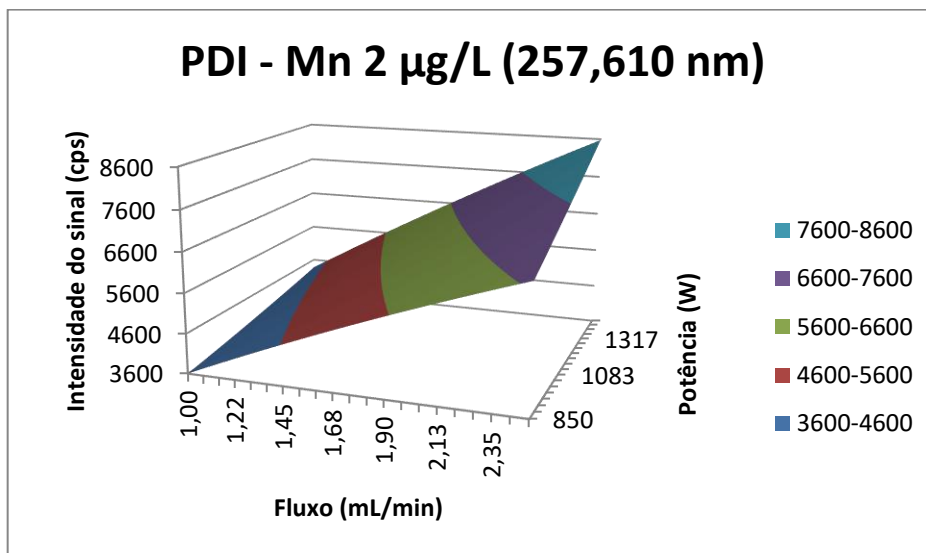


Figura 5.5 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI

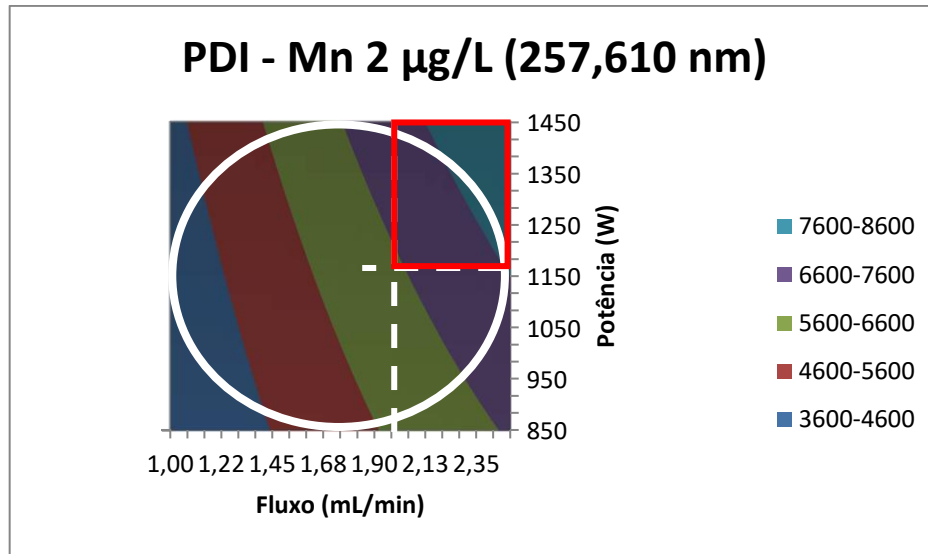


Figura 5.6 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI

O comportamento dessa superfície de resposta é similar ao das duas anteriores (PF3N e PCC).

O PD, assim como o PCC é um planejamento esférico.

Mesmo caso para o PCC, a região ótima é a intersecção entre o retângulo vermelho e o círculo branco. O retângulo começa em 2,05 mL/min e 1150 W.

5.1.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII)

O Quadro 5.4 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Quadro 5.4 - Matriz de experiências para a solução de Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII

Matriz de experiências			
Exp.	Potência (W)	Fluxo (mL/min)	Intensidade do sinal (cps)
1	1150	1,75	6036,5
2	1450	1,75	5734,1
3	1300	2,50	7006,2
4	850	1,75	5309,2
5	1000	1,00	3560,5
6	1300	1,00	3819,7
7	1000	2,50	7026,4
8	1150	1,75	6092,4
9	1150	1,75	5789,0
10	1150	1,75	6404,3

- Modelo matemático para Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII

$$Y = 6080,54 + 181,48X_1 + 1920,42X_2 - 558,90X_1^2 - 783,53X_2^2 - 161,36X_1X_2$$

A Tabela 5.4 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 2 µg/L.

Tabela 5.4 - Tabela da ANOVA para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	12300779,55	2460155,91	49,78
Resíduo	4	197684,55	49421,14	
Total	9	12498464,10		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($49,78 > 6,26$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9842 (Tópico 3.7.3 – Coeficiente de determinação, p. 54), o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.7 e 5.8).

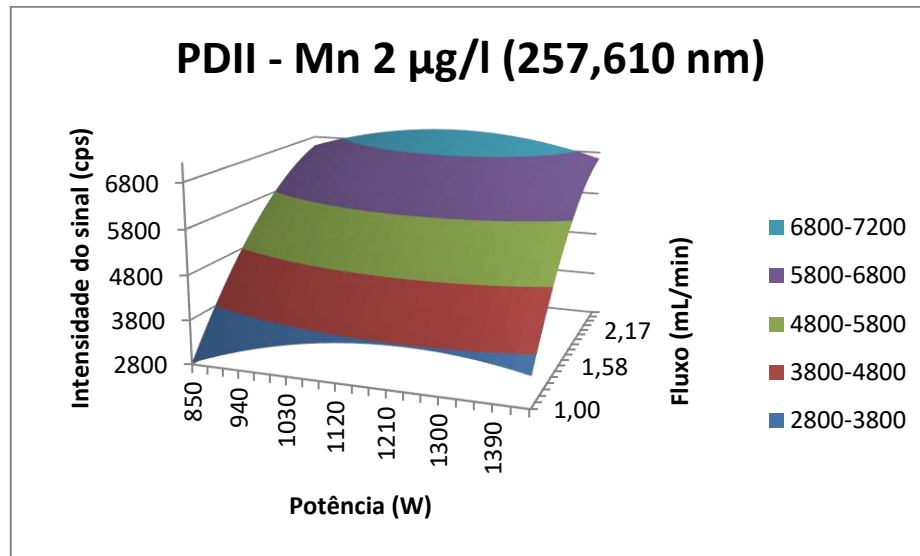


Figura 5.7 - Superfície de resposta 3D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII

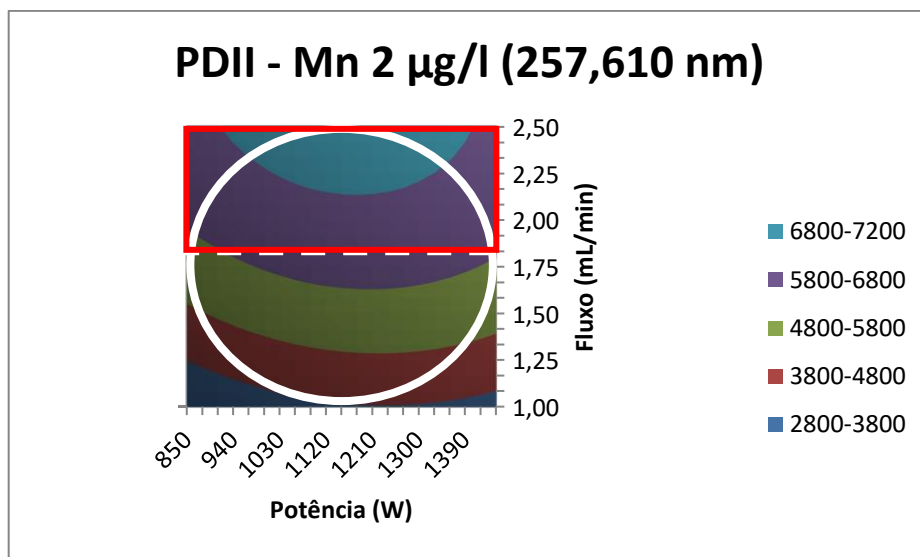


Figura 5.8 - Superfície de resposta 2D para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII

Para o PDII, ainda observa-se o aumento da intensidade do sinal com o aumento do fluxo, mas a relação entre intensidade e potência variou. A intensidade do sinal é diretamente proporcional à potência até, mais ou menos, 1210 W e depois, torna-se inversamente proporcional.

Pode-se dizer que esse fenômeno só foi possível de ser observado quando a potência é estudada em mais níveis do que o fluxo.

A região ótima continua sendo em condições mais elevadas de fluxo (de 1,83 mL/min até 2,50 mL/min), mas considera-se toda a faixa de variação de potência.

5.2 MANGANÊS 10 µg/L (257,610 nm)

5.2.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N)

O Quadro 5.5 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.5 - Matriz de experiências para a solução de Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,00	850	11073,3
2	1,75	850	15878,2
3	2,50	850	20405,9
4	1,00	1150	14591,6
5	1,75	1150	21310,2
6	2,50	1150	26877,8
7	1,00	1450	17326,4
8	1,75	1450	25130,0
9	2,50	1450	32582,0
10	1,75	1150	20775,7
11	1,75	1150	20734,0
12	1,75	1150	21004,4

- Modelo matemático para Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N

$$Y = 20945,39 + 6145,72X_1 + 4613,49X_2 - 189,31X_1^2 - 419,85X_2^2 + 1480,74X_1X_2$$

A Tabela 5.5 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.5 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	363890963,53	72778192,71	2052,26
Resíduo	6	212774,58	35462,43	
Total	11	364103738,10		

O valor de *F* tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($2052,26 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9994, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.9 e 5.10).

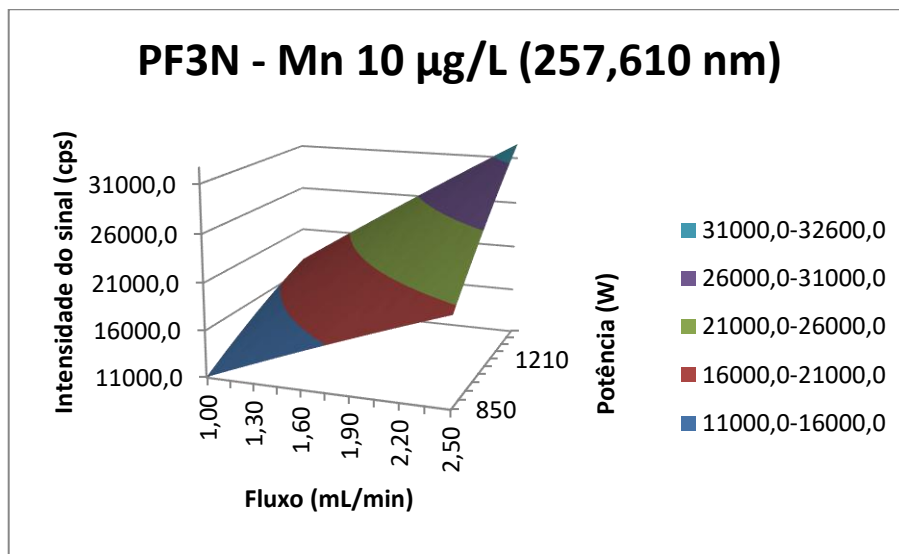


Figura 5.9 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N

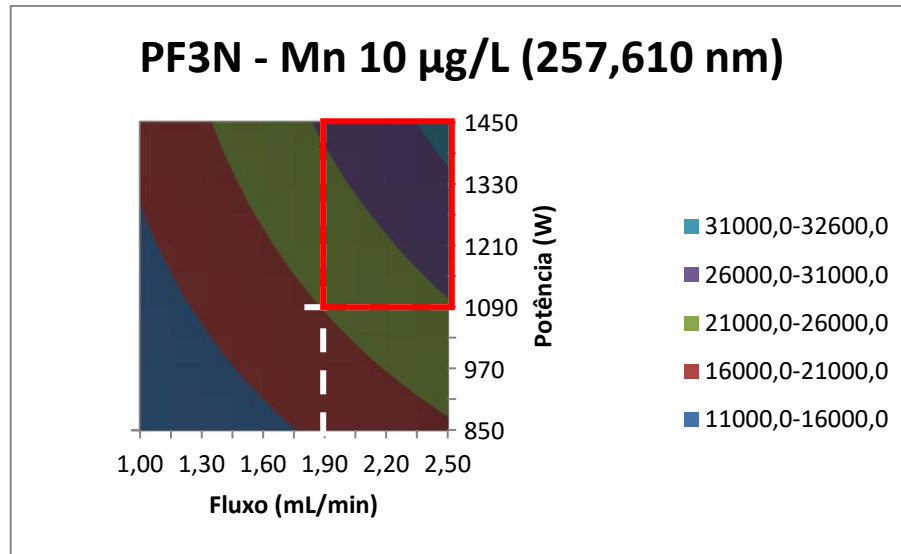


Figura 5.1 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 $\mu\text{g/L}$ (257,610 nm) para PF3N

A superfície demonstra que o aumento da intensidade do sinal é diretamente proporcional ao aumento do fluxo e da potência.

A região ótima da superfície está representada pelo retângulo vermelho que começa em 1,90 mL/min de fluxo e 1090 W de potência.

5.2.2 O Planejamento de Composição Central (PCC)

O Quadro 5.6 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 10 $\mu\text{g/L}$

Quadro 5.6 - Matriz de experiências para a solução de Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,22	938	13865,5
2	2,28	938	21040,5
3	1,22	1362	18830,6
4	2,28	1362	28891,1
5	1,75	1150	20816,3
6	1,00	1150	14610,8
7	2,50	1150	27041,3
8	1,75	850	15560,6
9	1,75	1450	25047,6
10	1,75	1150	20317,0
11	1,75	1150	20406,5
12	1,75	1150	20683,0

- Modelo matemático para Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC

$$Y = 20555,68 + 4352,20X_1 + 3279,29X_2 + 158,21X_1^2 - 102,87X_2^2 + 721,38X_1X_2$$

A Tabela 5.6 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.6 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	239889302,70	47977860,54	1195,94
Resíduo	6	240704,30	40117,38	
Total	11	240130007,00		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($1195,94 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9990, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.11 e 5.12).

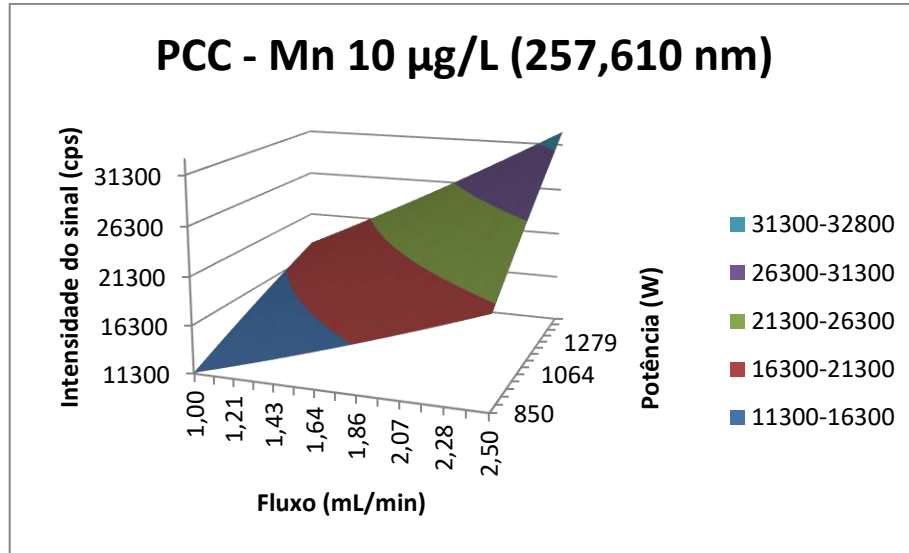


Figura 5.2 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC

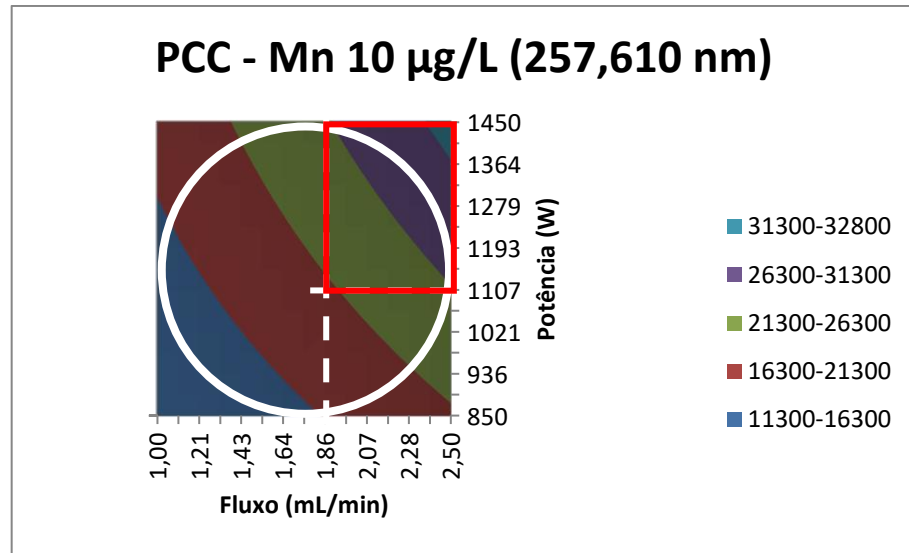


Figura 5.3 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC

Esta superfície apresenta comportamento semelhante às anteriores, mas observa-se uma leve diferença na sua concavidade.

A região ótima está delimitada pela intersecção entre o retângulo vermelho (começa em 1,86 mL/min e 1107 W) e o círculo branco.

5.2.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso1” (PDI)

O Quadro 5.7 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 10 µg/L

Quadro 5.7 - Matriz de experiências para a solução de Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,75	1150	21923,1
2	2,50	1150	27176,1
3	2,12	1450	29164,1
4	1,00	1150	14611,8
5	1,38	850	13407,3
6	2,12	850	18235,1
7	1,38	1450	21538,5
8	1,75	1150	21633,9
9	1,75	1150	21379,4
10	1,75	1150	21496,8

- Modelo matemático para Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI

$$Y = 21608,28 + 6263,69X_1 + 5502,37X_2 - 714,32X_1^2 - 1124,67X_2^2 + 1615,36X_1X_2$$

A Tabela 5.7 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.7 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	212636417,74	42527283,55	1020,54
Resíduo	4	166684,68	41671,17	
Total	9	212803102,42		

O valor de *F* tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($1020,54 > 6,26$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9992, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.13 e 5.14).

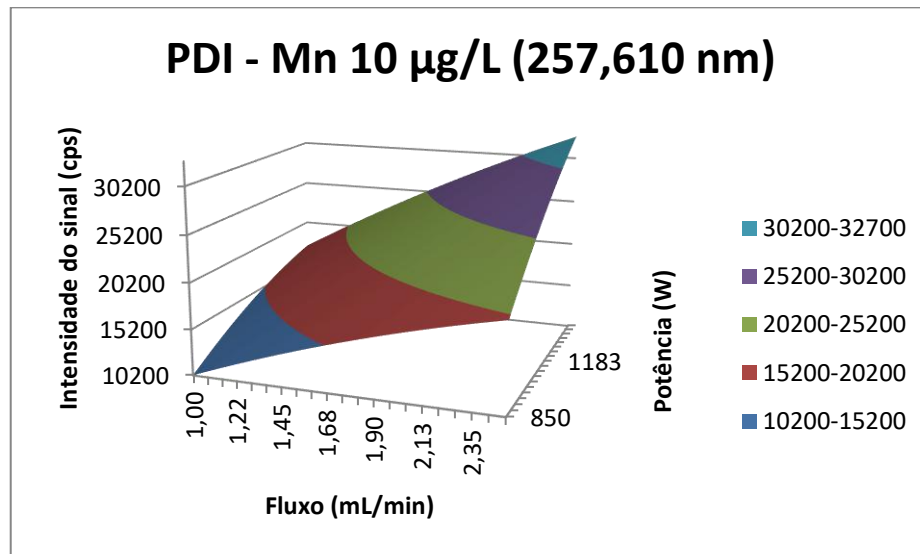


Figura 5.4 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI

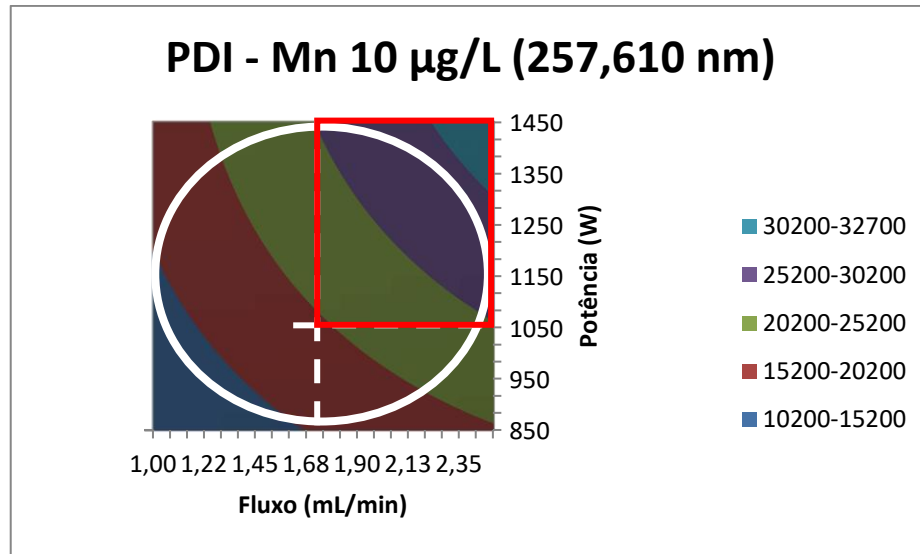


Figura 5.5 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI

O comportamento da superfície do PDI se assemelha ao comportamento das demais.

A região ótima está delimitada pela intersecção entre o retângulo vermelho (começa em 1,75 mL/min e 1050 W) e o círculo branco.

5.2.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII)

O Quadro 5.8 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Manganês na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.8 - Matriz de experiências para a solução de Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII

Matriz de experiências			
Exp.	Potência (W)	Fluxo (mL/min)	Intensidade do sinal (cps)
1	1150	1,75	20838,0
2	1450	1,75	24999,5
3	1300	2,50	30100,9
4	850	1,75	15790,0
5	1000	1,00	12810,9
6	1300	1,00	16151,9
7	1000	2,50	23464,7
8	1150	1,75	20570,3
9	1150	1,75	21274,6
10	1150	1,75	21215,3

- Modelo matemático para Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII

$$Y = 20974,54 + 4732,69X_1 + 7102,42X_2 - 579,82X_1^2 - 263,37X_2^2 + 1902,49X_1X_2$$

A Tabela 5.8 representa a tabela da ANOVA para o Manganês na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.8 - Tabela da ANOVA para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	221735412,03	44347082,41	414,15
Resíduo	4	428323,94	107080,98	
Total	9	222163735,97		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($414,15 > 6,26$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9981, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.15 e 5.16).

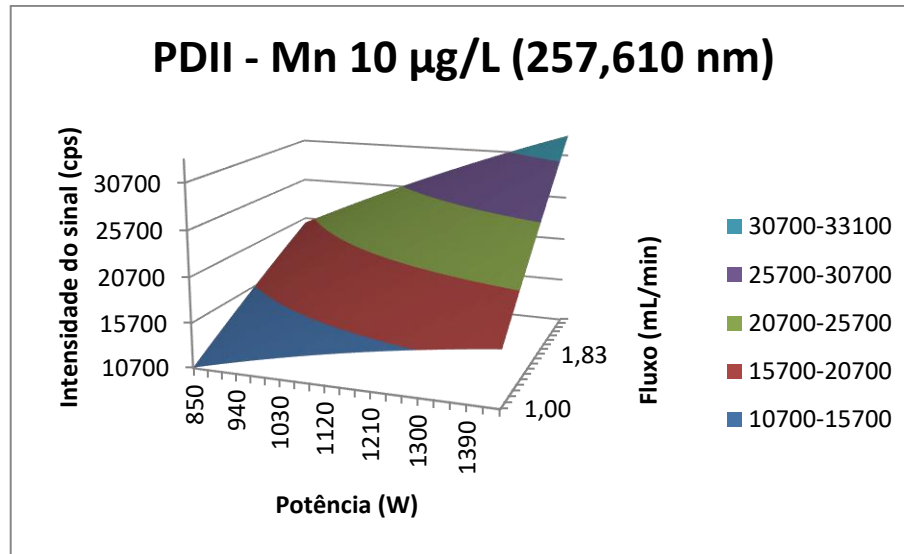


Figura 5.6 - Superfície de resposta 3D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII

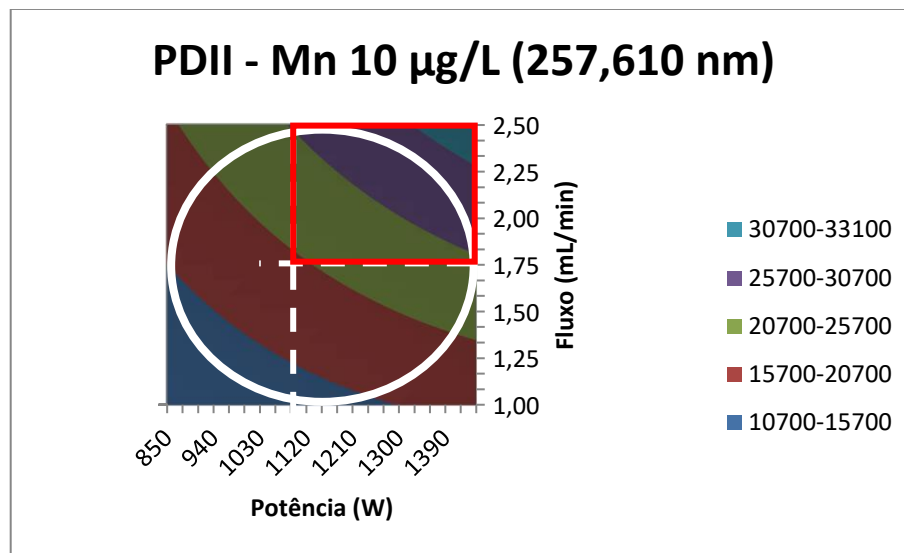


Figura 5.7 - Superfície de resposta 2D para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII

Nota-se que esta superfície apresenta um aumento de intensidade com aumento do fluxo e da potência.

Não mais se observa aquele comportamento da superfície do PDII para o Mn 2 µg/L. Pode-se dizer que o aumento da concentração de manganês alterou o comportamento da superfície de resposta.

A região ótima está delimitada pela intersecção entre o retângulo vermelho (começa em 1,83 mL/min e 1090 W) e o círculo branco.

5.3 CHUMBO II 10 µg/L (220,353 nm)

5.3.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N)

O Quadro 5.9 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.9 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,00	850	75,8
2	1,75	850	144,3
3	2,50	850	200,7
4	1,00	1150	83,2
5	1,75	1150	160,7
6	2,50	1150	220,6
7	1,00	1450	85,4
8	1,75	1450	137,0
9	2,50	1450	286,2
10	1,75	1150	169,0
11	1,75	1150	191,9
12	1,75	1150	180,6

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N

$$Y = 168,04 + 77,16X_1 + 14,63X_2 - 1,15X_1^2 - 12,38X_2^2 + 18,95X_1X_2$$

A Tabela 5.9 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.9 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	38935,84	7787,17	14,94
Resíduo	6	3127,94	521,32	
Total	11	42063,77		

O valor de *F* tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($14,94 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9286, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.17 e 5.18).

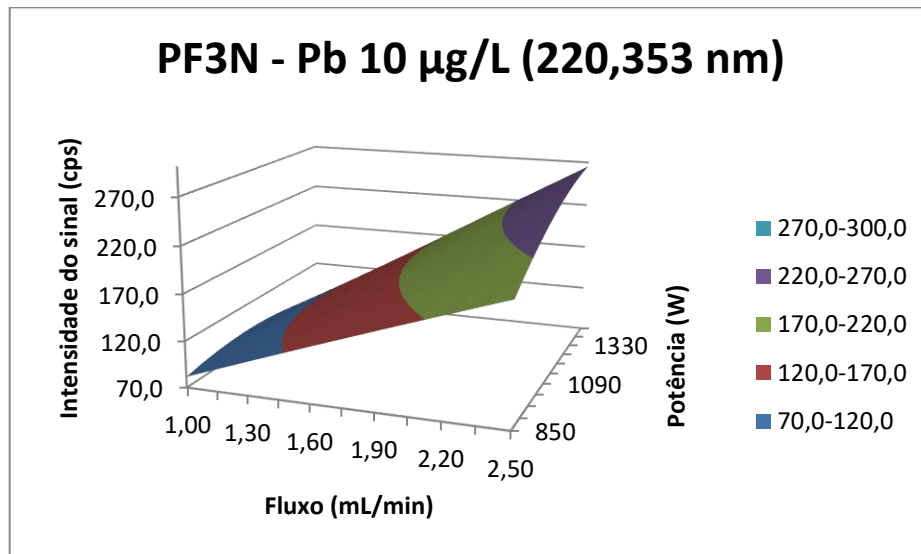


Figura 5.17 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N

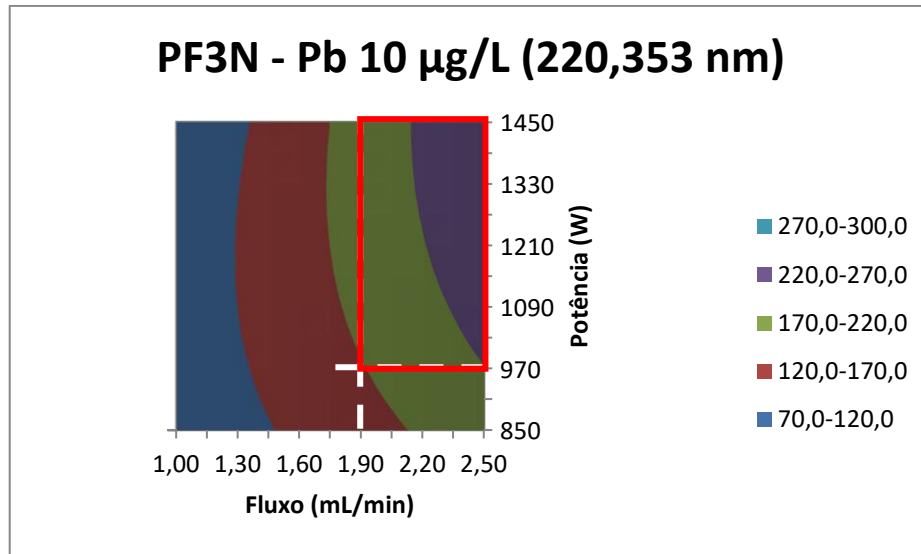


Figura 5.18 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 $\mu\text{g/L}$ (220,353 nm) para PF3N

Observa-se o mesmo comportamento que o apresentado pelas superfícies de resposta anteriores.

A região ótima está representada pelo retângulo vermelho: de 1,90 mL/min à 2,50 mL/min e de 970 W à 1450 W.

5.3.2 O Planejamento de Composição Central (PCC)

O Quadro 5.10 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 10 $\mu\text{g/L}$.

Quadro 5.5 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,22	938	128,1
2	2,28	938	190,7
3	1,22	1362	139,2
4	2,28	1362	159,6
5	1,75	1150	168,6
6	1,00	1150	131,5
7	2,50	1150	206,9
8	1,75	850	149,1
9	1,75	1450	153,5
10	1,75	1150	138,8
11	1,75	1150	153,0
12	1,75	1150	155,7

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (220,353 nm) para PCC

$$Y = 154,02 + 23,70X_1 - 1,72X_2 + 6,13X_1^2 - 2,82X_2^2 - 10,51X_1X_2$$

A Tabela 5.10 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.10 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	5306,42	1061,28	9,48
Resíduo	6	672,03	112,00	
Total	11	5978,45		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($9,48 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,8876, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.19 e 5.20).

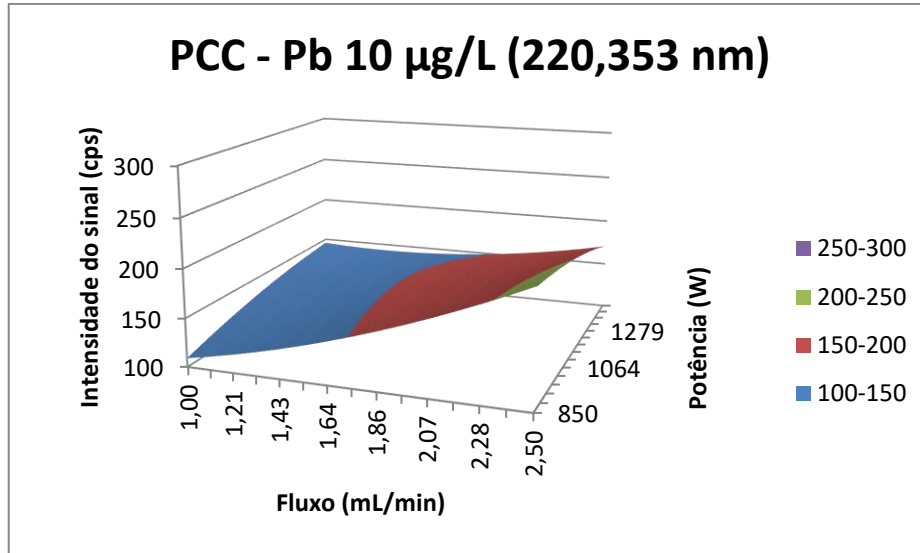


Figura 5.19 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC

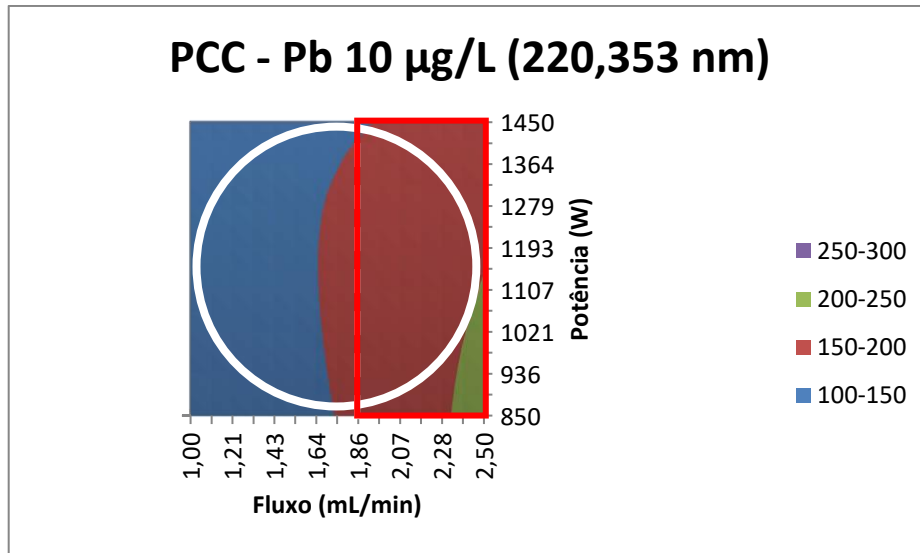


Figura 5.8 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC

Esta superfície foi a primeira a apresentar as maiores intensidades de sinal em condições de maiores fluxos e menores potências.

No entanto, sua região ótima é a intersecção entre o retângulo vermelho e o círculo branco e pode-se dizer que o retângulo começa, mais ou menos, em 1,86 mL/min e abrange toda a faixa de potência.

5.3.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso1” (PDI)

O Quadro 5.11 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.6 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,75	1150	139,1
2	2,50	1150	262,4
3	2,12	1450	216,3
4	1,00	1150	97,7
5	1,38	850	100,9
6	2,12	850	166,1
7	1,38	1450	247,2
8	1,75	1150	137,0
9	1,75	1150	161,5
10	1,75	1150	165,0

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (220,353 nm) para PDI

$$Y = 150,66 + 60,63X_1 + 56,70X_2 + 29,36X_1^2 + 32,81X_2^2 - 55,47X_1X_2$$

A Tabela 5.11 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.11 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	25308,46	5061,69	5,82
Resíduo	4	3475,99	869,00	
Total	9	28784,45		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ($5,82 < 6,26$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.21 e 5.22).

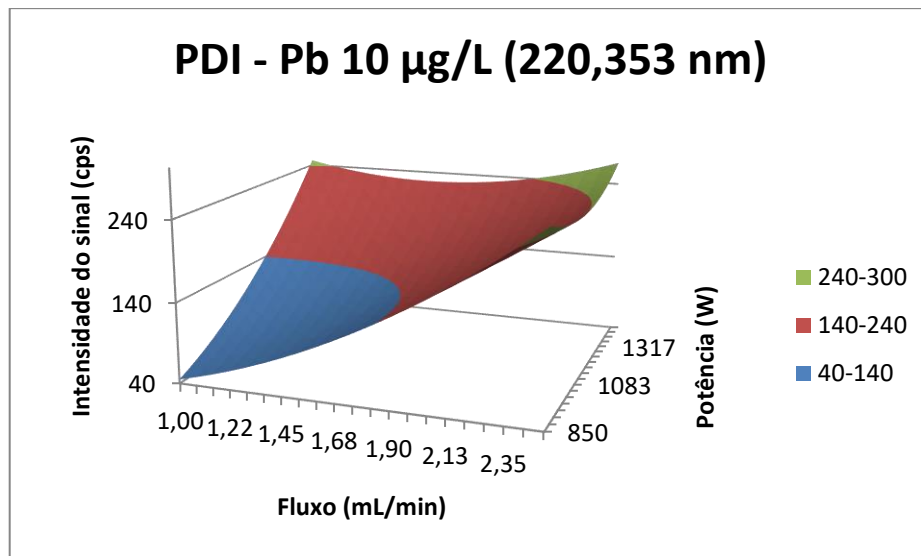


Figura 5.9 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI

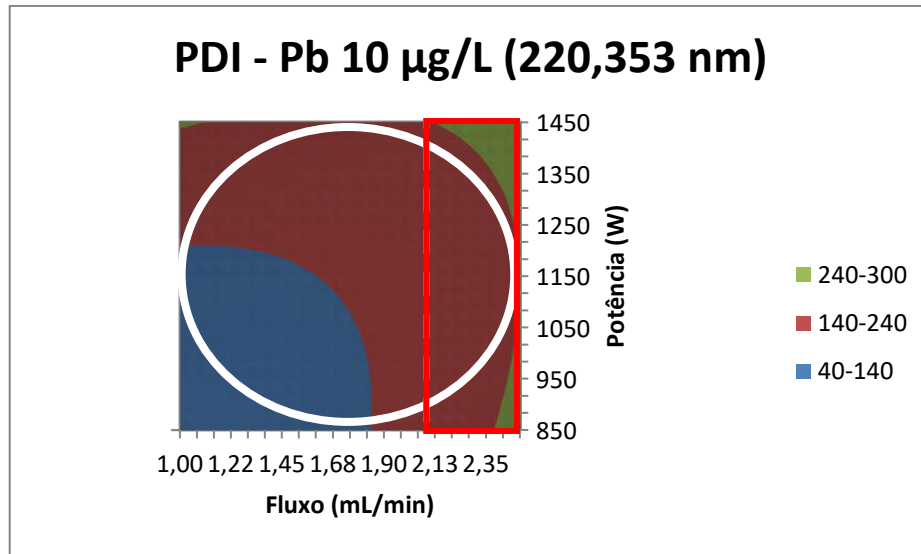


Figura 5.10 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 $\mu\text{g/L}$ (220,353 nm) para PDI

A região de maiores valores de fluxo e potência está na intersecção do círculo branco com o retângulo vermelho e este começa em 2,12 mL/min.

5.3.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII)

O Quadro 5.12 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 10 $\mu\text{g/L}$.

Quadro 5.7 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII

Matriz de experiências			
Exp.	Potência (W)	Fluxo (mL/min)	Intensidade do sinal (cps)
1	1150	1,75	170,6
2	1450	1,75	121,0
3	1300	2,50	168,5
4	850	1,75	168,3
5	1000	1,00	90,7
6	1300	1,00	85,7
7	1000	2,50	172,9
8	1150	1,75	181,7
9	1150	1,75	100,2
10	1150	1,75	170,8

* O experimento 9 foi retirado do conjunto por ser considerado um valor aberrante, segundo o teste de Grubbs.

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (220,353 nm) para PDII

$$Y = 155,81 - 17,34X_1 + 47,61X_2 - 11,15X_1^2 - 31,41X_2^2 + 0,35X_1X_2$$

A Tabela 5.12 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.12 - Tabela da ANOVA para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	11184,18	2236,84	20,91
Resíduo	3	320,92	106,97	
Total	8	11505,10		

O valor de F tabelado ($F_{(5;3;0,05)}$) é igual a 9,01, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($20,91 > 9,01$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9721, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.23 e 5.24).

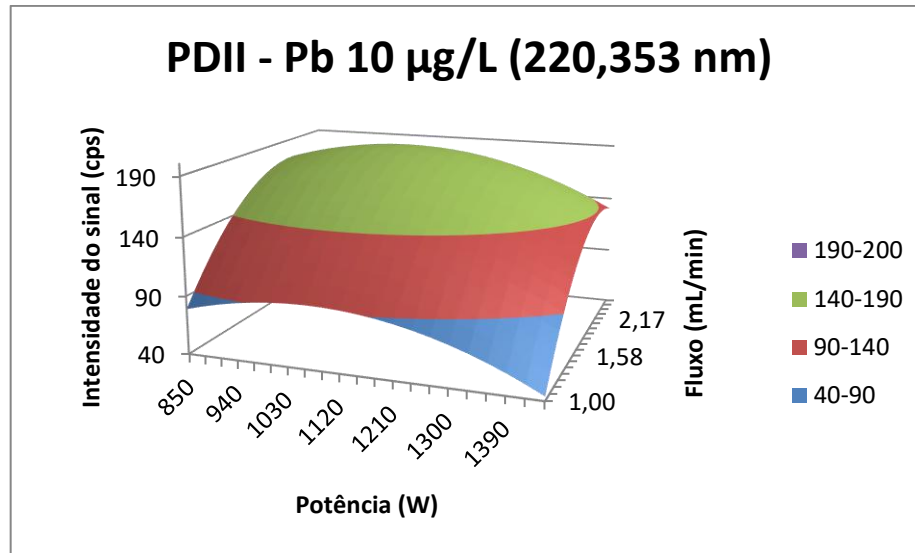


Figura 5.11 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII

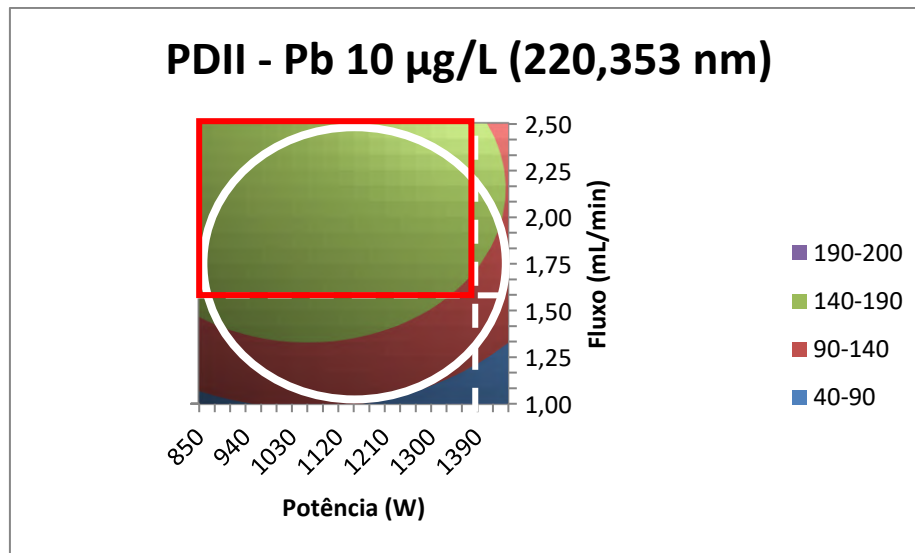


Figura 5.12 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII

Observa-se que esta superfície apresentou o mesmo comportamento da superfície gerada para o Mn 2 µg/L para o PDII, ou seja, intensidade do sinal diretamente proporcional à potência até um determinado ponto e depois, passam a ser inversamente proporcionais.

Foi a primeira superfície que mostrou melhores intensidades de sinal a partir de menores fluxos (até 1,58 mL/min) e maiores potências (acima de 1390 W).

A região ótima é a intersecção entre o retângulo vermelho e o círculo branco.

5.4 CHUMBO II 20 µg/L (220,353 nm)

5.4.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N)

O Quadro 5.13 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.13 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,00	850	123,5
2	1,75	850	157,4
3	2,50	850	219,5
4	1,00	1150	144,8
5	1,75	1150	222,8
6	2,50	1150	285,7
7	1,00	1450	186,5
8	1,75	1450	306,2
9	2,50	1450	340,8
10	1,75	1150	240,5
11	1,75	1150	243,7
12	1,75	1150	231,7

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N

$$Y = 233,78 + 65,20X_1 + 55,50X_2 - 16,80X_1^2 - 0,26X_2^2 + 14,59X_1X_2$$

A Tabela 5.13 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.13 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	45695,52	9139,10	38,21
Resíduo	6	1435,27	239,21	
Total	11	47130,79		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($38,21 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9695, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.25 e 5.26).

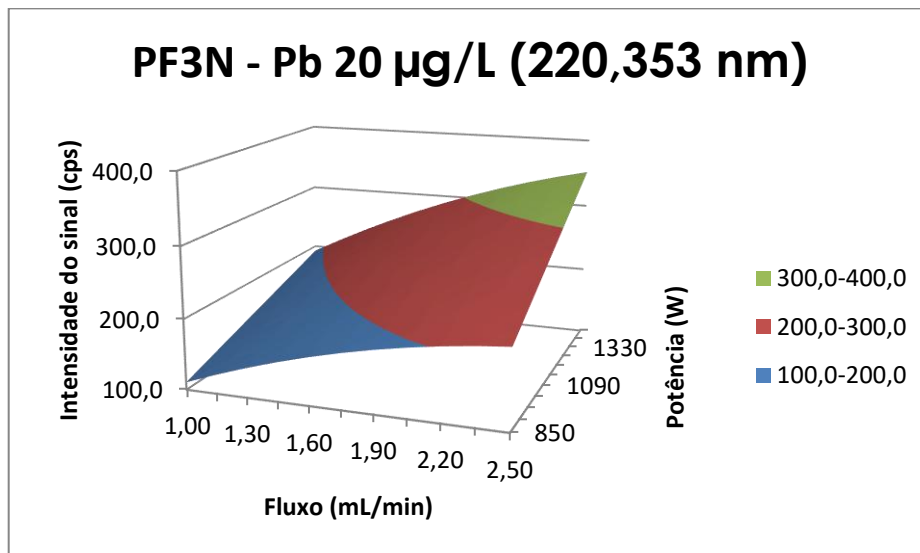


Figura 5.13 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N

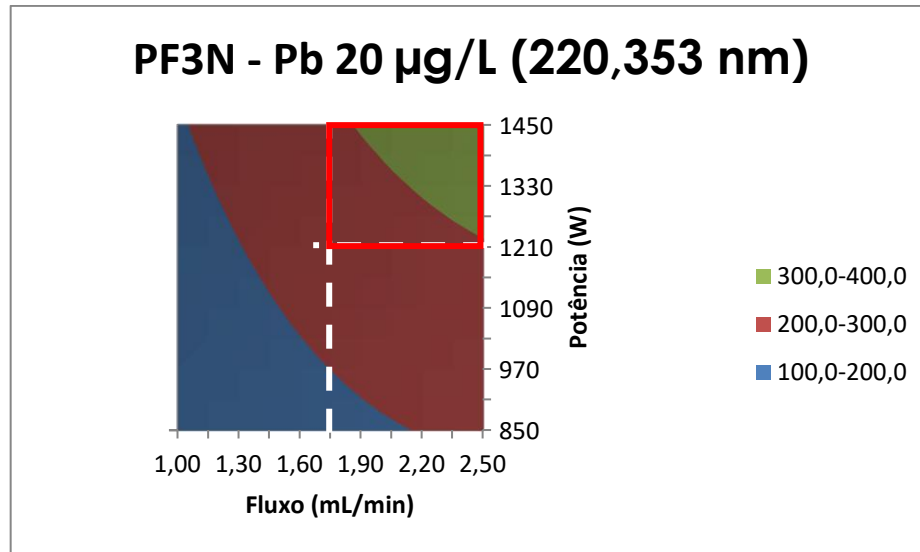


Figura 5.14 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N

O aumento da concentração de chumbo fez com que o modelo passasse a descrever uma superfície de resposta que mais se assemelha às superfícies observadas para o manganês.

A região ótima está delimitada pelo retângulo vermelho que vai de 1,75 mL/min até 2,50 mL/min e 1210 W até 1450 W.

5.4.2 O Planejamento de Composição Central (PCC)

O Quadro 5.14 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.8 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,22	938	145,7
2	2,28	938	256,8
3	1,22	1362	160,0
4	2,28	1362	340,8
5	1,75	1150	231,0
6	1,00	1150	140,0
7	2,50	1150	281,0
8	1,75	850	153,3
9	1,75	1450	282,0
10	1,75	1150	233,2
11	1,75	1150	266,3
12	1,75	1150	228,3

* O experimento 11 foi retirado do conjunto por ser considerado um valor aberrante, segundo o teste de Grubbs.

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (220,353 nm) para PCC

$$Y = 239,71 + 61,41X_1 + 35,05X_2 - 11,66X_1^2 - 8,10X_2^2 + 17,44X_1X_2$$

A Tabela 5.14 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.14 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	41520,14	8304,03	18,61
Resíduo	5	2230,81	446,16	
Total	10	43750,95		

O valor de F tabelado ($F_{(5;5;0,05)}$) é igual a 5,05, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($18,61 > 5,05$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9490, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.27 e 5.28).

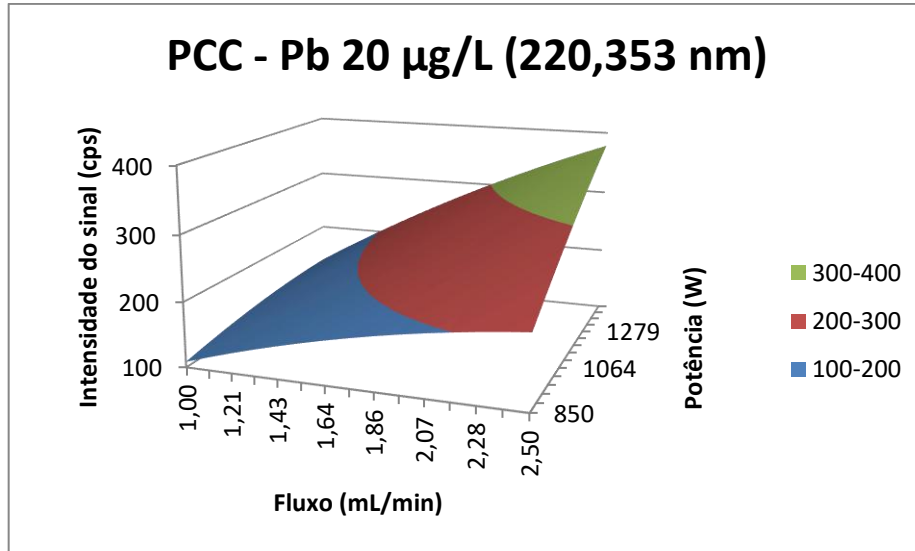


Figura 5.27 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC

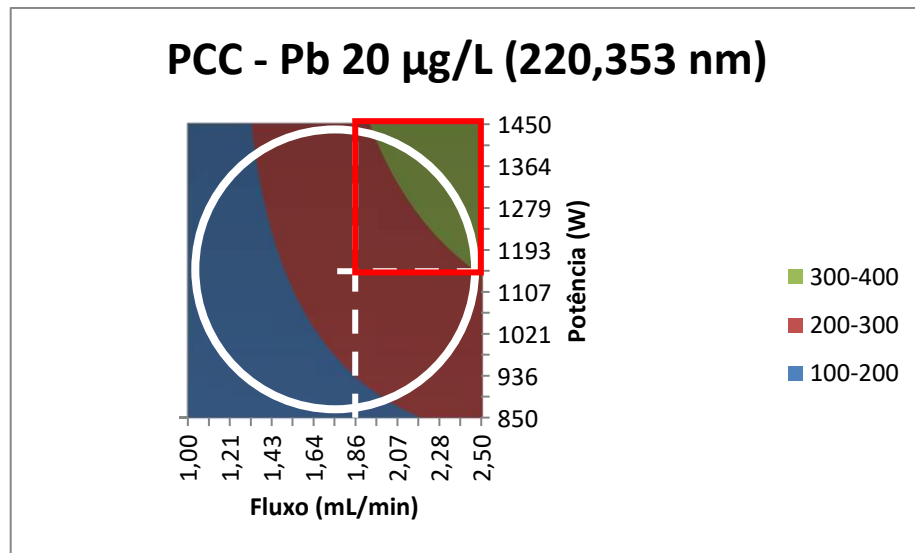


Figura 5.28 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC

Maiores respostas para maiores valores de fluxo e potência. A região ótima é a intersecção entre o retângulo vermelho, que começa em 1,86 mL/min e 1150 W e o círculo branco.

5.4.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” (PDI)

O Quadro 5.15 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.9 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,75	1150	209,0
2	2,50	1150	285,1
3	2,12	1450	331,8
4	1,00	1150	187,1
5	1,38	850	137,7
6	2,12	850	196,6
7	1,38	1450	223,1
8	1,75	1150	203,3
9	1,75	1150	202,4
10	1,75	1150	204,0

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (220,353 nm) para PDI

$$Y = 204,68 + 60,61X_1 + 63,69X_2 + 31,44X_1^2 + 13,00X_2^2 + 28,78X_1X_2$$

A Tabela 5.15 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.15 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	25250,35	5050,07	24,18
Resíduo	4	835,31	208,83	
Total	9	26085,66		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($24,18 > 6,26$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9680, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.29 e 5.30).

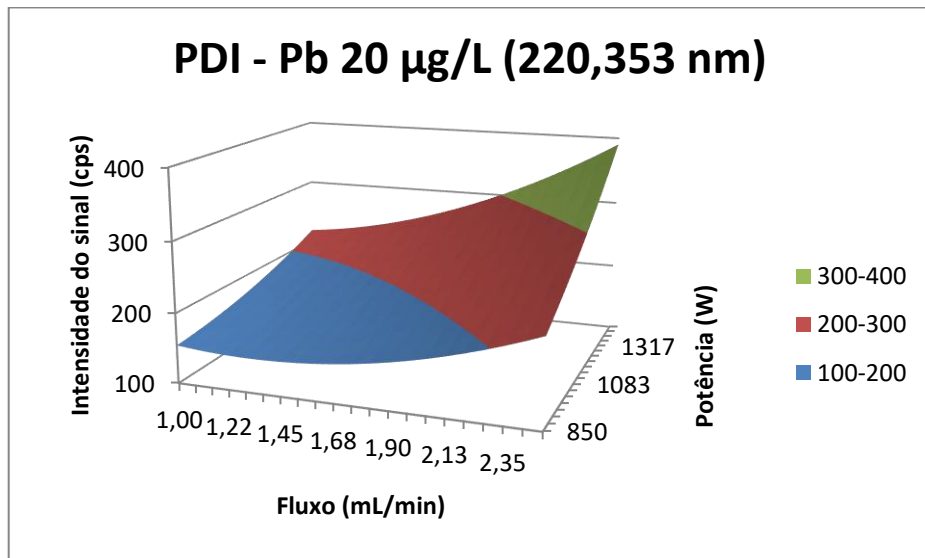


Figura 5.29 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI

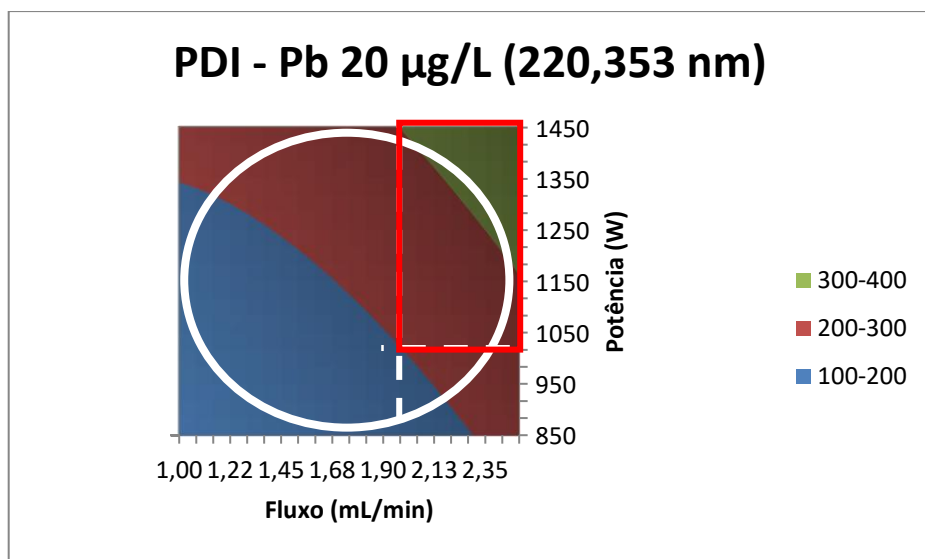


Figura 5.15 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI

Esta superfície lembra a superfície gerada pelo PDI para o Manganês 10 µg/L e a região ótima da superfície está localizada na intersecção do retângulo vermelho e o círculo branco. O retângulo começa em 1,98 mL/min e 1016 W.

5.4.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII)

O Quadro 5.16 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo II na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.10 - Matriz de experiências para a solução de Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII

Matriz de experiências			
Exp.	Potência (W)	Fluxo (mL/min)	Intensidade do sinal (cps)
1	1150	1,75	228,0
2	1450	1,75	268,7
3	1300	2,50	337,8
4	850	1,75	160,7
5	1000	1,00	122,9
6	1300	1,00	158,0
7	1000	2,50	259,9
8	1150	1,75	255,0
9	1150	1,75	217,2
10	1150	1,75	217,0

* Os experimentos 1 e 8 foram retirados do conjunto por serem considerados valores aberrantes, segundo o teste de Grubbs.

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (220,353 nm) para PDII

$$Y = 229,30 + 54,83X_1 + 91,43X_2 - 14,62X_1^2 - 7,96X_2^2 + 24,68X_1X_2$$

A Tabela 5.16 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.16 - Tabela da ANOVA para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	34585,99	6917,20	3369,97
Resíduo	2	4,10	2,05	
Total	7	34590,10		

O valor de *F* tabelado ($F_{(5;2;0,05)}$) é igual a 19,30, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($3369,97 > 19,30$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9999, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.31 e 5.32).

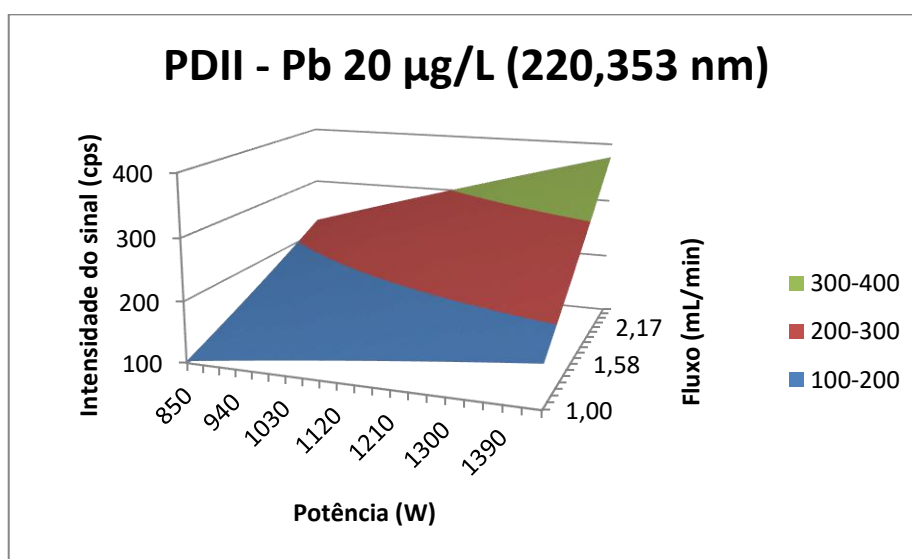


Figura 5.16 - Superfície de resposta 3D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII

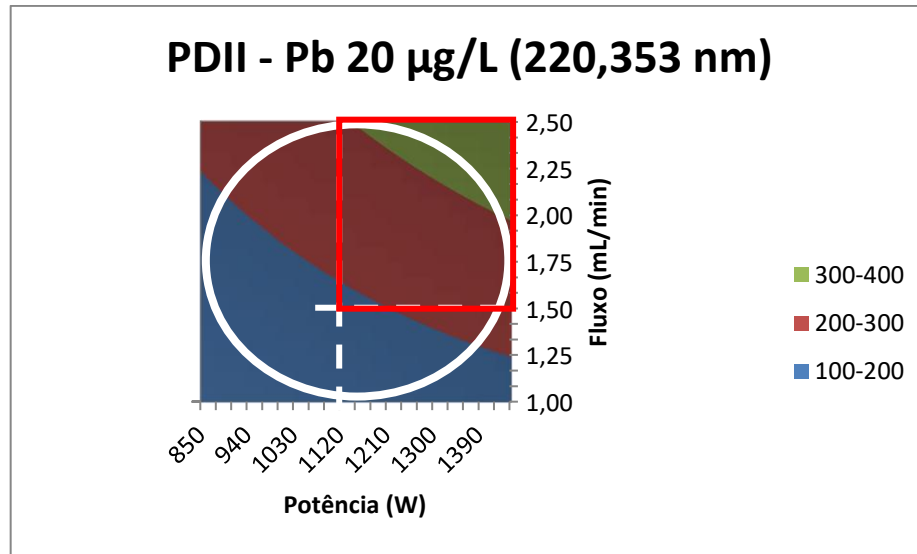


Figura 5.17 - Superfície de resposta 2D para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII

Assim como foi observado para o Manganês, o aumento da concentração do Chumbo ocasionou mudança na superfície de resposta no que diz respeito à relação entre intensidade do sinal e potência.

A região ótima está localizada entre o retângulo vermelho (começa com 1,50 mL/min e 1150 W) e as condições de fluxo e potência delimitadas pelo círculo branco.

5.5 CHUMBO I 10 µg/L (217,000 nm)

5.5.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N)

O Quadro 5.17 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.17 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,00	850	16,1
2	1,75	850	24,6
3	2,50	850	24,1
4	1,00	1150	7,2
5	1,75	1150	15,4
6	2,50	1150	34,2
7	1,00	1450	46,7
8	1,75	1450	9,8
9	2,50	1450	47,2
10	1,75	1150	35,7
11	1,75	1150	37,5
12	1,75	1150	20,9

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N

$$Y = 23,56 + 5,94X_1 + 6,49X_2 + 4,81X_1^2 + 1,32X_2^2 - 1,90X_1X_2$$

A Tabela 5.17 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.17 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	566,16	113,23	0,47
Resíduo	6	1460,15	243,36	
Total	11	2026,31		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ($0,47 < 4,39$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.33 e 5.34).

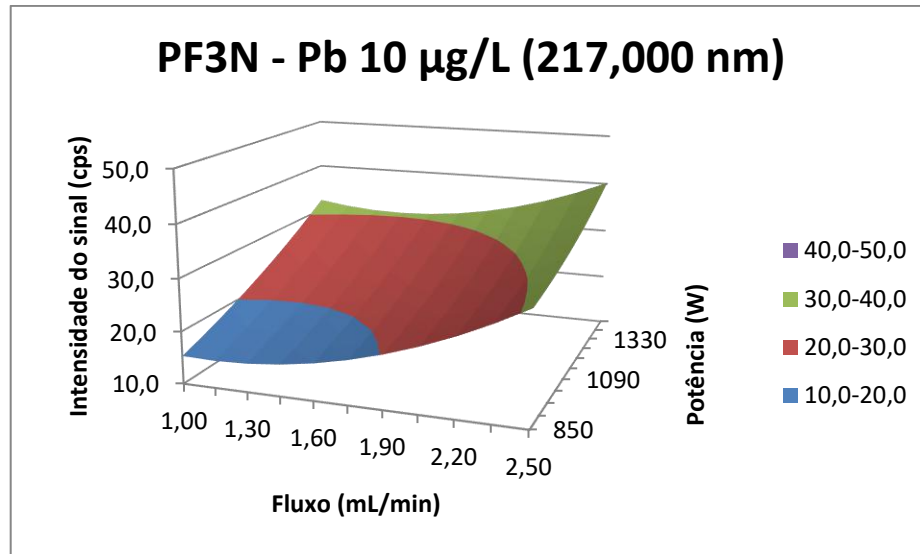


Figura 5.18 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N

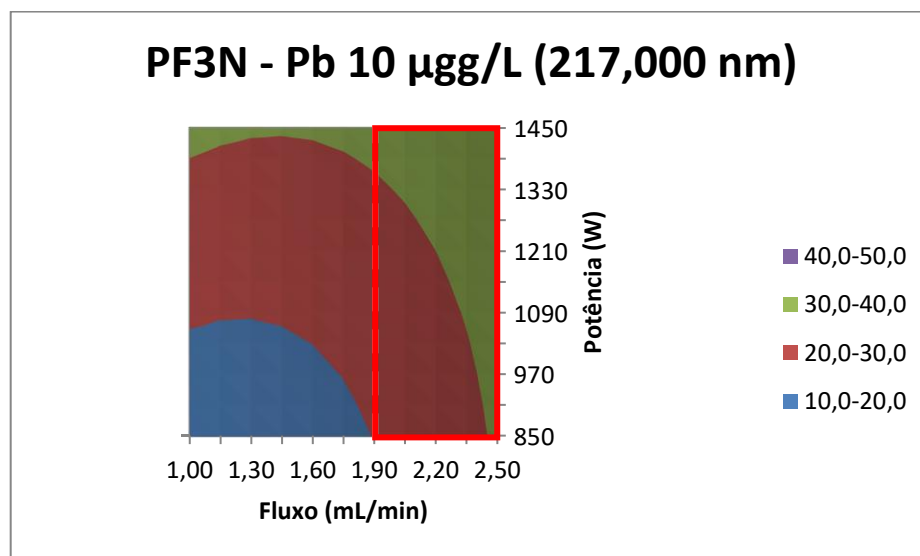


Figura 5.19 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N

Superfície de resposta parecida com a do Chumbo II 10 µg/L para PDI e Chumbo II 20 µg/L para o PDI.

A região ótima, representada pelo retângulo vermelho, abrange toda a faixa de potência, mas varia entre 1,90 mL/min e 2,50 mL/min no fluxo.

5.5.2 O Planejamento de Composição Central (PCC)

O Quadro 5.18 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.18 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,22	938	30,8
2	2,28	938	3,4
3	1,22	1362	15,7
4	2,28	1362	11,3
5	1,75	1150	13,4
6	1,00	1150	13,5
7	2,50	1150	31,1
8	1,75	850	26,3
9	1,75	1450	60,0
10	1,75	1150	40,6
11	1,75	1150	31,1
12	1,75	1150	43,9

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (217,000 nm) para PCC

$$Y = 32,26 - 0,87X_1 + 5,06X_2 - 9,34X_1^2 + 1,10X_2^2 + 5,72X_1X_2$$

A Tabela 5.18 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.18 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	959,10	191,82	0,59
Resíduo	6	1944,21	324,03	
Total	11	2903,31		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ($0,59 < 4,39$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.35 e 5.36).

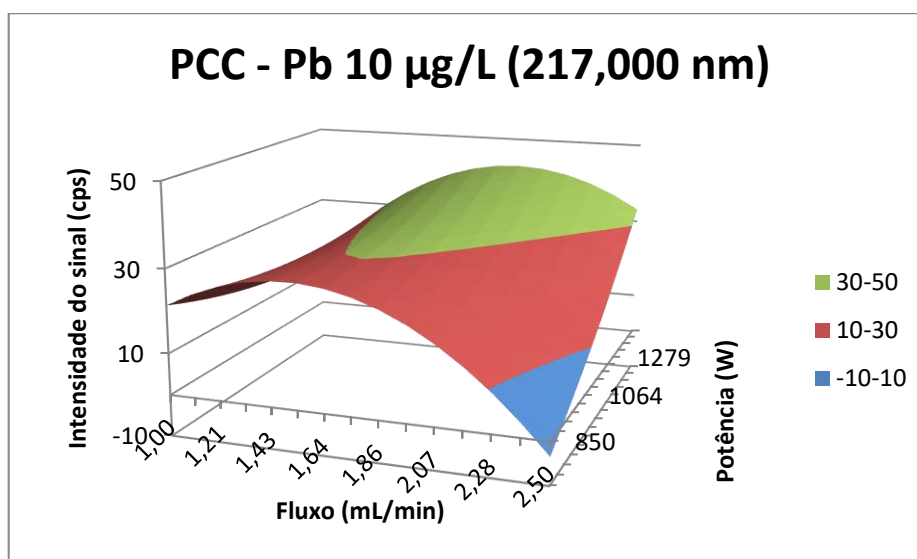


Figura 5.20 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC

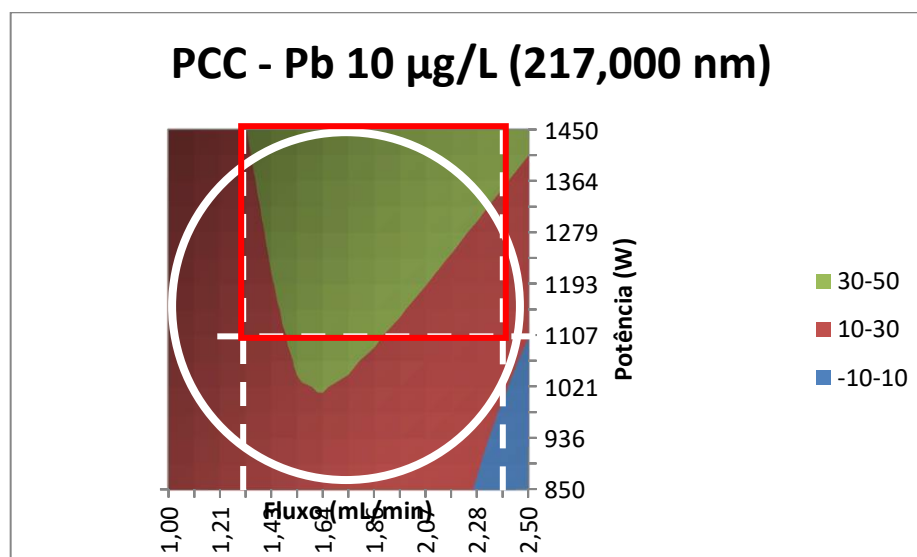


Figura 5.21 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC

O retângulo vermelho vai de 1,32 mL/min até 2,39 mL/min e de 1107 W até 1450 W. A região comum ao retângulo e o círculo corresponde à região ótima da superfície.

5.5.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” (PDI)

O Quadro 5.19 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Quadro 5.19 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,75	1150	19,1
2	2,50	1150	17,6
3	2,12	1450	58,3
4	1,00	1150	21,4
5	1,38	850	34,1
6	2,12	850	41,5
7	1,38	1450	35,4
8	1,75	1150	17,4
9	1,75	1150	23,0
10	1,75	1150	34,7

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (217,000 nm) para PDI

$$Y = 23,53 + 3,77X_1 + 5,25X_2 - 4,04X_1^2 + 26,41X_2^2 + 8,92X_1X_2$$

A Tabela 5.19 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.19 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	1180,74	236,15	2,49
Resíduo	4	379,23	94,81	
Total	9	1559,98		

O valor de *F* tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ($2,49 < 6,26$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.37 e 5.38).

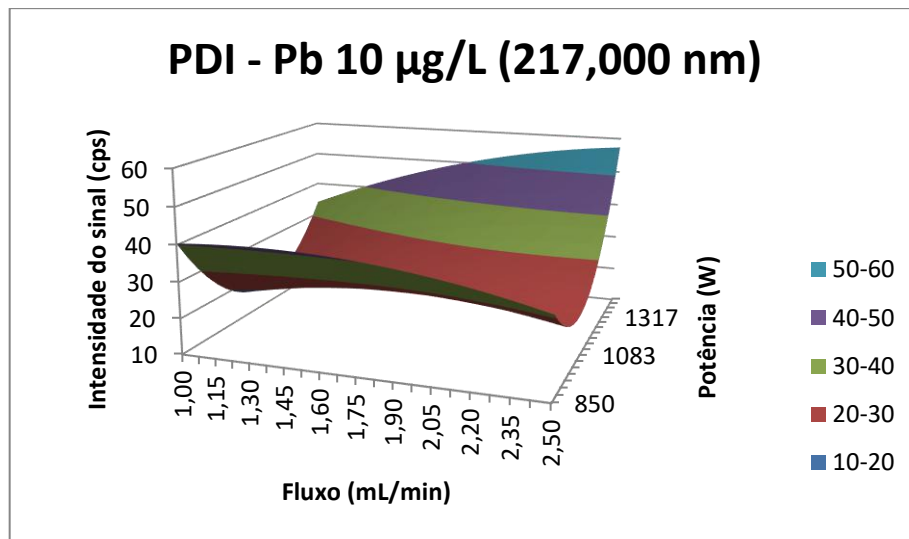


Figura 5.37 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI

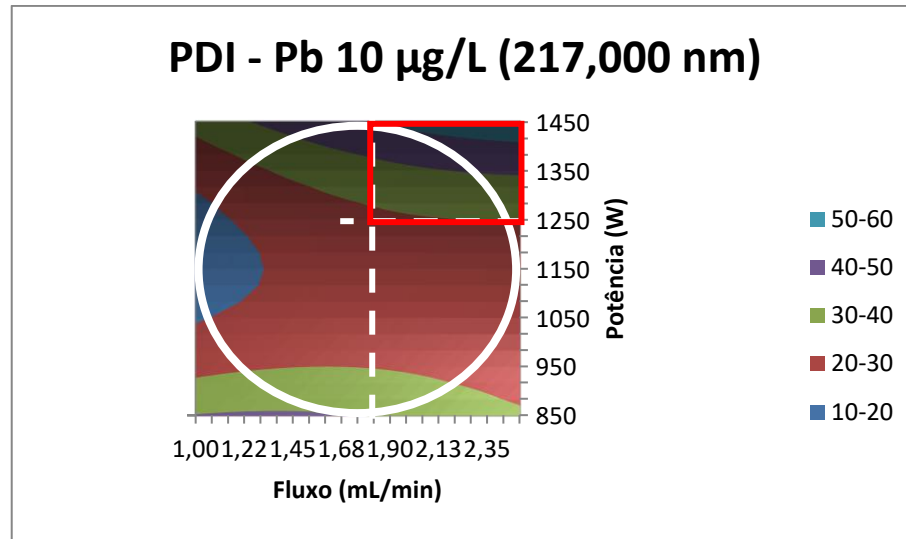


Figura 5.38 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 $\mu\text{g/L}$ (217,000 nm) para PDI

Como dito anteriormente, a região considerada ótima para esse trabalho não é a região mais robusta. Observa-se que a região robusta, mais plana, é região vermelha e a região ótima é a região comum ao círculo branco e o retângulo vermelho que começa em 1,82 mL/min e 1250 W.

5.5.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII)

O Quadro 5.20 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 10 $\mu\text{g/L}$.

Quadro 5.11 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII

Matriz de experiências			
Exp.	Potência (W)	Fluxo (mL/min)	Intensidade do sinal (cps)
1	1150	1,75	25,7
2	1450	1,75	31,9
3	1300	2,50	46,4
4	850	1,75	18,7
5	1000	1,00	20,7
6	1300	1,00	-0,4
7	1000	2,50	46,2
8	1150	1,75	8,9
9	1150	1,75	9,8
10	1150	1,75	40,9

- Modelo matemático para Pb 10 µg/L (217,000 nm) para PDII

$$Y = 21,32 + 0,93X_1 + 20,89X_2 + 3,98X_1^2 + 7,85X_2^2 + 12,34X_1X_2$$

A Tabela 5.20 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 10 µg/L.

Tabela 5.20 - Tabela da ANOVA para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	1520,55	304,11	1,38
Resíduo	4	883,32	220,83	
Total	9	2403,87		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ($1,38 < 6,26$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.39 e 5.40).

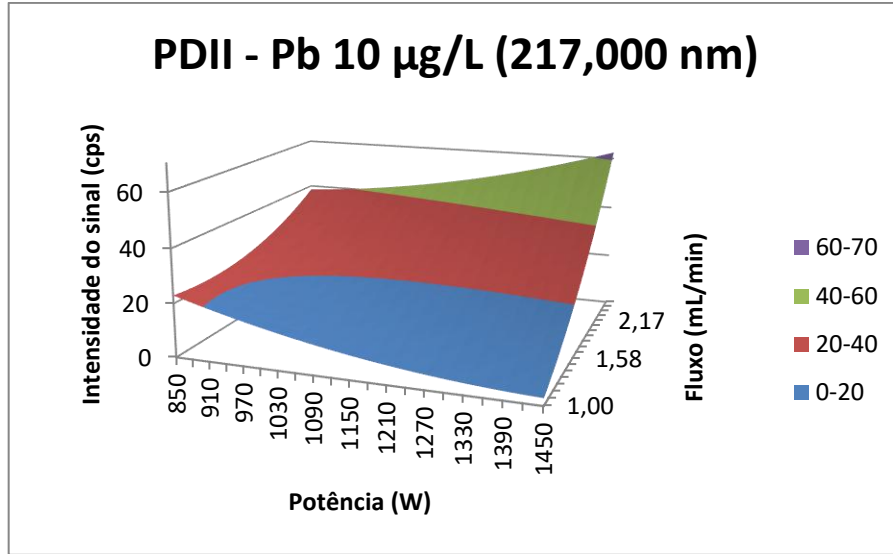


Figura 5.39 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII

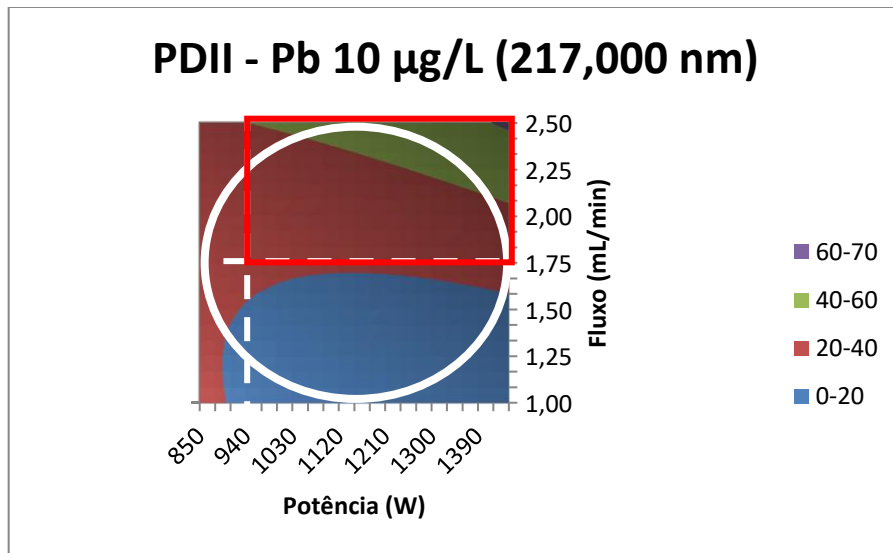


Figura 5.22 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII

Mais uma superfície cuja curvatura lembra à da superfície do chumbo II 20 µg/L para PDI.

A região ótima vai de 1,75 mL/min e 940 W que é onde começa o retângulo vermelho até a região delimitada pelo círculo branco.

5.6 CHUMBO I 20 µg/L (217,000 nm)

5.6.1 O Planejamento Fatorial a 3 Níveis (PF3N)

O Quadro 5.21 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.12 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,00	850	31,8
2	1,75	850	41,8
3	2,50	850	42,9
4	1,00	1150	26,3
5	1,75	1150	28,2
6	2,50	1150	49,3
7	1,00	1450	39,4
8	1,75	1450	43,2
9	2,50	1450	74,0
10	1,75	1150	35,0
11	1,75	1150	45,6
12	1,75	1150	44,8

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N

$$Y = 37,55 + 11,45X_1 + 6,68X_2 + 1,96X_1^2 + 6,67X_2^2 + 5,89X_1X_2$$

A Tabela 5.21 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.21 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	1365,30	273,06	4,92
Resíduo	6	332,79	55,46	
Total	11	1698,09		

O valor de *F* tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($4,92 > 4,39$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,8040, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.41 e 5.42).

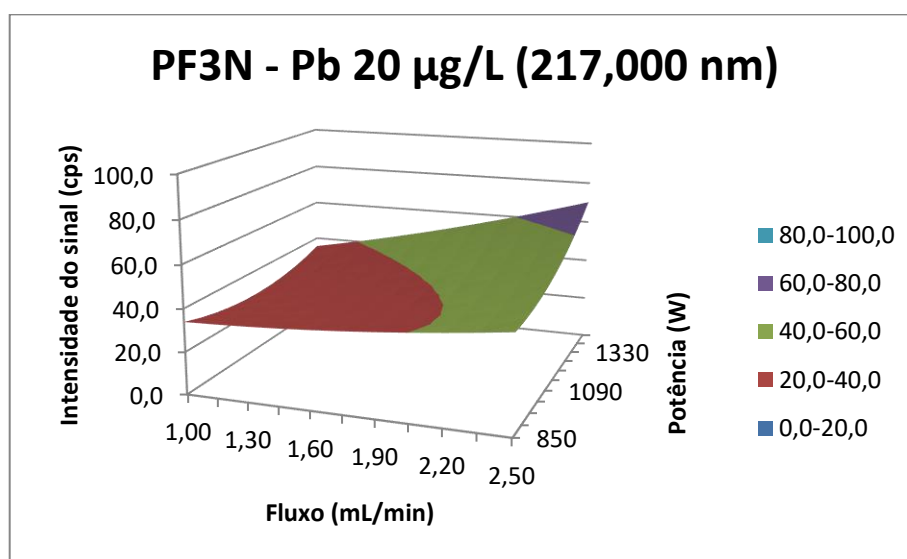


Figura 5.23 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N

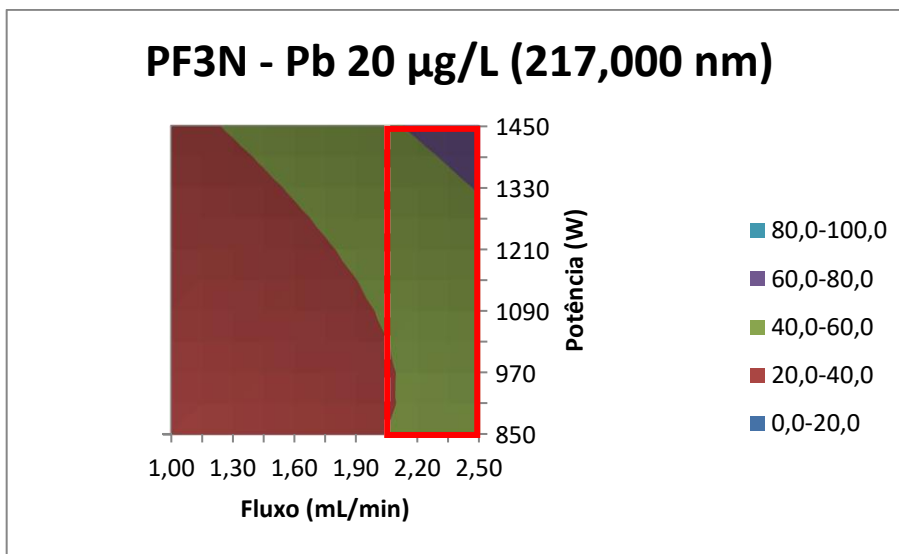


Figura 5.24 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N

O retângulo vermelho representa a região ótima da superfície. O retângulo vai de 2,05 mL/min até 2,50 mL/min para o fluxo e abrange toda a faixa de potência.

5.6.2 O Planejamento de Composição Central (PCC)

O Quadro 5.22 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.13 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,22	938	45,7
2	2,28	938	39,6
3	1,22	1362	28,0
4	2,28	1362	57,2
5	1,75	1150	50,3
6	1,00	1150	32,2
7	2,50	1150	52,8
8	1,75	850	37,8
9	1,75	1450	70,5
10	1,75	1150	59,1
11	1,75	1150	61,7
12	1,75	1150	51,4

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (217,000 nm) para PCC

$$Y = 55,64 + 6,53X_1 + 5,77X_2 - 7,99X_1^2 - 2,18X_2^2 + 8,83X_1X_2$$

A Tabela 5.22 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.22 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	1330,14	266,03	3,71
Resíduo	6	430,02	71,67	
Total	11	1760,16		

O valor de F tabelado ($F_{(5;6;0,05)}$) é igual a 4,39, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ($3,71 < 4,39$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.43 e 5.44).

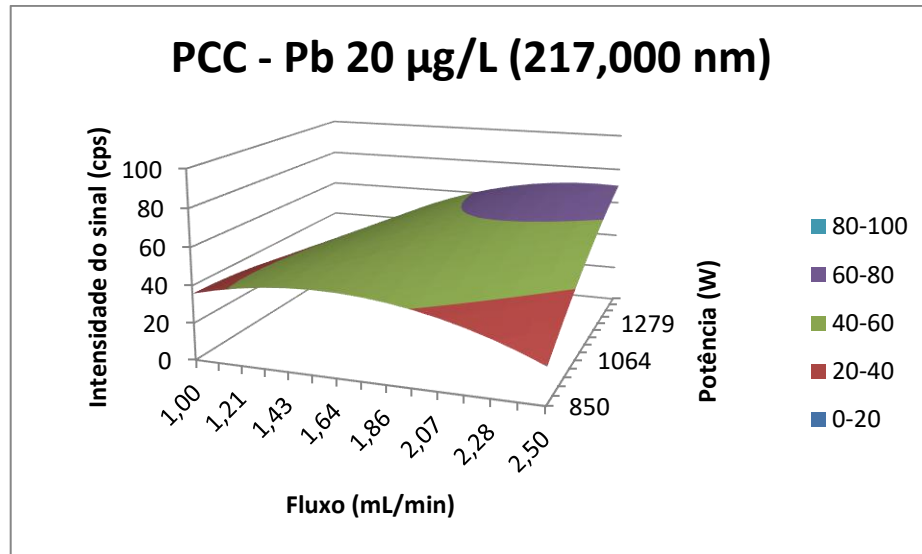


Figura 5.25 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC

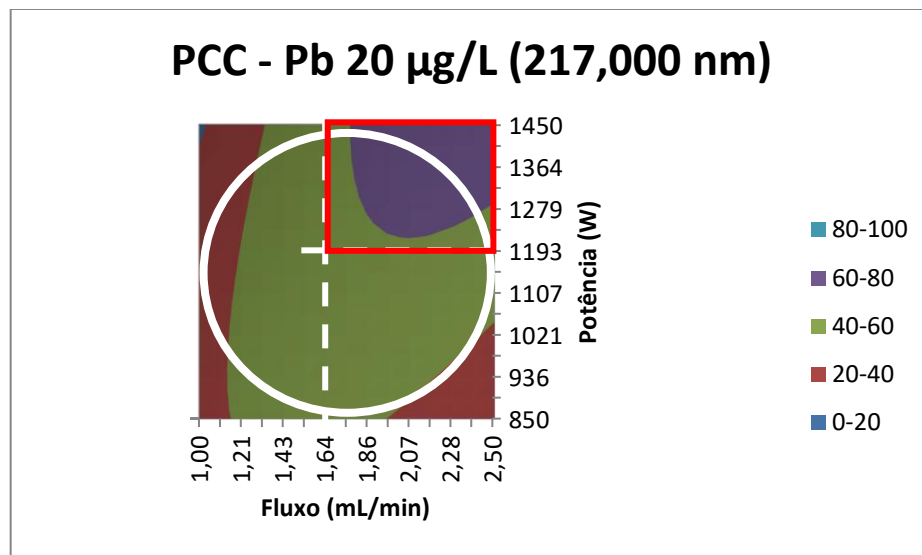


Figura 5.26 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC

A região ótima da superfície corresponde aos maiores valores de fluxo e potência. O retângulo varia de 1,64 mL/min à 2,50 mL/min e a potência varia de 1193 W à 1450 W. A região ótima para o PCC, que é um planejamento esférico, é a intersecção do retângulo com o círculo.

5.6.3 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” (PDI)

O Quadro 5.23 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.14 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI

Matriz de experiências			
Exp.	Fluxo (mL/min)	Potência (W)	Intensidade do sinal (cps)
1	1,75	1150	45,4
2	2,50	1150	71,7
3	2,12	1450	68,7
4	1,00	1150	43,0
5	1,38	850	32,5
6	2,12	850	44,8
7	1,38	1450	44,1
8	1,75	1150	67,2
9	1,75	1150	58,0
10	1,75	1150	57,1

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (217,000 nm) para PDI

$$Y = 56,92 + 15,71X_1 + 10,25X_2 + 0,43X_1^2 - 12,68X_2^2 + 7,17X_1X_2$$

A Tabela 5.23 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.23 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI

	gl	SQ	MQ	F
Regressão	5	1313,26	262,65	4,22
Resíduo	4	249,24	62,31	
Total	9	1562,50		

O valor de F tabelado ($F_{(5;4;0,05)}$) é igual a 6,26, vide anexo B. Como o valor de $F_{calc} < F_{tab}$ ($4,22 < 6,26$), o modelo é considerado inadequado para descrever todo o domínio experimental definido, mas, mesmo assim, pode ser usado com cautela.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.45 e 5.46).

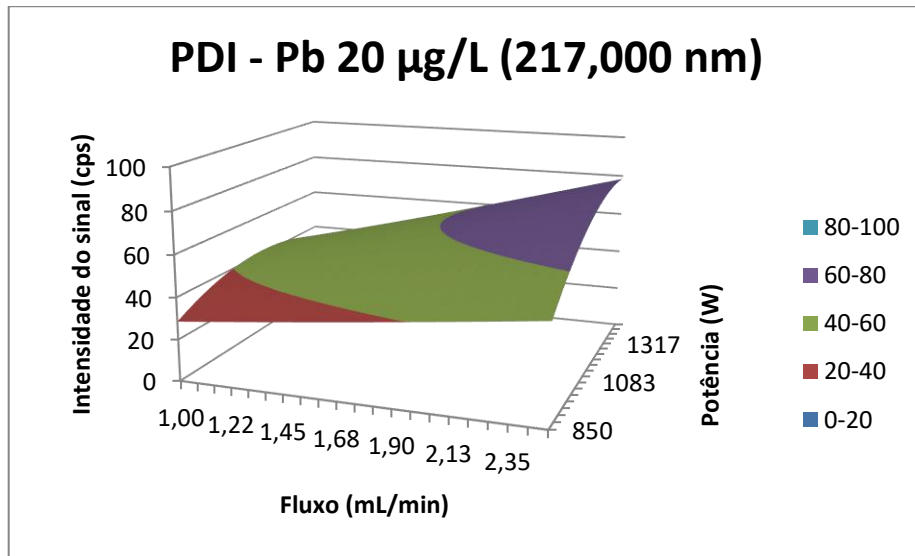


Figura 5.27 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI

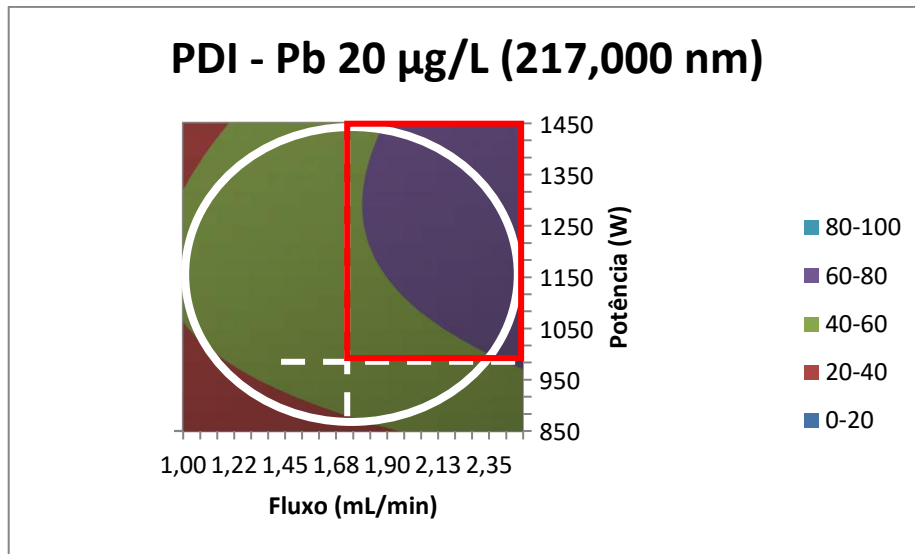


Figura 5.28 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI

O aumento da concentração de chumbo fez com que essa superfície apresentasse um comportamento mais parecido com as demais superfícies apresentadas para o manganês.

A região comum ao círculo e ao retângulo representa a região ótima da superfície. O retângulo varia de 1,75 mL/min à 2,50 mL/min e de 983 W à 1450 W.

5.6.4 O Planejamento do tipo Doehlert “Caso 2” (PDII)

O Quadro 5.24 mostra a matriz de experiências utilizada e os resultados obtidos para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Quadro 5.15 - Matriz de experiências para a solução de Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII

Matriz de experiências			
Exp.	Potência (W)	Fluxo (mL/min)	Intensidade do sinal (cps)
1	1150	1,75	36,9
2	1450	1,75	69,5
3	1300	2,50	63,6
4	850	1,75	34,5
5	1000	1,00	31,6
6	1300	1,00	44,8
7	1000	2,50	46,1
8	1150	1,75	49,7
9	1150	1,75	51,1
10	1150	1,75	51,4

* O experimento 1 foi retirado do conjunto por ser considerado um valor aberrante, segundo o teste de Grubbs.

- Modelo matemático para Pb 20 µg/L (217,000 nm) para PDII

$$Y = 47,27 + 16,79X_1 + 9,60X_2 + 4,69X_1^2 - 2,54X_2^2 + 2,53X_1X_2$$

A Tabela 5.24 representa a tabela da ANOVA para o Chumbo I na concentração de 20 µg/L.

Tabela 5.24 - Tabela da ANOVA para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	5	1177,52	235,50	151,07
Resíduo	3	4,68	1,56	
Total	8	1182,20		

O valor de F tabelado ($F_{(5;3;0,05)}$) é igual a 9,01, vide Anexo B. Como o valor de $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ($151,07 > 9,01$), o modelo é considerado adequado para descrever o domínio experimental definido. Além disso, R^2 vale 0,9960, o que demonstra o bom ajuste do modelo às respostas observadas.

De posse do modelo matemático e dos resultados experimentais foi possível traçar a superfície de resposta (Figuras 5.47 e 5.48).

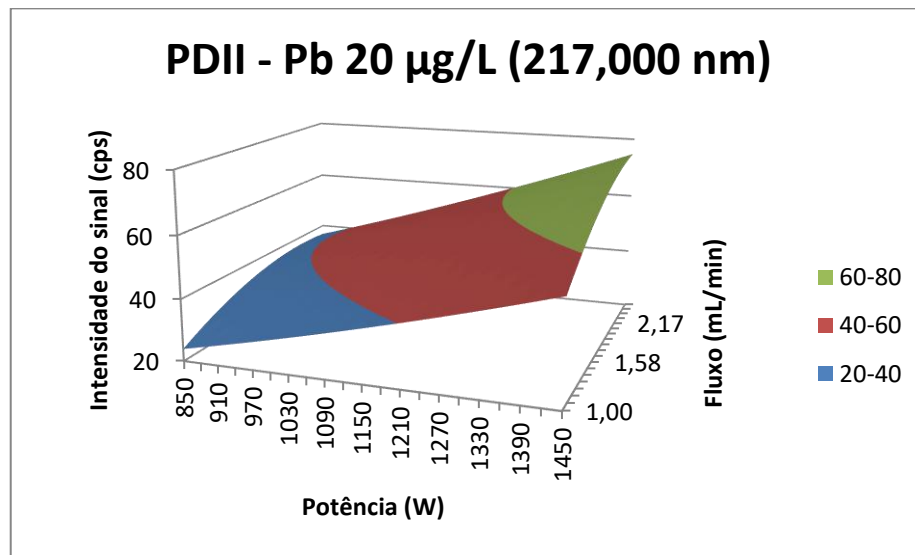


Figura 5.47 - Superfície de resposta 3D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII

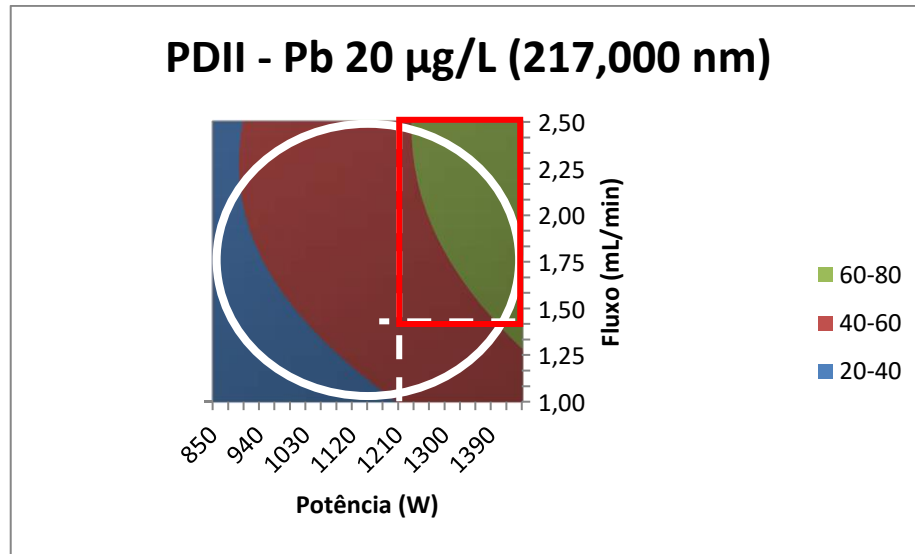


Figura 5.48 - Superfície de resposta 2D para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII

O aumento da concentração de chumbo fez com que essa superfície apresentasse um comportamento mais parecido com as demais superfícies apresentadas para o manganês.

A região comum ao círculo e ao retângulo representa a região ótima da superfície. O retângulo varia de 2,16 mL/min à 2,50 mL/min e de 1210 W à 1450 W.

5.7 A CONDIÇÃO DE FLUXO E POTÊNCIA COMUM A REGIÃO ÓTIMA DE TODAS AS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

Após traçar todas as superfícies de resposta e averiguar as regiões ótimas de cada uma, a condição de fluxo e potência comum a todas é: 2,28 mL/min e 1362 W.

5.7.1 A curva analítica para o Mn (257,610 nm)

A curva analítica para o Mn, nas condições de 2,28 mL/min e 1362 W, bem como sua equação da reta, estão descritas na Figura 5.49. Os valores que geraram a curva estão descritos no Apêndice Y.

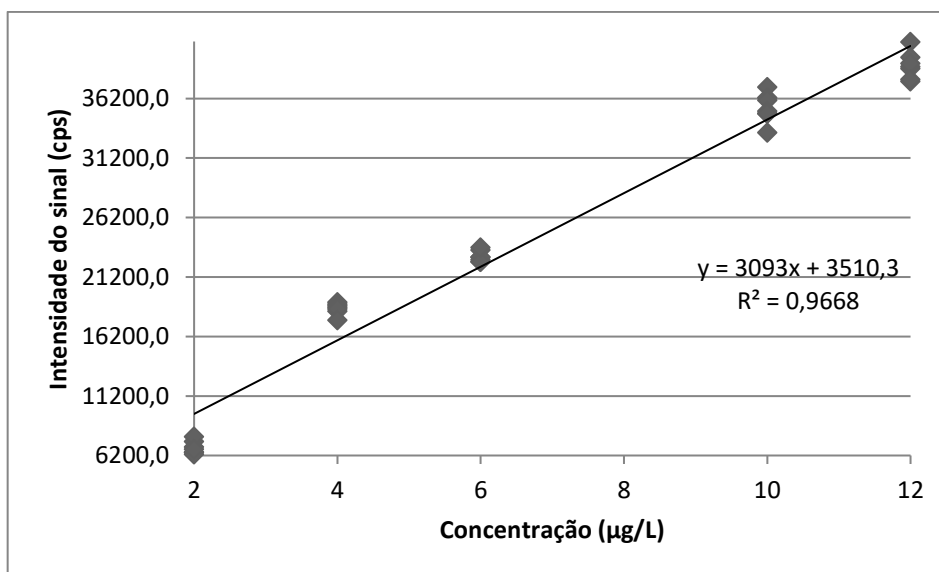


Figura 5.49 - Curva analítica para o Mn^{2+} (257,610 nm)

Foi aplicado o teste de Grubbs para todos os valores da curva e nenhum foi considerado aberrante.

A concentração de 8 $\mu\text{g/L}$ foi retirada porque sua intensidade ficou muito distante da reta proposta pelo método dos mínimos quadrados.

A curva apresentou um bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9668$).

5.7.2 A curva analítica para o Pb II (220,353 nm)

A curva analítica para o Pb II, nas condições de 2,28 mL/min e 1362 W, bem como sua equação da reta, estão descritas na Figura 5.50. Os valores que geraram a curva estão descritos no Apêndice Z.

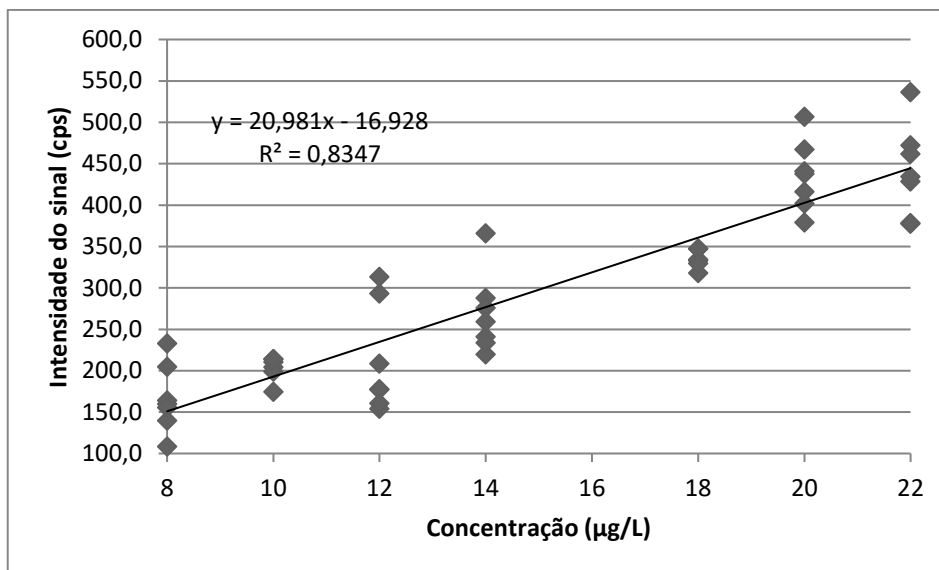


Figura 5.50 - Curva analítica para o Pb II (220,353 nm)

Foi aplicado o teste de Grubbs para todos os valores da curva e só um valor, referente à concentração de 10 µg/L, foi considerado aberrante. Este valor está marcado em vermelho no Apêndice Z.

A concentração de 16 µg/L foi retirada porque sua intensidade ficou muito distante da reta proposta pelo método dos mínimos quadrados.

A curva apresentou um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,8347$) pior do que o obtido pela curva analítica do Manganês.

5.7.3 A curva analítica para o Pb I (217,000 nm)

A curva analítica para o Pb I, nas condições de 2,28 mL/min e 1362 W, bem como sua equação da reta, estão descritas na Figura 5.51. Os valores que geraram a curva estão descritos no Apêndice AA.

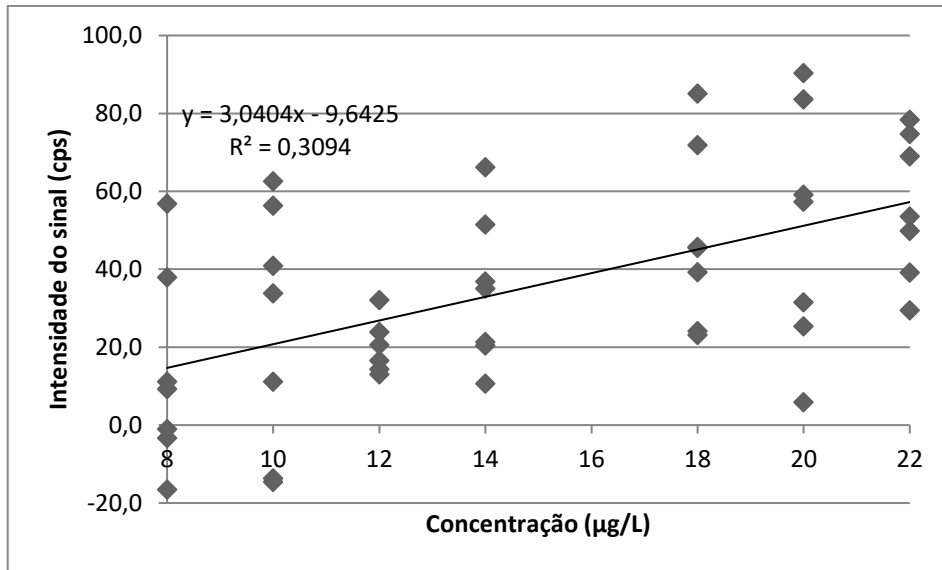


Figura 5.51 - Curva analítica para o Pb I (217,000 nm)

Foi aplicado o teste de Grubbs para todos os valores da curva e só um valor, referente à concentração de 12 µg/L, foi considerado aberrante. Este valor está marcado em vermelho no Apêndice AA.

A concentração de 16 µg/L foi retirada porque sua intensidade ficou muito distante da reta proposta pelo método dos mínimos quadrados.

A curva apresentou um coeficiente de determinação ruim ($R^2 = 0,3094$).

5.8 A COMPARAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

5.8.1 A comparação dos quatro planejamentos para o Mn 2 µg/L (257,610 nm)

O Quadro 5.25 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos para os modelos gerados por cada um dos quatro planejamentos aplicados ao Mn 2 µg/L (253,610 nm).

Quadro 5.216 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm)

	Relação entre F_{calc} e F_{tab}		R^2	Região ótima	
				Conc.-exp (µg/L)	Conc.-pred (µg/L)
PF3N	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9891	1,0±0,8	1,3
PCC	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9938		1,2
PDI	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9989		1,4
PDII	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9842		1,0

* PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert "Caso 1" e PDII= planejamento do tipo Doehlert "Caso 2"

Todos os modelos são estatisticamente válidos.

Todos os planejamentos descrevem modelos que preveem adequadamente a região ótima, uma vez que os resultados preditos por todos os modelos estão dentro do erro experimental.

Ou seja, para uma solução de Manganês 2 µg/L analisada no comprimento de onda de 257,610 nm, todos os quatro modelos podem ser igualmente aplicados para este domínio experimental nessas condições de análise.

Vale ressaltar que o erro experimental foi bem grande quando se trabalha no limite de quantificação do manganês.

5.8.2 A comparação dos quatro planejamentos para o Mn 10 µg/L (257,610 nm)

O Quadro 5.26 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos para os modelos gerados por cada um dos quatro planejamentos aplicados ao Mn 10 µg/L (257,610 nm).

Quadro 5.26 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm)

	Relação entre F_{calc} e F_{tab}		R^2	Região ótima	
				Conc.-exp (µg/L)	Conc.-pred (µg/L)
PF3N	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9994	8,2±1,1	8,2
PCC	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9990		8,2
PDI	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9992		8,3
PDII	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9981		8,2

* PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert "Caso 1" e PDII= planejamento do tipo Doehlert "Caso 2"

Todos os modelos são estatisticamente válidos.

Todos os planejamentos descrevem modelos que preveem adequadamente a região ótima, uma vez que os resultados preditos por todos os modelos estão dentro do erro experimental.

Ou seja, para uma solução de Manganês 10 µg/L analisada no comprimento de onda de 257,610 nm, todos os quatro modelos podem ser igualmente aplicados para este domínio experimental nessas condições de análise.

5.8.3 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm)

O Quadro 5.27 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos para os modelos gerados por cada um dos quatro planejamentos aplicados ao Pb II 10 µg/L (220,353 nm).

Quadro 5.27 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm)

	Relação entre F_{calc} e F_{tab}		R^2	Região ótima	
				Conc.-exp (µg/L)	Conc.-pred (µg/L)
PF3N	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9286	8,4±2,9	12,00
PCC	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,8876		8,8
PDI	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-		11,8
PDII	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9721		8,4

* PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert "Caso 1" e PDII= planejamento do tipo Doehlert "Caso 2"

O PF3N gerou um modelo que é estatisticamente válido, mas que descreve de forma inadequada a região ótima da superfície, visto que prevê um valor que está fora do erro experimental.

Os PCC e PDII geraram modelos estatisticamente válidos e que descrevem de forma adequada a região ótima da superfície.

O PDI gerou um modelo com falta de ajuste e que descreve de forma inadequada a região ótima da superfície.

O coeficiente de determinação para o PDI não foi determinado porque observou-se que há falta de ajuste do modelo.

Observa-se que não há uma relação direta entre “modelo estatisticamente válido” e “modelo que descreva adequadamente a região ótima da superfície”.

Pode ser que um modelo com falta de ajuste para descrever todo o domínio experimental seja apropriado para descrever uma região específica da superfície de resposta.

5.8.4 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm)

O Quadro 5.28 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos para os modelos gerados por cada um dos quatro planejamentos aplicados ao Pb II 20 µg/L (220,353 nm).

Quadro 5.17 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm)

	Relação entre F_{calc} e F_{tab}		R^2	Região ótima	
				Conc.-exp (µg/L)	Conc.-pred (µg/L)
PF3N	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9695	17,0±1,8	15,9
PCC	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9490		16,7
PDI	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9680		15,9
PDII	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9999		16,1

* PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert “Caso 1” e PDII= planejamento do tipo Doehlert “Caso 2”

Todos os modelos são estatisticamente válidos.

Todos os planejamentos descrevem modelos que preveem adequadamente a região ótima, uma vez que os resultados preditos por todos os modelos estão dentro do erro experimental.

Ou seja, para uma solução de Chumbo II 20 µg/L analisada no comprimento de onda de 220,353 nm, todos os quatro modelos podem ser igualmente aplicados para este domínio experimental nessas condições de análise.

5.8.5 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm)

O Quadro 5.29 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos para os modelos gerados por cada um dos quatro planejamentos aplicados ao Pb I 10 µg/L (217,000 nm).

Quadro 5.18 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm)

	Relação entre F_{calc} e F_{tab}		R^2	Região ótima	
				Conc.-exp (µg/L)	Conc.-pred (µg/L)
PF3N	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-	6,9±5,0	14,4
PCC	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-		14,3
PDI	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-		16,5
PDII	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-		17,8

* PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert "Caso 1" e PDII= planejamento do tipo Doehlert "Caso 2"

Há falta de ajuste para todos os modelos.

Todos os planejamentos descrevem modelos que não preveem de forma adequadamente a região ótima, uma vez que os resultados preditos por todos os modelos estão fora do erro experimental.

Os coeficientes de determinação não foram determinados porque observou-se falta de ajuste em todos os modelos.

Pode-se dizer que o problema dos modelos não serem adequados para descrever o domínio experimental não tem relação com os planejamentos usados, mas sim, com as condições de pouca sensibilidade do chumbo, do comprimento de onda e da baixa concentração empregada.

5.8.6 A comparação dos quatro planejamentos para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm)

O Quadro 5.30 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos para os modelos gerados por cada um dos quatro planejamentos aplicados ao Pb I 20 µg/L (217,000 nm).

Quadro 5.19 - Comparação entre os dados obtidos para os modelos dos quatro planejamentos aplicados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm)

	Relação entre F_{calc} e F_{tab}		R^2	Região ótima	
				Conc.-exp (µg/L)	Conc.-pred (µg/L)
PF3N	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,8040	22,0±3,9	22,0
PCC	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-		25,1
PDI	$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$	Há falta de ajuste no modelo	-		27,1
PDII	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	Modelo é estatisticamente válido	0,9960		25,5

* PF3N= planejamento fatorial a 3 níveis, PCC= planejamento de composição central, PDI= planejamento do tipo Doehlert "Caso 1" e PDII= planejamento do tipo Doehlert "Caso 2"

Os PF3N e PDII geraram modelos estatisticamente válido e que descreve de forma adequada a região ótima da superfície.

O PCC gerou um modelo com falta de ajuste, mas que descreve de forma adequada a região ótima da superfície.

O PDI gerou um modelo com falta de ajuste e que não descreve de forma adequada a região ótima da superfície.

Os coeficientes de determinação para o PCC e o PDI não foram determinados porque observou-se que há falta de ajuste dos modelos.

6 CONCLUSÃO

A escolha do planejamento não é tão trivial e, neste caso, a sensibilidade do elemento, sua concentração e sua linha espectral devem ser levadas em consideração.

A sensibilidade influencia fortemente os resultados, independente do planejamento empregado.

Todos os planejamentos indicaram aproximadamente a mesma região ótima, ou seja, todos os planejamentos são igualmente válidos.

Qualquer planejamento pode ser usado, nas condições aplicadas nesse trabalho, mas sem levar em consideração a calibração e a sensibilidade do equipamento, pode haver resultados de previsão dos modelos longe do experimental.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Continuar a trabalhar com o ICP OES aplicando esses mesmos planejamentos, mas em matrizes mais complexas.

Trabalhar com outras técnicas analíticas e conseqüentemente, outras variáveis e outros planejamentos experimentais.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, P.F. de. **Análise de dados em química e quimiometria IQA-590: Parte II – Otimização de processos.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. Apostila.
- ANDRADE, D.F. de. **Estatística Básica.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. Apostila.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.
- BEZERRA, M.A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama,** 2003. Dissertação (Mestre em Ciências – Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.
- BEZERRA, M.A. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.
- BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.** 3. ed. USA: PerkinElmer, 2004.
- BROEKAERT, J.A.C. **Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas.** 2. ed. s.l.: WILEY-VCH, 2005.
- ESCALEIRA, L.A. **Extração e pré-concentração no ponto nuvem para a determinação de metais em águas salinas por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado,** 2005. Dissertação (Mestre em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.
- GEMPERLINE, P. J. **Practical guide to Chemometrics.** 2. ed. s.l.: CRC Press, 2006.
- GOMES, J.H.F. *et al.* Otimização de múltiplos objetivos na soldagem de revestimento de chapas de aço carbono ABNT 1020 utilizando arame tubular inoxidável austenítico. **Soldagem & Inspeção**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 232-242, 2011.
- MASSART, D.L. *et al.* **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A – Data Handling in Science and Technology – v.20A.** s.l.: Elsevier, 1997.
- OLIVEIRA, A.F. de *et al.* **Uso do Excel para Químicos.** São Carlos: EdUFSCar, 2013.
- OLIVEIRA, E.C. de. Comparação das diferentes técnicas para a exclusão de “outliers”. In: **ENQUALAB 2008 – CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA**, 2008, São Paulo.

- PORTAL ACTION. **Planejamento de experimento**. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/>> Acessado em: 02 de março de 2017.
- SANTELLI, R.E. **Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES)**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014. Slide.
- SAROJAM, P. **Analysis of Trace Metals in Drinking Water with the Optima 7000 DV ICP-OES**. USA: PerkinElmer, 2012.
- SILVA, J.C.J. **Métodos Espectroanalíticos: Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICPOES)**. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015. Slide.
- SOUZA, M.O. *et al.* Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 980-986, 2015.
- STÉVIGNY, C. *et al.* Optimization of extraction of phenolic content from hazelnut shell using response surface methodology. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 2817-2822, 2007.
- TAHARA, S.; ROZENFELD, H. **Planejamento de Experimentos (DOE)**. Disponível em: <<http://www.portaldeconhecimentos.org.br/>> Acessado em: 02 de março 2017.
- TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners**. 2. ed. s.l.: CRC Press, 2008.
- TREVIZAN, L.C.; NÚBREGA, J.A. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Axially Viewed Configuration: an Overview of Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil, v. 18, n. 4, p. 678-690, 2007.
- VIEIRA, T.M.F.S. **Uso do planejamento experimental para otimização da extração de compostos antioxidantes de frutas, especiarias e resíduos agroindustriais**, 2015. Tese de livre docência. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PF3N

PF3N - Manganês 2 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,00 mL/min e 850 W	2945,0	67,74	2,30	6442,7	121,38	1,88	3497,7
2	1,75 mL/min e 850 W	3211,6	35,23	1,10	8420,8	137,10	1,63	5209,3
3	2,50 mL/min e 850 W	3536,3	29,29	0,83	10065,2	68,93	0,68	6528,9
4	1,00 mL/min e 1150 W	5606,5	203,65	3,63	9346,2	255,44	2,73	3739,7
5	1,75 mL/min e 1150 W	5915,3	62,39	1,05	11748,6	192,87	1,64	5833,3
6	2,50 mL/min e 1150 W	6604,0	129,10	1,95	14020,8	56,05	0,40	7416,9
7	1,00 mL/min e 1450 W	11201,9	74,12	0,66	15477,6	150,62	0,97	4275,7
8	1,75 mL/min e 1450 W	12499,6	94,79	0,76	18690,6	181,60	0,97	6191,0
9	2,50 mL/min e 1450 W	12838,5	195,71	1,52	21104,5	117,47	0,56	8266,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	5936,5	70,78	1,19	11699,3	207,68	1,78	5762,8
11	1,75 mL/min e 1150 W	6118,6	138,11	2,26	12370,6	153,98	1,24	6252,0
12	1,75 mL/min e 1150 W	6501,7	50,23	0,77	12363,9	121,50	0,98	5862,2

APÊNDICE B – Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PCC

PCC - Manganês 2 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR(%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR(%)	
1	1,22 mL/min e 938 W	3861,4	54,92	1,42	7995,1	123,93	1,55	4133,7
2	2,28 mL/min e 938 W	4216,1	118,21	2,80	10632,6	156,93	1,48	6416,5
3	1,22 mL/min e 1362 W	9160,6	115,38	1,26	13956,7	39,98	0,29	4796,1
4	2,28 mL/min e 1362 W	10914,6	115,05	1,05	17979,6	364,59	2,03	7065,0
5	1,75 mL/min e 1150 W	6474,0	151,13	2,33	12115,1	95,31	0,79	5641,0
6	1,00 mL/min e 1150 W	5466,5	0,00	0,00	9330,9	211,44	2,27	3864,4
7	2,50 mL/min e 1150 W	6904,3	139,34	2,02	14368,4	235,06	1,64	7464,1
8	1,75 mL/min e 850 W	3218,8	111,32	3,46	8468,7	4,41	0,05	5249,9
9	1,75 mL/min e 1450 W	12219,2	80,38	0,66	18376,7	186,98	1,02	6157,5
10	1,75 mL/min e 1150 W	6182,7	122,36	1,98	12047,5	149,69	1,24	5864,8
11	1,75 mL/min e 1150 W	6269,3	97,39	1,55	11981,1	135,47	1,13	5711,8
12	1,75 mL/min e 1150 W	6084,0	24,69	0,41	11880,0	96,46	0,81	5796,0

APÊNDICE C – Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDI

PDI - Manganês 2 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,75 mL/min e 1150 W	5969,1	61,92	1,04	11768,3	170,11	1,45	5799,3
2	2,50 mL/min e 1150 W	6493,0	49,65	0,76	14091,5	152,67	1,08	7598,5
3	2,12 mL/min e 1450 W	13034,3	940,69	7,22	20616,4	750,39	3,64	7582,1
4	1,00 mL/min e 1150 W	5445,5	224,69	4,13	9410,0	118,86	1,26	3964,4
5	1,38 mL/min e 850 W	2965,0	82,12	2,77	7430,8	135,84	1,83	4465,8
6	2,12 mL/min e 850 W	3382,5	16,58	0,49	9418,7	119,34	1,27	6036,2
7	1,38 mL/min e 1450 W	11606,0	41,62	0,36	17079,0	281,44	1,65	5473,0
8	1,75 mL/min e 1150 W	5841,5	157,71	2,70	11748,9	124,21	1,06	5907,4
9	1,75 mL/min e 1150 W	5856,1	204,66	3,49	11753,6	186,07	1,58	5897,5
10	1,75 mL/min e 1150 W	5987,2	49,26	0,82	11936,0	227,30	1,90	5948,9

APÊNDICE D – Tabela de resultados para o Mn 2 µg/L (257,610 nm) para PDII

PDII - Manganês 2 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1150 W e 1,75 mL/min	6068,7	60,35	0,99	12105,1	456,87	3,77	6036,5
2	1450 W e 1,75 mL/min	13260,3	263,06	1,98	18994,4	198,09	1,04	5734,1
3	1300 W e 2,50 mL/min	10276,9	38,19	0,37	17283,1	165,80	0,96	7006,2
4	850 W e 1,75 mL/min	3112,3	29,09	0,93	8421,4	40,65	0,48	5309,2
5	1000 W e 1,00 mL/min	4194,9	216,32	5,16	7755,4	74,27	0,96	3560,5
6	1300 W e 1,00 mL/min	8826,6	579,65	6,57	12646,3	60,01	0,47	3819,7
7	1000 W e 2,50 mL/min	4880,5	93,65	1,92	11907,0	204,55	1,72	7026,4
8	1150 W e 1,75 mL/min	6065,4	144,47	2,38	12157,8	322,47	2,65	6092,4
9	1150 W e 1,75 mL/min	6037,0	205,87	3,41	11826,0	91,95	0,78	5789,0
10	1150 W e 1,75 mL/min	6107,4	67,53	1,11	12511,7	479,08	3,83	6404,3

APÊNDICE E – Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PF3N

PF3N - Manganês 10 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,00 mL/min e 850 W	2138,6	52,31	2,45	13211,9	143,67	1,09	11073,3
2	1,75 mL/min e 850 W	2354,066667	31,59	1,34	18232,3	226,91	1,24	15878,2
3	2,50 mL/min e 850 W	2537,342857	48,87	1,93	22943,3	83,53	0,36	20405,9
4	1,00 mL/min e 1150 W	4280,214286	61,51	1,44	18871,8	346,99	1,84	14591,6
5	1,75 mL/min e 1150 W	4543,76	26,47	0,58	25853,9	538,06	2,08	21310,2
6	2,50 mL/min e 1150 W	4850,142857	78,19	1,61	31727,9	157,35	0,50	26877,8
7	1,00 mL/min e 1450 W	6071,657143	71,33	1,17	23398,1	467,12	2,00	17326,4
8	1,75 mL/min e 1450 W	6502,2	27,60	0,42	31632,2	125,92	0,40	25130,0
9	2,50 mL/min e 1450 W	6922,383333	51,77	0,75	39504,4	244,11	0,62	32582,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	4695,528571	87,06	1,85	25471,3	335,90	1,32	20775,7
11	1,75 mL/min e 1150 W	4650,8	114,20	2,46	25384,8	291,55	1,15	20734,0
12	1,75 mL/min e 1150 W	4597,083333	71,84	1,56	25601,5	121,48	0,47	21004,4

APÊNDICE F – Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PCC

PCC - Manganês 10 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,22 mL/min e 938 W	2810,2	50,60	1,80	16675,7	59,20	0,35	13865,5
2	2,28 mL/min e 938 W	3132,7	61,10	1,95	24173,3	114,70	0,47	21040,5
3	1,22 mL/min e 1362 W	5793,1	130,99	2,26	24623,7	464,33	1,89	18830,6
4	2,28 mL/min e 1362 W	6270,9	66,74	1,06	35162,0	242,96	0,69	28891,1
5	1,75 mL/min e 1150 W	4603,5	41,56	0,90	25419,8	272,22	1,07	20816,3
6	1,00 mL/min e 1150 W	4290,2	45,21	1,05	18901,0	0,55	0,00	14610,8
7	2,50 mL/min e 1150 W	4871,6	13,08	0,27	31912,9	337,90	1,06	27041,3
8	1,75 mL/min e 850 W	2391,3	28,63	1,20	17951,8	165,91	0,92	15560,6
9	1,75 mL/min e 1450 W	6529,5	94,56	1,45	31577,1	287,82	0,91	25047,6
10	1,75 mL/min e 1150 W	4645,1	97,31	2,09	24962,0	282,35	1,13	20317,0
11	1,75 mL/min e 1150 W	4697,4	107,86	2,30	25103,8	503,75	2,01	20406,5
12	1,75 mL/min e 1150 W	4610,7	70,28	1,52	25293,7	360,20	1,42	20683,0

APÊNDICE G – Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDI

PDI - Manganês 10 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,75 mL/min e 1150 W	4652,3	31,67	0,68	26575,5	392,18	1,48	21923,1
2	2,50 mL/min e 1150 W	4916,0	34,38	0,70	32092,1	305,17	0,95	27176,1
3	2,12 mL/min e 1450 W	6772,0	90,25	1,33	35936,1	243,03	0,68	29164,1
4	1,00 mL/min e 1150 W	4302,9	81,39	1,89	18914,7	424,21	2,24	14611,8
5	1,38 mL/min e 850 W	2284,6	24,70	1,08	15691,9	186,78	1,19	13407,3
6	2,12 mL/min e 850 W	2466,2	57,48	2,33	20701,3	217,36	1,05	18235,1
7	1,38 mL/min e 1450 W	6399,8	83,73	1,31	27938,3	320,07	1,15	21538,5
8	1,75 mL/min e 1150 W	4685,5	116,30	2,48	26319,4	122,23	0,46	21633,9
9	1,75 mL/min e 1150 W	4692,4	148,07	3,16	26071,8	116,26	0,45	21379,4
10	1,75 mL/min e 1150 W	4637,2	45,54	0,98	26133,9	162,68	0,62	21496,8

APÊNDICE H – Tabela de resultados para o Mn 10 µg/L (257,610 nm) para PDII

PDII - Manganês 10 µg/L (257,610 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1150 W e 1,75 mL/min	4570,0	34,52	0,76	25408,0	298,27	1,17	20838,0
2	1450 W e 1,75 mL/min	6577,6	124,35	1,89	31577,1	423,72	1,34	24999,5
3	1300 W e 2,50 mL/min	5919,8	81,75	1,38	36020,7	381,77	1,06	30100,9
4	850 W e 1,75 mL/min	2347,1	32,05	1,37	18137,1	87,95	0,48	15790,0
5	1000 W e 1,00 mL/min	3186,7	58,14	1,82	15997,6	48,74	0,30	12810,9
6	1300 W e 1,00 mL/min	5208,5	94,32	1,81	21360,4	240,28	1,12	16151,9
7	1000 W e 2,50 mL/min	3606,5	28,44	0,79	27071,2	240,85	0,89	23464,7
8	1150 W e 1,75 mL/min	4674,1	109,89	2,35	25244,3	388,69	1,54	20570,3
9	1150 W e 1,75 mL/min	4690,5	86,52	1,84	25965,1	55,34	0,21	21274,6
10	1150 W e 1,75 mL/min	4621,4	76,25	1,65	25836,6	95,74	0,37	21215,3

APÊNDICE I – Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PF3N

PF3N - Chumbo 10 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,00 mL/min e 850 W	448,1	18,20	4,06	523,8	25,34	4,84	75,8
2	1,75 mL/min e 850 W	496,7	18,36	3,70	641,0	21,35	3,33	144,3
3	2,50 mL/min e 850 W	552,7	21,54	3,90	753,4	29,14	3,87	200,7
4	1,00 mL/min e 1150 W	982,0	19,38	1,97	1065,2	17,77	1,67	83,2
5	1,75 mL/min e 1150 W	1068,2	34,02	3,19	1228,8	22,31	1,82	160,7
6	2,50 mL/min e 1150 W	1143,6	34,66	3,03	1364,2	37,96	2,78	220,6
7	1,00 mL/min e 1450 W	1677,9	46,95	2,80	1763,3	51,75	2,93	85,4
8	1,75 mL/min e 1450 W	1857,0	21,30	1,15	1994,0	25,14	1,26	137,0
9	2,50 mL/min e 1450 W	1823,5	68,17	3,74	2109,6	14,58	0,69	286,2
10	1,75 mL/min e 1150 W	1037,7	49,02	4,72	1206,8	21,05	1,74	169,0
11	1,75 mL/min e 1150 W	1034,4	21,18	2,05	1226,3	28,23	2,30	191,9
12	1,75 mL/min e 1150 W	1056,8	40,37	3,82	1237,4	25,33	2,05	180,6

APÊNDICE J – Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PCC

PCC - Chumbo 10 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR(%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR(%)	
1	1,22 mL/min e 938 W	598,0	27,11	4,53	726,1	17,12	2,36	128,1
2	2,28 mL/min e 938 W	685,0	24,81	3,62	875,6	23,21	2,65	190,7
3	1,22 mL/min e 1362 W	1388,4	30,52	2,20	1527,6	37,75	2,47	139,2
4	2,28 mL/min e 1362 W	1568,0	56,01	3,57	1727,7	11,94	0,69	159,6
5	1,75 mL/min e 1150 W	1080,2	18,79	1,74	1248,8	40,98	3,28	168,6
6	1,00 mL/min e 1150 W	947,3	15,08	1,59	1078,8	39,39	3,65	131,5
7	2,50 mL/min e 1150 W	1138,4	26,45	2,32	1345,3	23,88	1,78	206,9
8	1,75 mL/min e 850 W	507,0	25,15	4,96	656,1	29,21	4,45	149,1
9	1,75 mL/min e 1450 W	1817,5	45,47	2,50	1971,1	44,84	2,27	153,5
10	1,75 mL/min e 1150 W	1072,1	33,88	3,16	1210,9	30,45	2,51	138,8
11	1,75 mL/min e 1150 W	1085,9	30,27	2,79	1238,8	22,46	1,81	153,0
12	1,75 mL/min e 1150 W	1065,8	23,25	2,18	1221,6	25,96	2,13	155,7

APÊNDICE K – Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDI

PDI - Chumbo 10 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,75 mL/min e 1150 W	1087,2	26,05	2,40	1226,3	41,86	3,41	139,1
2	2,50 mL/min e 1150 W	1135,9	37,59	3,31	1398,3	32,14	2,30	262,4
3	2,12 mL/min e 1450 W	1783,8	79,01	4,43	2000,1	22,65	1,13	216,3
4	1,00 mL/min e 1150 W	963,1	24,59	2,55	1060,7	24,33	2,29	97,7
5	1,38 mL/min e 850 W	470,9	26,46	5,62	571,8	23,33	4,08	100,9
6	2,12 mL/min e 850 W	536,6	18,53	3,45	702,7	19,78	2,81	166,1
7	1,38 mL/min e 1450 W	1679,9	38,00	2,26	1927,1	63,52	3,30	247,2
8	1,75 mL/min e 1150 W	1075,3	47,03	4,37	1212,3	24,32	2,01	137,0
9	1,75 mL/min e 1150 W	1061,2	27,53	2,59	1222,7	24,77	2,03	161,5
10	1,75 mL/min e 1150 W	1068,2	15,07	1,41	1233,1	21,42	1,74	165,0

APÊNDICE L – Tabela de resultados para o Pb II 10 µg/L (220,353 nm) para PDII

PDII - Chumbo 10 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1150 W e 1,75 mL/min	1045,1	38,94	3,73	1215,7	33,11	2,72	170,6
2	1450 W e 1,75 mL/min	1835,6	91,19	4,97	1956,6	69,23	3,54	121,0
3	1300 W e 2,50 mL/min	1470,9	0,56	0,04	1639,4	63,63	3,88	168,5
4	850 W e 1,75 mL/min	485,9	45,38	9,34	654,2	30,43	4,65	168,3
5	1000 W e 1,00 mL/min	716,2	29,22	4,08	807,0	5,66	0,70	90,7
6	1300 W e 1,00 mL/min	1251,9	37,66	3,01	1337,6	11,30	0,84	85,7
7	1000 W e 2,50 mL/min	846,5	26,88	3,18	1019,4	33,32	3,27	172,9
8	1150 W e 1,75 mL/min	1053,0	34,43	3,27	1234,7	17,40	1,41	181,7
9	1150 W e 1,75 mL/min	1082,5	28,45	2,63	1182,7	17,04	1,44	100,2
10	1150 W e 1,75 mL/min	1037,4	35,68	3,44	1208,2	35,04	2,90	170,8

APÊNDICE M – Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PF3N

PF3N - Chumbo 20 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,00 mL/min e 850 W	355,5	10,96	3,08	479,1	15,83	3,30	123,5
2	1,75 mL/min e 850 W	413,5	14,40	3,48	570,9	16,48	2,89	157,4
3	2,50 mL/min e 850 W	448,1	9,99	2,23	667,7	23,94	3,59	219,5
4	1,00 mL/min e 1150 W	863,0	20,79	2,41	1007,8	20,09	1,99	144,8
5	1,75 mL/min e 1150 W	937,1	19,40	2,07	1159,9	15,35	1,32	222,8
6	2,50 mL/min e 1150 W	1008,5	24,29	2,41	1294,1	24,22	1,87	285,7
7	1,00 mL/min e 1450 W	1324,1	26,09	1,97	1510,6	14,25	0,94	186,5
8	1,75 mL/min e 1450 W	1429,9	10,78	0,75	1736,0	34,32	1,98	306,2
9	2,50 mL/min e 1450 W	1546,6	11,09	0,72	1887,4	43,37	2,30	340,8
10	1,75 mL/min e 1150 W	922,4	9,07	0,98	1162,8	16,43	1,41	240,5
11	1,75 mL/min e 1150 W	928,1	28,87	3,11	1171,8	26,96	2,30	243,7
12	1,75 mL/min e 1150 W	937,2	23,01	2,45	1168,8	23,04	1,97	231,7

APÊNDICE N – Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PCC

PCC - Chumbo 20 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,22 mL/min e 938 W	512,9	11,83	2,31	658,6	21,61	3,28	145,7
2	2,28 mL/min e 938 W	577,9	22,50	3,89	834,7	12,33	1,48	256,8
3	1,22 mL/min e 1362 W	1252,0	28,67	2,29	1412,0	26,78	1,90	160,0
4	2,28 mL/min e 1362 W	1381,0	35,75	2,59	1721,8	14,89	0,86	340,8
5	1,75 mL/min e 1150 W	921,0	19,01	2,06	1152,0	23,77	2,06	231,0
6	1,00 mL/min e 1150 W	868,7	3,42	0,39	1008,7	36,16	3,59	140,0
7	2,50 mL/min e 1150 W	1008,8	19,66	1,95	1289,9	31,51	2,44	281,0
8	1,75 mL/min e 850 W	413,6	12,78	3,09	566,8	17,97	3,17	153,3
9	1,75 mL/min e 1450 W	1432,7	32,12	2,24	1714,7	8,10	0,47	282,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	932,2	31,41	3,37	1165,4	23,65	2,03	233,2
11	1,75 mL/min e 1150 W	910,5	23,29	2,56	1176,8	17,21	1,46	266,3
12	1,75 mL/min e 1150 W	934,4	15,25	1,63	1162,7	32,56	2,80	228,3

APÊNDICE O – Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDI

PDI - Chumbo 20 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,75 mL/min e 1150 W	954,7	24,30	2,55	1163,7	19,82	1,70	209,0
2	2,50 mL/min e 1150 W	1001,5	15,98	1,60	1286,6	12,57	0,98	285,1
3	2,12 mL/min e 1450 W	1503,0	26,77	1,78	1834,8	13,85	0,75	331,8
4	1,00 mL/min e 1150 W	844,5	13,27	1,57	1031,6	20,08	1,95	187,1
5	1,38 mL/min e 850 W	392,6	21,92	5,58	530,2	25,43	4,80	137,7
6	2,12 mL/min e 850 W	432,1	8,31	1,92	628,7	23,57	3,75	196,6
7	1,38 mL/min e 1450 W	1411,6	25,05	1,77	1634,6	33,81	2,07	223,1
8	1,75 mL/min e 1150 W	954,9	20,82	2,18	1158,2	29,61	2,56	203,3
9	1,75 mL/min e 1150 W	954,4	18,39	1,93	1156,8	33,19	2,87	202,4
10	1,75 mL/min e 1150 W	965,4	28,16	2,92	1169,4	27,10	2,32	204,0

APÊNDICE P – Tabela de resultados para o Pb II 20 µg/L (220,353 nm) para PDII

PDII - Chumbo 20 µg/L (220,353 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1150 W e 1,75 mL/min	934,6	15,78	1,69	1162,6	16,87	1,45	228,0
2	1450 W e 1,75 mL/min	1441,4	36,78	2,55	1710,1	19,19	1,12	268,7
3	1300 W e 2,50 mL/min	1288,6	11,67	0,91	1626,3	31,98	1,97	337,8
4	850 W e 1,75 mL/min	426,2	5,48	1,29	586,9	15,96	2,72	160,7
5	1000 W e 1,00 mL/min	595,8	11,59	1,95	718,7	30,09	4,19	122,9
6	1300 W e 1,00 mL/min	1121,7	28,94	2,58	1279,7	15,42	1,20	158,0
7	1000 W e 2,50 mL/min	711,8	22,26	3,13	971,8	23,82	2,45	259,9
8	1150 W e 1,75 mL/min	919,3	18,95	2,06	1174,3	13,80	1,18	255,0
9	1150 W e 1,75 mL/min	943,3	17,00	1,80	1160,5	10,58	0,91	217,2
10	1150 W e 1,75 mL/min	945,8	11,23	1,19	1162,8	22,11	1,90	217,0

APÊNDICE Q – Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PF3N

PF3N - Chumbo 10 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,00 mL/min e 850 W	121,2	11,25	9,28	137,3	15,33	11,17	16,1
2	1,75 mL/min e 850 W	144,3	13,66	9,47	168,9	19,79	11,72	24,6
3	2,50 mL/min e 850 W	166,6	17,60	10,56	190,7	17,44	9,14	24,1
4	1,00 mL/min e 1150 W	262,7	7,50	2,86	269,9	24,13	8,94	7,2
5	1,75 mL/min e 1150 W	297,5	16,66	5,60	312,9	31,02	9,91	15,4
6	2,50 mL/min e 1150 W	314,9	18,46	5,86	349,2	17,99	5,15	34,2
7	1,00 mL/min e 1450 W	471,1	21,57	4,58	517,8	25,96	5,01	46,7
8	1,75 mL/min e 1450 W	560,4	15,56	2,78	570,2	20,99	3,68	9,8
9	2,50 mL/min e 1450 W	557,1	24,93	4,48	604,3	23,61	3,91	47,2
10	1,75 mL/min e 1150 W	287,9	19,01	6,60	323,6	14,39	4,45	35,7
11	1,75 mL/min e 1150 W	290,4	11,87	4,09	327,9	30,82	9,40	37,5
12	1,75 mL/min e 1150 W	303,2	19,20	6,33	324,1	22,60	6,97	20,9

APÊNDICE R – Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PCC

PCC - Chumbo 10 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR(%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR(%)	
1	1,22 mL/min e 938 W	165,3	25,13	15,20	196,1	5,73	2,92	30,8
2	2,28 mL/min e 938 W	207,5	24,94	12,02	210,9	23,25	11,03	3,4
3	1,22 mL/min e 1362 W	394,4	12,62	3,20	410,2	21,25	5,18	15,7
4	2,28 mL/min e 1362 W	461,9	3,69	0,80	473,2	9,36	1,98	11,3
5	1,75 mL/min e 1150 W	299,2	6,69	2,23	312,6	20,15	6,45	13,4
6	1,00 mL/min e 1150 W	254,3	22,69	8,93	267,8	4,60	1,72	13,5
7	2,50 mL/min e 1150 W	317,3	27,48	8,66	348,4	16,87	4,84	31,1
8	1,75 mL/min e 850 W	146,3	20,80	14,22	172,6	13,18	7,64	26,3
9	1,75 mL/min e 1450 W	524,0	24,62	4,70	584,1	32,41	5,55	60,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	274,4	24,84	9,05	315,0	27,92	8,86	40,6
11	1,75 mL/min e 1150 W	288,0	12,70	4,41	319,1	15,45	4,84	31,1
12	1,75 mL/min e 1150 W	287,9	8,19	2,85	331,7	6,70	2,02	43,9

APÊNDICE S – Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDI

PDI - Chumbo 10 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,75 mL/min e 1150 W	301,4	8,60	2,86	320,4	22,91	7,15	19,1
2	2,50 mL/min e 1150 W	318,5	1,24	0,39	336,1	23,68	7,05	17,6
3	2,12 mL/min e 1450 W	536,9	29,92	5,57	595,3	36,05	6,06	58,3
4	1,00 mL/min e 1150 W	259,4	17,51	6,75	280,9	22,94	8,17	21,4
5	1,38 mL/min e 850 W	113,2	26,40	23,33	147,2	14,58	9,90	34,1
6	2,12 mL/min e 850 W	142,4	7,28	5,12	183,9	9,79	5,32	41,5
7	1,38 mL/min e 1450 W	510,7	15,90	3,11	546,1	28,61	5,24	35,4
8	1,75 mL/min e 1150 W	288,3	23,13	8,02	305,7	14,48	4,74	17,4
9	1,75 mL/min e 1150 W	289,4	28,14	9,72	312,4	15,02	4,81	23,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	279,3	13,29	4,76	314,0	14,11	4,49	34,7

APÊNDICE T – Tabela de resultados para o Pb I 10 µg/L (217,000 nm) para PDII

PDII - Chumbo 10 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1150 W e 1,75 mL/min	281,9	17,93	6,36	307,6	25,32	8,23	25,7
2	1450 W e 1,75 mL/min	530,3	24,23	4,57	562,2	36,10	6,42	31,9
3	1300 W e 2,50 mL/min	409,2	23,00	5,62	455,7	22,61	4,96	46,4
4	850 W e 1,75 mL/min	141,8	18,51	13,06	160,5	22,92	14,28	18,7
5	1000 W e 1,00 mL/min	189,4	21,74	11,48	210,1	15,31	7,29	20,7
6	1300 W e 1,00 mL/min	365,3	18,34	5,02	364,9	22,47	6,16	-0,4
7	1000 W e 2,50 mL/min	215,6	12,39	5,75	261,7	14,16	5,41	46,2
8	1150 W e 1,75 mL/min	302,5	22,33	7,38	311,3	23,01	7,39	8,9
9	1150 W e 1,75 mL/min	293,0	17,73	6,05	302,8	24,51	8,09	9,8
10	1150 W e 1,75 mL/min	297,9	12,35	4,14	338,8	7,91	2,34	40,9

APÊNDICE U – Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PF3N

PF3N - Chumbo 20 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,00 mL/min e 850 W	94,7	15,21	16,05	126,6	9,60	7,58	31,8
2	1,75 mL/min e 850 W	109,9	9,71	8,83	151,7	16,14	10,64	41,8
3	2,50 mL/min e 850 W	119,6	17,07	14,26	162,5	16,94	10,43	42,9
4	1,00 mL/min e 1150 W	228,0	15,40	6,75	254,2	12,69	4,99	26,3
5	1,75 mL/min e 1150 W	254,7	23,95	9,41	282,9	12,88	4,55	28,2
6	2,50 mL/min e 1150 W	256,5	23,23	9,06	305,8	25,75	8,42	49,3
7	1,00 mL/min e 1450 W	353,5	23,79	6,73	392,9	15,44	3,93	39,4
8	1,75 mL/min e 1450 W	387,5	22,94	5,92	430,7	28,88	6,70	43,2
9	2,50 mL/min e 1450 W	409,3	19,33	4,72	483,4	20,93	4,33	74,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	246,6	16,46	6,67	281,6	2,55	0,91	35,0
11	1,75 mL/min e 1150 W	245,3	22,33	9,10	290,9	20,39	7,01	45,6
12	1,75 mL/min e 1150 W	233,8	12,51	5,35	278,6	14,48	5,20	44,8

APÊNDICE V – Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PCC

PCC - Chumbo 20 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,22 mL/min e 938 W	127,0	20,88	16,45	172,7	3,18	1,84	45,7
2	2,28 mL/min e 938 W	159,9	23,62	14,77	199,5	15,76	7,90	39,6
3	1,22 mL/min e 1362 W	344,1	28,01	8,14	372,1	19,08	5,13	28,0
4	2,28 mL/min e 1362 W	355,0	13,86	3,91	412,2	11,69	2,84	57,2
5	1,75 mL/min e 1150 W	241,0	12,14	5,03	291,4	14,43	4,95	50,3
6	1,00 mL/min e 1150 W	226,6	19,88	8,77	258,8	19,59	7,57	32,2
7	2,50 mL/min e 1150 W	255,9	24,81	9,69	308,7	18,89	6,12	52,8
8	1,75 mL/min e 850 W	115,9	4,12	3,56	153,7	14,72	9,58	37,8
9	1,75 mL/min e 1450 W	393,1	18,79	4,78	463,6	8,33	1,80	70,5
10	1,75 mL/min e 1150 W	239,2	7,83	3,27	298,3	12,39	4,15	59,1
11	1,75 mL/min e 1150 W	240,6	14,85	6,17	302,3	6,29	2,08	61,7
12	1,75 mL/min e 1150 W	233,5	15,43	6,61	285,0	14,74	5,17	51,4

APÊNDICE W – Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDI

PDI - Chumbo 20 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1,75 mL/min e 1150 W	258,3	18,54	7,18	303,7	22,61	7,45	45,4
2	2,50 mL/min e 1150 W	255,9	18,81	7,35	327,6	12,78	3,90	71,7
3	2,12 mL/min e 1450 W	398,2	12,29	3,09	466,9	25,80	5,53	68,7
4	1,00 mL/min e 1150 W	216,6	21,42	9,89	259,6	14,00	5,39	43,0
5	1,38 mL/min e 850 W	96,5	9,05	9,38	129,0	13,90	10,78	32,5
6	2,12 mL/min e 850 W	119,7	9,84	8,22	164,5	11,81	7,18	44,8
7	1,38 mL/min e 1450 W	367,4	22,18	6,04	411,5	23,15	5,63	44,1
8	1,75 mL/min e 1150 W	237,5	16,13	6,79	304,7	9,68	3,18	67,2
9	1,75 mL/min e 1150 W	232,9	17,34	7,45	290,9	18,57	6,38	58,0
10	1,75 mL/min e 1150 W	237,8	24,76	10,41	294,9	14,23	4,82	57,1

APÊNDICE X – Tabela de resultados para o Pb I 20 µg/L (217,000 nm) para PDII

PDII - Chumbo 20 µg/L (217,000 nm)								
Condições experimentais		Branco			Amostra			Diferença entre as intensidades médias (cps)
		Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	Intensidade média do sinal (cps)	s	DPR (%)	
1	1150 W e 1,75 mL/min	253,6	13,83	5,45	290,6	7,86	2,71	36,9
2	1450 W e 1,75 mL/min	386,3	26,31	6,81	455,7	23,05	5,06	69,5
3	1300 W e 2,50 mL/min	335,8	9,39	2,80	399,4	19,11	4,78	63,6
4	850 W e 1,75 mL/min	107,1	13,83	12,91	141,6	7,02	4,95	34,5
5	1000 W e 1,00 mL/min	156,5	9,88	6,31	188,1	13,34	7,10	31,6
6	1300 W e 1,00 mL/min	277,9	10,45	3,76	322,7	12,75	3,95	44,8
7	1000 W e 2,50 mL/min	192,2	14,31	7,45	238,2	19,70	8,27	46,1
8	1150 W e 1,75 mL/min	243,0	13,85	5,70	292,6	10,96	3,74	49,7
9	1150 W e 1,75 mL/min	242,0	12,54	5,18	293,1	4,82	1,64	51,1
10	1150 W e 1,75 mL/min	233,4	7,20	3,09	284,7	13,97	4,90	51,4

APÊNDICE Y – Valores para a construção da curva analítica para o Mn (257,610 nm)

Concentração (µg/L)	Intensidade do sinal (cps)
2	7360,3
2	6907,3
2	6494,5
2	6448,2
2	7764,8
2	6296,0
2	6716,0
4	19087,9
4	18653,3
4	18902,2
4	18770,7
4	18319,4
4	18514,6
4	17567,8
6	22479,1
6	22648,4
6	22866,5
6	23468,8
6	22884,2
6	22480,7
6	23690,4
10	37157,6
10	36257,9
10	36055,3
10	35139,8
10	34917,8
10	34965,2
10	33334,1
12	40966,5
12	39650,4
12	38729,0
12	38890,8
12	39146,4
12	37652,4
12	37804,0

APÊNDICE Z – Valores para construção da curva analítica para o Pb II (220,353 nm)

Concentração (µg/L)	Intensidade do sinal (cps)
8	232,8
8	204,6
8	159,6
8	139,5
8	108,3
8	164,0
8	155,5
10	313,7
10	213,8
10	204,3
10	198,6
10	174,2
10	210,2
10	213,8
12	292,9
12	313,1
12	177,4
12	153,9
12	208,5
12	177,2
12	160,6
14	365,7
14	287,6
14	219,5
14	240,9
14	275,7
14	233,5
14	258,9
18	454,8
18	334,0
18	317,8
18	332,8
18	347,4
18	347,1
18	329,4

Continua

Continuação

Concentração ($\mu\text{g/L}$)	Intensidade do sinal (cps)
20	506,5
20	467,0
20	440,7
20	437,5
20	401,7
20	379,0
20	415,9
22	536,1
22	472,0
22	428,4
22	461,8
22	378,3
22	434,1
22	377,2

APÊNDICE AA – Valores para construção da curva analítica para o Pb I (217,000 nm)

Concentração (µg/L)	Intensidade do sinal (cps)
8	-16,6
8	-3,4
8	37,9
8	-1,1
8	56,8
8	11,1
8	9,2
10	62,5
10	-13,7
10	11,1
10	-14,6
10	56,3
10	40,8
10	33,8
12	23,8
12	13,0
12	20,5
12	-19,1
12	16,5
12	14,3
12	32,0
14	66,1
14	35,0
14	36,8
14	10,6
14	51,4
14	20,4
14	21,3
18	85,0
18	39,2
18	45,4
18	71,8
18	24,1
18	45,7
18	23,1

Continua

Continuação

Concentração (µg/L)	Intensidade do sinal (cps)
20	90,3
20	83,6
20	57,3
20	59,1
20	5,8
20	25,3
20	31,5
22	39,1
22	74,7
22	49,8
22	78,3
22	53,5
22	68,9
22	29,4

ANEXO

ANEXO A - Quadro com os valores críticos de G

P	Um valor		Dois valores	
	1%	5%	1%	5%
-	-	-	-	-
3	1,155	1,155	-	-
4	1,496	1,481	0	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,009
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,02	0,0308	0,0708
8	2,274	2,126	0,0563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,29	0,115	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,228	0,3112
15	2,806	2,549	0,253	0,3367
16	2,852	2,585	0,2767	0,3603
17	2,894	2,62	0,299	0,3822
18	2,932	2,651	0,32	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,709	0,3585	0,4391
21	3,031	2,733	0,3761	0,4556
22	3,06	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,781	0,4085	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,157	2,841	0,451	0,5245
27	3,178	2,859	0,4638	0,536
28	3,199	2,876	0,4759	0,547
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
32	3,27	2,938	0,5192	0,5856
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
35	3,316	2,979	0,5469	0,6101

*Adaptado de ANDRADE, D.F. de, 2015.

ANEXO B - Tabela com os valores críticos de F em um nível de probabilidade de 5%

Graus de liberdade (Denominador)	Graus de Liberdade (Numerador)							
	2	3	4	5	6	10	12	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,00

*Fonte: ANDRADE, D.F. de, 2015.

ANEXO C - Certificado do padrão de chumbo para o ICP (Sigma-Aldrich)



TraceCERT[®]
Traceable Certified Reference Materials



Certificate

Produced in double accredited
laboratory fulfilling
ISO/IEC 17025 and
ISO Guide 34

This certificate is designed in accordance with ISO Guide 31^[1].

Object of certification: **Lead standard for ICP**

Product No.: 41318 Lot: BCBJ5238V

Composition: Lead nitrate (high purity quality) in 2% HNO₃ (prepared from HNO₃ TraceSELECT[®] and water TraceSELECT[®] Ultra, 18.2 MΩcm, 0.22 μm filtered)

Density at 20°C: $\rho = 1010.5 \text{ kg m}^{-3}$ $u_c(\rho) = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$

Intended use: Calibration of ICP, AAS, spectrophotometry or any other analytical technique.

Storing and handling: This reference material shall be stored in the original closed bag between 5°C and 30°C. Before every use of the material the bottle must be shaken well and its temperature has to be 20°C. If storage of a partially used bottle is necessary, the cap should be tightly sealed and the bottle should be stored at reduced temperature (e.g. refrigerator) to minimize transpiration rate. We highly recommend using this reference material no longer than 15 months after the aluminum bag was opened.

Expiry date: **NOV 2016** (unopened bottle in aluminized bag)

Bottle opening date: -----

Certified value traceable to SI unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 ^[2] and Eurachem/CITAC Guide ^[3]			
Constituent	Certified value at 20°C ^[4] and expanded uncertainty [$U = k u_c$; $k = 2$]		
Lead	990 ±	2 mg kg⁻¹	1000 ± 2 mg L⁻¹

1. CONCEPT OF CERTIFICATION AND TRACEABILITY STATEMENT

To guarantee top reliability of the values for this TraceCERT[®] certified reference material three independent procedures were followed. The values have to agree in the range of their uncertainties, but the impurity corrected value from the gravimetric preparation has been chosen as certified value^[5]:

1. Gravimetric preparation using pure materials is a practical realization of concentration units, through conversion of masses and mole fraction to mass fraction^[5]. If the purity of the materials is demonstrated and if contamination and loss of material is strictly prevented this approach allows highest accuracy and small uncertainties. The certified value of TraceCERT[®] reference materials is based on this approach and directly traceable to the SI unit kilogram.

Therefore comprehensively characterized materials of highest purity are used (see paragraph 2). All balances are certified by DKD and calibrated with OIML Class E2 (up to 12 kg) and F2 (up to 64 kg) weights. The bulk solution was homogenized by overhead tumbling in a PVDF container for at least 6 hours. A peristaltic pump with perfluorinated polymer tubings was used for bottling. Detailed information about the long-term stability of the bottled solution is given in paragraph 5 of this certificate.

2. The starting material is measured against a certified reference material (i.e. NIST, BAM or EMPA) followed by gravimetric preparation using balances calibrated with SI-traceable weights. Consequently the value calculated by this unbroken chain of comparisons is traceable to the reference to which the starting material is compared.
3. Whenever applicable the bottled TraceCERT[®] calibration solution is compared to a second reference (e.g. from NIST, BAM or EMPA) which is independent from the first reference.

2. PURITY OF STARTING MATERIALS

For high purity materials ($P > 99.9\%$) the most appropriate way of purity determination is to quantify the impurities (w_i) and to subtract the sum from 100%. Impurities below the detection limit are considered with a contribution of half of the detection limit (DL_i).

$$P = 100\% - \sum_i w_i - \sum_j \left(\frac{DL_j}{2} \right)$$

Water containing materials were dried to absolute dryness by individual drying conditions (up to 600°C). When drying is impossible due to decomposition water was determined by high-precision KF-titration under supervision of H. Hoffmann at Sigma-Aldrich Laborchemikalien, Seelze (Germany).

Water *TraceSELECT*[®]Ultra (18.2 MΩ·cm; 0.22 μm filtered, all metallic traces at ng kg⁻¹-level) and acid in *TraceSELECT*[®] quality was used for preparation.

3. TRACE IMPURITIES IN BOTTLED SOLUTION

Up to 75 trace impurities were determined with ICP-OES, ICP-MS, AAS and wet chemical methods. Some of the impurities are determined in the starting material and calculated for the solution (e.g. for rare earth elements contamination during the preparation is rendered impossible). Other elements are determined both in the starting material as well as in the bottled solution.

All values listed below are given in mg kg⁻¹ (ppm), <X = below detection limit, m = matrix, n.a. = not analyzed:

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
<0.010	<0.005											<0.010	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
<0.025	<0.005											<0.025	<0.005	<0.005	<0.005	n.a.	n.a.
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
<0.050	0.010	n.a.	<0.005	<0.010	<0.010	<0.005	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.005	<0.001	<0.050	<0.001	<0.001	n.a.	n.a.
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
<0.001	<0.005	<0.001	<0.010	<0.001	<0.010	n.a.	<0.001	0.011	<0.001	<0.010	<0.005	<0.001	<0.025	<0.001	<0.001	n.a.	n.a.
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
<0.001	0.020	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.050	m	<0.050	n.a.	n.a.	n.a.
Fr	Ra	Ac															
n.a.	n.a.	n.a.															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			<0.001	<0.001	<0.001	n.a.	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
			Th	Pa	U												
			<0.001	n.a.	<0.001												

4. TRACEABILITY MEASUREMENTS

Only internationally accepted reference materials e.g. from NIST (USA), BAM (Germany) or EMPA – Material Science & Technology (Switzerland) have been carefully selected to provide the basis for traceability to the SI unit mole. When no such reference is available, an elemental metal or an adequate salt of highest available purity is used to confirm traceability to this pure material (and therefore to the SI unit kg).

To underpin the certified gravimetric value all traceability measurements are performed with the most accurate and precise analytical technique available. Therefore titrimetry measurement series are applied whenever possible (corrected for trace impurities). When no titrimetric technique is available, the traceability measurements are performed with another analytical technique, e.g. ICP-OES or AAS.

Reference and applied technique used for traceability measurements of the

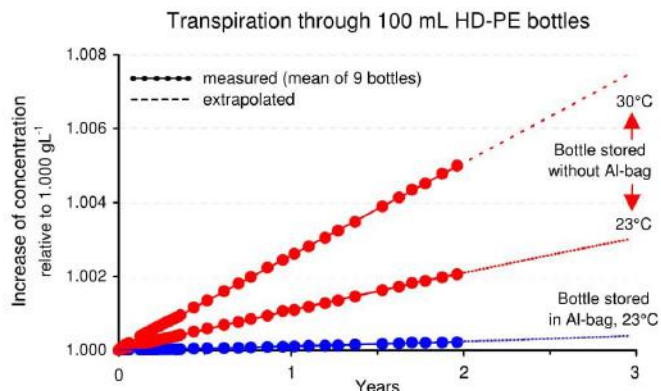
starting material:	NIST SRM 728 / complexometric titration
bottled solution:	BAM 365 / complexometric titration

5. STORING BEHAVIOR

The storage behavior of standard solutions is of greatest importance with regard to the certified value. Therefore the two most important effects were investigated by in-depth studies in a cooperation with EMPA, St. Gallen:

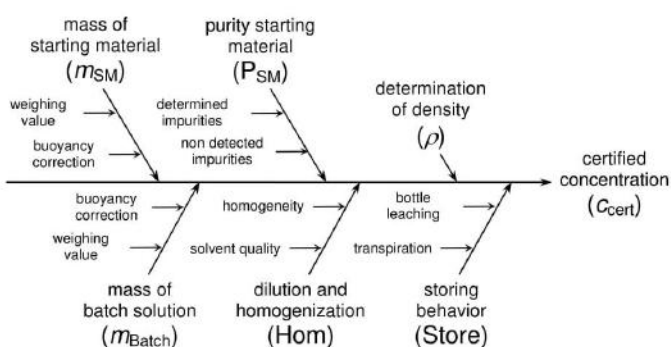
1. The leach out of trace impurities from HD-PE bottles was determined with HR-ICP-MS after leaching the bottles with 2% nitric acid. Maximum contamination levels were found in the ng L^{-1} level for 12 elements.

2. To avoid significant loss of mass through transpiration the bottle is delivered in aluminum coated bags. After the bottle has been removed from the bag, transpiration will occur at an accelerated rate (see figure). We highly recommend not to open the bag until the solution is needed. Once the bottle is opened the solution should be stored at reduced temperature (4°C) to reduce transpiration.



6. UNCERTAINTY EVALUATION

All uncertainties are calculated according to Eurachem/CITAC Guide [3] and reported as combined expanded uncertainties at the 95% confidence level. For gravimetric preparation the uncertainty contributions are illustrated by the following cause-effect diagram [6]:



Typical contributions:

$u(m_{\text{SM}})$	< 0.01 %
$u(m_{\text{Batch}})$	< 0.01 %
$u(P_{\text{SM}})$	< 0.05 %
$u(\text{Hom})$	< 0.03 %
$u(\text{Store})$	< 0.09 %
$u(\rho)$	< 0.05 %

Combined uncertainty [7]:

$$u_c(C_{\text{cert}}) < 0.1\%$$

Expanded uncertainty:

$$U(C_{\text{cert}}) < 0.2\%$$

Certification laboratory	Certification body	Date of release	Quality systems
<i>Rainer Müller</i> R. Mueller, Ph.D.	<i>Klaus-D. Schmidt</i> K.-D. Schmidt, Ph.D.	9 January 2013	 SRMS 001 ISO Guide 34 STS 490 ISO 17025 16368-02 ISO 9001

- [1] ISO Guide 31, 1-7, 2nd Ed. (2000), "Reference materials - Contents of certificates and labels"
 [2] ISO Guide 35, 1-64, 3rd Ed. (2006), "Reference materials - General and statistical principles for certification"
 [3] Eurachem/CITAC Guide, 1-120, 2nd Ed. (2000), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"
 [4] The mg kg^{-1} value is the certified value whereas the mg L^{-1} value is calculated with the density
 [5] Eurachem/CITAC Guide, 1-37, 1st Ed. (2003) "Traceability in chemical measurement"
 [6] Reichmuth, A., Wunderli, S., Weber, M., Meyer, V. R. (2004), "The uncertainty of weighing data obtained with electronic analytical balances", Microchimica Acta 148: 133-141.
 [7] Calculated by combination of the squared contribution values

ANEXO D - Certificado do padrão de manganês para o ICP (Sigma-Aldrich)

TraceCERT[®]
Traceable Certified Reference Materials

Fluka
Analytical

Certificate

Produced in double accredited laboratory fulfilling
ISO/IEC 17025 and ISO Guide 34

This certificate is designed in accordance with ISO Guide 31^[1].

Object of certification: **Manganese standard for ICP**

Product No.: 74128 Lot: BCBJ0670V

Composition: Manganese metal (high purity quality) in 2% HNO₃ (prepared from HNO₃ TraceSELECT[®] and water TraceSELECT[®] Ultra, 18.2 MΩ·cm, 0.22 μm filtered)

Density at 20°C: $\rho = 1010.4 \text{ kg m}^{-3}$ $u_c(\rho) = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$

Intended use: Calibration of ICP, AAS, spectrophotometry or any other analytical technique.

Storing and handling: This reference material shall be stored in the original closed bag between 5°C and 30°C. Before every use of the material the bottle must be shaken well and its temperature has to be 20°C. If storage of a partially used bottle is necessary, the cap should be tightly sealed and the bottle should be stored at reduced temperature (e.g. refrigerator) to minimize transpiration rate. We highly recommend using this reference material no longer than 15 months after the aluminum bag was opened.

Expiry date: **DEC 2016** (unopened bottle in aluminized bag)

Bottle opening date:

The certified values and uncertainties are according to ISO Guide 35 ^[2] and Eurachem/CITAC Guide ^[3]			
Constituent	Certified value at 20°C ^[4] and expanded uncertainty [$U = k u_c$; $k = 2$]		
Manganese	986 ± 4 mg kg⁻¹	996 ± 4 mg L⁻¹	
Traceability ^[5]	NIST SRM 3132, Manganese Standard Solution		

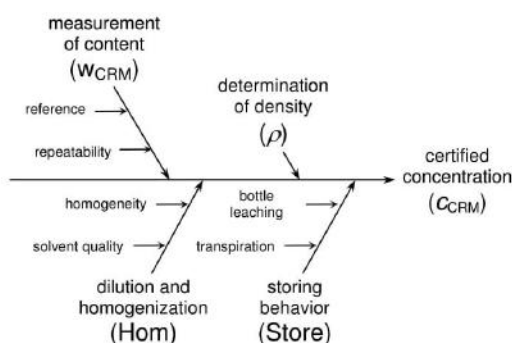
1. CERTIFICATION

Production and certification of this CRM are performed under double-accreditation in accordance with ISO/IEC 17025^[6] and also ISO Guide 34^[7]. Storage stability, leaching and homogeneity tests are considered for certification (see storing behavior, chapter 3).






1.1 HP-ICP-OES Measurement

The certified value of the content (mg/kg) is determined using high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometry (HP-ICP-OES). To obtain performance comparable to isotope dilution and classical methods (titration and gravimetric analysis) the HP-ICP-OES measurement is performed using an internal standard and a drift correction procedure^[8].

The mean value is based on 20 measurements (two samples and 10 measurements per sample). All measurements are traced gravimetrically to an internationally accepted reference material e.g. from NIST (USA), BAM (Germany) or EMPA – Material Science & Technology (Switzerland).



delivered in aluminum coated bags. After the bottle has been removed from the bag, transpiration will occur at an accelerated rate (see figure). We highly recommend not to open the bag until the solution is needed. Once the bottle is opened the solution should be stored at reduced temperature (4 °C) to reduce transpiration.

Certification laboratory	Certification body	Date of release	Quality systems
 R. Mueller, Ph.D.	 K.-D. Schmidt, Ph.D.	14 February 2013	   SRMS 001 ISO Guide 34 STS 490 ISO 17025 16368-02 ISO 9001

- [1] ISO Guide 31, 1-7, 2nd Ed. (2000), "Reference materials - Contents of certificates and labels"
 [2] ISO Guide 35, 1-64, 3rd Ed. (2006), "Reference materials - General and statistical principles for certification"
 [3] Eurachem/CITAC Guide, 1-120, 2nd Ed. (2000), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"
 [4] The mg kg⁻¹ value is the certified value whereas the mg L⁻¹ value is calculated with the density
 [5] Eurachem/CITAC Guide, 1-37, 1st Ed. (2003) "Traceability in chemical measurement"
 [6] ISO/IEC 17025, 2nd Ed. (2005), "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories"
 [7] ISO Guide 34, 3rd Ed. (2009), "General requirements for the competence of reference material producers"
 [8] Marc L. Salt et al., Anal. Chem. 2001, 73, 4821-4829, "Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method"
 [9] DIN EN ISO 15212-1:1998, Oscillation-type density meters - Part 1: Laboratory instruments

ANEXO E - Certificado do ICP OES (Modelo Optima 7000 DV, Perkin Elmer)

Certificado de IPV

Optima 2000 DV_2100 DV_7000 DV & 8000



Equipamento:	Optima 7000 DV	Nº de Série:	080C9032401
Certificado Nº:	0111/2016	Relatório Nº:	312478588

Cliente:	LAQAM	Endereço:	AV CHAGAS FILHO,791 RIO DE JANEIRO, RJ
Contato:	HUMBERTO NOVAES	Fone:	2135252440

Materiais Necessários	P/N	Lote ou S/N	Validade
Etiqueta de IPV	N/A	N/A	N/A
Padrão Multielementar	N0691579	13-03YPX1	30/05/2017
Padrão Multielementar	N9300221	1-07MKBY1	30/05/2017

Resultados				
Parâmetro Medido	Valor Esperado	Valor Encontrado	Resultado Final	Data
Resolução Espectral (As)	193,696 \leq 0,009 nm	0.006 nm	Passou	14/03/2016
Resolução Espectral (Ni)	231,604 \leq 0,011 nm	0.008 nm	Passou	14/03/2016
Resolução Espectral (Ni)	341,476 \leq 0,015 nm	0.011 nm	Passou	14/03/2016
Resolução Espectral (Ba)	455,403 \leq 0,020 nm	0.015 nm	Passou	14/03/2016
Precisão (Zn @ 206,200 nm)	\leq 1% RSD	0.59% RSD	Passou	14/03/2016
Precisão (Mg @ 280,271 nm)		0.20% RSD	Passou	14/03/2016
Precisão (Mg @ 285,213 nm)		0.83% RSD	Passou	14/03/2016
Precisão (Ba @ 455,403 nm)		0.91% RSD	Passou	14/03/2016
Límite de Detecção Axial (Tl @ 190,801 nm)	\leq 10 μ g/L	0 μ g/L	Passou	14/03/2016
Límite de Detecção Axial (As @ 193,696 nm)	\leq 10 μ g/L	4 μ g/L	Passou	14/03/2016
Límite de Detecção Axial (Se @ 196,026 nm)	\leq 5 μ g/L	2 μ g/L	Passou	14/03/2016
Límite de Detecção Axial (Pb @ 220,353 nm)	\leq 3 μ g/L	0 μ g/L	Passou	14/03/2016

Certificado de IPV

Optima 2000 DV_2100 DV_7000 DV & 8000

**Comentários:**

Equipamento encontra-se devidamente calibrado.

Certificamos que o equipamento citado neste documento:

atinge as especificações da PerkinElmer listadas para cada teste;

não atinge uma ou mais especificações da PerkinElmer listadas.

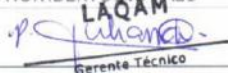
Representante PerkinElmer:

Nome: Alan da Cunha Silva

Assinatura: 




Representante Cliente:

Nome: HUMBERTO NOVAES

Assinatura: 
Gerente Técnico



ANEXO F - Certificados de calibração dos balões volumétricos de 50 mL

Calibração NBR ISO/IEC 17025  CAL 0328	 UFRJ - INSTITUTO DE QUÍMICA LABORATÓRIO DE APOIO AO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO	
	CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO	
Número de Certificado: <u>LAB CAL 0805-11</u>		pág. 1/2
Solicitante do Serviço:		
Nome: QualityLab - Consultoria em Química		
Endereço: Av. Carlos Chagas Filho, 791 – Polo BioRio - RJ		
Identificação do objeto calibrado		
Instrumento de Medida:	Balão Volumétrico	
Capacidade Nominal:	50 mL	
Pontos a serem calibrados:	50 mL	
Fabricante:	Pyrex	
Modelo / Tipo:	-	
Número de Série:	-	
Código de Identificação:	395/08	
Informações Administrativas		
Processo LAB CAL - LADETEC:		
Código de Identificação LAB CAL / LADETEC:		
Rastreabilidade		
Equipamento / Instrumento	Identificação / Código LAB CAL	Nº do Certificado RBC
Balança	10E526	CER 485/10
Termômetro (T _{água})	10E519	LV 24698/10
Termômetro (T _{ar})	04E205	LV 05362/11 R1
Higrômetro	04E213	LV 9725/11
Barômetro	07E441	LV 3841/11
Picnômetro	10PI100-1340	DIMCI 2329/2010
<p>Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.</p>		
<p>Atendimento ao cliente: tel.: 2562 – 7489; e-mail: labdop@iq.ufrj.br</p>		
<p>Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia - Bl.A - Sl. 607 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro. RJ – 21941-909. Telefax: 55 (21)2260-3967/2562-7489. Tels.: 2562-7130/2562-7134. Site: www.iq.ufrj.br/ladetec E-mail:ladetec@iq.ufrj.br</p>		
<p style="text-align: right;">Cód. Doc. 9.322/2007 V.03 de 14/09/2007</p>		


LADETEC
UFRJ - INSTITUTO DE QUÍMICA
 LABORATÓRIO DE APOIO AO
 DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

LAB CAL
CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

pág. 2/2

Número de Certificado: LAB CAL 0805-11**Métodos Utilizados**

Determinação da massa específica da água por picnometria – 5.208/06 V.02
 Determinação da pressão atmosférica – 5.054/04 V.00
 Calibração de Balão Volumétrico - 5.118 V 08

Resultados da Calibração

Volume Nominal (mL)	Volume Corrigido 20°C (mL)	Erro (mL)	Incerteza Expandida (mL)	Fator de Abrangência (k)	Grau de Liberdade
50,00	50,05	-0,05	0,01	2,65	5,00

Dados Ambientais

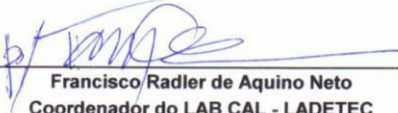
Temperatura (°C):	21,1
Umidade Relativa (%):	54
Pressão Atmosférica (hPa):	1017,0

15/6/2011

Data de Calibração

15/6/2011

Data de Emissão


 Francisco Radler de Aquino Neto
 Coordenador do LAB CAL - LADETEC
 CRQ 03101827

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 2562 – 7489; e-mail: labdop@iq.ufrj.br

Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia - Bl.A - Sl. 607 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro. RJ – 21941-909. Telefax: 55 (21)2260-3967/2562-7489.

Tels.: 2562-7130/2562-7134. Site: www.iq.ufrj.br/ladetec E-mail:ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2007 V.03 de 14/09/2007



CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

pág. 1/2

Número de Certificado: LAB CAL 0803-11

Solicitante do Serviço:

Nome: QualityLab - Consultoria em Química

Endereço: Av. Carlos Chagas Filho, 791 – Polo BioRio - RJ

Identificação do objeto calibrado

Instrumento de Medida: Balão Volumétrico

Capacidade Nominal: 50 mL

Pontos a serem calibrados: 50 mL

Fabricante: Pyrex

Modelo / Tipo: -

Número de Série: -

Código de Identificação: 396 / 08

Informações Administrativas

Processo LAB CAL - LADETEC: -

Código de Identificação LAB CAL / LADETEC: -

Rastreabilidade

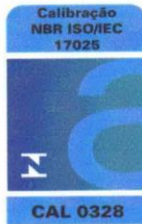
Equipamento / Instrumento	Identificação / Código LAB CAL	Nº do Certificado RBC
Balança	10E526	CER 485/10
Termômetro (T _{água})	10E519	LV 24698/10
Termômetro (T _{ar})	04E205	LV 05362/11 R1
Higrômetro	04E213	LV 9725/11
Barômetro	07E441	LV 3841/11
Picnômetro	10PI100-1340	DIMCI 2329/2010

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 2562 – 7489; e-mail: labdop@iq.ufrj.br

Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia - B1.A - Sl. 607 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro. RJ
- 21941-909. Telefax: 55 (21)2260-3967/2562-7489.
Tels.: 2562-7130/2562-7134. Site: www.iq.ufrj.br/ladetec E-mail:ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2007 V.03 de 14/09/2007



UFRJ - INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE APOIO AO
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

pág. 2/2

Número de Certificado: LAB CAL 0803-11

Métodos Utilizados

Determinação da massa específica da água por picnometria – 5.208/06 V.02

Determinação da pressão atmosférica – 5.054/04 V.00

Calibração de Balão Volumétrico - 5.118 V 08

Resultados da Calibração

Volume Nominal (mL)	Volume Corrigido 20°C (mL)	Erro (mL)	Incerteza Expandida (mL)	Fator de Abrangência (k)	Grau de Liberdade
50,000	49,974	0,026	0,005	2,28	10,00

Dados Ambientais


Temperatura (°C):	20,6
Umidade Relativa (%):	62
Pressão Atmosférica (hPa):	1019,5

15/6/2011

Data de Calibração

15/6/2011

Data de Emissão


Francisco Radler de Aquino Neto
Coordenador do LAB CAL - LADETEC

CRQ 03101827

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 2562 – 7489; e-mail: labdop@iq.ufrj.br

Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia - B.I.A - SI. 607 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro. RJ - 21941-909. Telefax: 55 (21)2260-3967/2562-7489.

Tels.: 2562-7130/2562-7134. Site: www.iq.ufrj.br/ladetec E-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2007 V.03 de 14/09/2007

ANEXO G - Certificado de calibração da pipeta volumétrica de 20-200 μL

	UFRJ - INSTITUTO DE QUÍMICA LABORATÓRIO DE APOIO AO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO	
CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO		

pág. 1/2

Número de Certificado: LAB CAL 3518-16**Solicitante do Serviço:**

Nome: Instituto de Química - UFRJ
Endereço: Avenida Horácio Macedo, 1281, Bloco C, Pólo de Química

Identificação do objeto calibrado

Instrumento de Medida:	Micropipeta
Capacidade Nominal:	200 μL
Pontos a serem calibrados:	(20 ; 100 e 200) μL
Fabricante:	Eppendorf
Modelo / Tipo:	Research
Número de Série:	0
Código de Identificação:	QL0590

Informações Administrativas

Processo LAB CAL - LADETEC:	-
Código de Identificação LAB CAL / LADETEC:	QL0590
Data da Calibração:	28/03/2017

Rastreabilidade

Código Interno	Descrição	Nº do Certificado RBC	Validade
10E526	Balança	4811/2015	10/10/2017
16E3050	Termômetro (T_{agua})	T-1149/16	29/03/2017
12E744	Termômetro (T_{ar})	T-1148/16	29/03/2017
13E877	Higrômetro	H-1171/15	14/12/2017
07E441	Barômetro	P-3772/15	15/12/2018
10PI100-1340	Picnômetro	LCF VOL-658/14	22/10/2017

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 3938 – 3700; e-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Avenida Horácio Macedo, 1281, Bloco C, Pólo de Química, Cidade Universitária, Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ - 21941-598 Telefones: 55 (21) 3938-3798 / 3938-3755
Site: www.labcal.iq.ufrj.br E-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2014 V.07 de 03/10/14



CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

pág. 2/2

Número de Certificado: LAB CAL 3518-16**Procedimento**

Determinação da massa específica da água por picnometria - 5.208 V.05

Calibração de Micropipeta - 5.019 V.12

Método de Calibração - Normal

Volume Nominal (mL)	Volume Corrigido 20°C (mL)	Erro (mL)	Incerteza Expandida (mL)	Fator de Abrangência (k)	Graus de Liberdade
0,02000	0,02004	-0,00004	0,00010	2,00	∞
0,1000	0,0994	0,0006	0,0002	2,33	9
0,2000	0,2002	-0,0002	0,0004	2,26	11

Dados Ambientais

Temperatura (°C):	20,0
Umidade Relativa (%):	57
Pressão Atmosférica (hPa):	1013

28/03/2017

Data de Emissão

Alexandre Rodrigues Leal

Signatário Autorizado do LAB CAL - LADETEC

A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, o qual para uma distribuição t com ν eff graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão de medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 3938 – 3700; e-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Avenida Horácio Macedo, 1281, Bloco C, Pólo de Química, Cidade Universitária, Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ - 21941-598 Telefones: 55 (21) 3938-3798 / 3938-3755
Site: www.labcal.iq.ufrj.br E-mail:ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2014 V.07 de 03/10/14

ANEXO H - Certificado de calibração da pipeta volumétrica de 100-1000 μL

	UFRJ - INSTITUTO DE QUÍMICA <small>LABORATÓRIO DE APOIO AO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO</small>	
CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO		

pág. 1/2

Número de Certificado: LAB CAL 3517-16**Solicitante do Serviço:**

Nome: Instituto de Química - UFRJ
Endereço: Avenida Horácio Macedo, 1281, Bloco C, Pólo de Química

Identificação do objeto calibrado

Instrumento de Medida:	Micropipeta
Capacidade Nominal:	100 μL
Pontos a serem calibrados:	(10 ; 50 e 100) μL
Fabricante:	Eppendorf
Modelo / Tipo:	Research
Número de Série:	0
Código de Identificação:	QL0592

Informações Administrativas

Processo LAB CAL - LADETEC:	-
Código de Identificação LAB CAL / LADETEC:	QL0592
Data da Calibração:	28/03/2017

Rastreabilidade

Código Interno	Descrição	Nº do Certificado RBC	Validade
10E526	Balança	4811/2015	10/10/2017
16E3050	Termômetro (T_{agua})	T-1149/16	29/03/2017
12E744	Termômetro (T_{ar})	T-1148/16	29/03/2017
13E877	Higrômetro	H-1171/15	14/12/2017
07E441	Barômetro	P-3772/15	15/12/2018
10PI100-1340	Picnômetro	LCF VOL-658/14	22/10/2017

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 3938 – 3700; e-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Avenida Horácio Macedo, 1281, Bloco C, Pólo de Química, Cidade Universitária, Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ - 21941-598 Telefones: 55 (21) 3938-3798 / 3938-3755
Site: www.labcal.iq.ufrj.br E-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2014 V.07 de 03/10/14



CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

pág. 2/2

Número de Certificado: LAB CAL 3517-16**Procedimento**

Determinação da massa específica da água por picnometria - 5.208 V.05

Calibração de Micropipeta - 5.019 V.12

Método de Calibração - Normal

Volume Nominal (mL)	Volume Corrigido 20°C (mL)	Erro (mL)	Incerteza Expandida (mL)	Fator de Abrangência (k)	Graus de Liberdade
0,01000	0,00997	0,00003	0,00009	2,33	9
0,0500	0,0496	0,0004	0,0003	2,33	9
0,1000	0,0992	0,0008	0,0004	2,33	9

Dados Ambientais

Temperatura (°C):	20,0
Umidade Relativa (%):	58
Pressão Atmosférica (hPa):	1013

28/03/2017

Data de Emissão

Alexandre Rodrigues Leal

Signatário Autorizado do LAB CAL - LADETEC

A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, o qual para uma distribuição t com ν eff graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão de medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.

Este certificado de calibração é válido apenas para o instrumento de medição acima caracterizado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração só poderá ser reproduzido em sua forma integral e com prévia autorização do LAB CAL - LADETEC / IQ - UFRJ.

Atendimento ao cliente: tel.: 3938 – 3700; e-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Avenida Horácio Macedo, 1261, Bloco C, Pólo de Química, Cidade Universitária, Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ - 21941-598 Telefones: 55 (21) 3938-3798 / 3938-3755
Site: www.labcal.iq.ufrj.br E-mail: ladetec@iq.ufrj.br

Cód. Doc. 9.322/2014 V.07 de 03/10/14

