

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM TINTAS ANTI-INCUSTANTES**

Eliete Westphal Alves

Pelotas, julho de 2016.

Eliete Westphal Alves

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM TINTAS ANTI-INCUSTANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. (Área de concentração: Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (UFPEL)

Co-orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini (UNICAMP)

Pelotas, julho de 2016.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada “Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Metais em Tintas Anti-incrustantes” de autoria de Eliete Westphal Alves.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (orientador - UFPel)

Profa. Dra. Jaqueline Garda Buffon (FURG)

Profa. Dra. Daiane Dias (FURG)

Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (UFPel)

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Altair Alves (*in memoriam*) e Jurema Braga Westphal, que sempre fizeram de tudo para possibilitar minha formação acadêmica.

Ao Programa de Pós-graduação em Química por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica do Instituto de Química da Unicamp, em especial ao Benedito Batista Farias Filho e à Laiane Moura.

Ao projeto Casadinho que proporcionou a execução do trabalho durante seis meses na UNICAMP na forma de doutorado sanduíche.

Aos professores Anderson e Celio pela orientação, ensinamentos e paciência.

Aos colegas do Labmequi que se tornaram amigos Meibel, Camila, Leila, Marcelo, Jana, Ane e Manu e Aline pelas boas risadas e parceria, em especial à Meibel que foi a primeira quem me recebeu no Labmequi e me passou os primeiros ensinamentos e à Aline que me auxiliou na primeira parte deste trabalho com as análises por MIP OES e o primeiro artigo.

Às professoras Jaqueline Garda Buffon, Daiane Dias e Mariana Antunes Vieira por aceitarem participar da banca.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Química pelos valiosos ensinamentos.

Às queridas amigas da Unicamp, colegas de quarto, Carol, Isa, Bia e Nayara que tornaram meus dias mais leves enquanto estive em Campinas.

A todos que contribuíram de alguma forma durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada!!!

Resumo

Título: Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Metais em Tintas Anti-incrustantes.

Autor: Eliete Westphal Alves

Orientador: Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientador: Célio Pasquini

Neste trabalho, apresenta-se um estudo envolvendo o uso de um novo método de preparo de amostras para as determinações de Al, Ba, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn e Zn em tintas anti-incrustantes por técnicas espectrométricas como F AAS e MIP OES. Investigou-se também a potencialidade da análise das tintas anti-incrustantes pela técnica de LIBS, realizando estudos de otimização, varredura e desenvolvimento de um método para as determinações quantitativas dos macros constituintes nas amostras de tintas anti-incrustantes. A decomposição ácida com sistema de refluxo foi comparada com o procedimento de calcinação baseado no método padrão da ASTM, com modificação da massa da amostra. As condições para a decomposição ácida foram otimizadas e realizadas usando apenas 5 mL de HNO_3 a uma temperatura de aquecimento do bloco digestor a 220 ° C durante 3 h. O tempo de preparo da amostra foi reduzido significativamente quando comparado com o método de calcinação. Os limites de quantificação, em mg g^{-1} , para o método de decomposição ácida foram 0,09; 0,99 e 0,015 para Cu, Fe e Zn por F AAS, e 0,003; 0,001; 0,030; 0,045; 0,004; 0,016, 0,011; 0,602; 0,120 e 0,044 para Al, Ba, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn e Zn por MIP OES, respectivamente. A exatidão do método de preparo da amostra foi avaliada por testes de adição e recuperação, e os resultados em sua maioria variaram entre 84 e 120% para todos os analitos nas amostras de tintas anti-incrustantes. Três tintas anti-incrustantes obtidas no mercado local foram analisadas e apresentaram baixos níveis de concentrações para os analitos investigados, com exceção de Fe, Cu e Zn, sendo que para Cu as concentrações foram relativamente mais altas, elemento este utilizado em substituição ao Sn nas tintas anti-incrustantes. A decomposição ácida com sistema de refluxo mostrou ser rápida, prática, com simplicidade e maior segurança quando comparada com o método padrão. Por outro lado, a técnica de LIBS permitiu o desenvolvimento de um método para as determinações de Fe, Cu e Zn, baseado em diluições consecutivas das tintas com solvente orgânico e construção de curvas analíticas de calibração baseadas nas concentrações definidas por F AAS. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com apenas a ressalva de que o método apresentou uma limitação para a determinação de Fe em baixas concentrações.

Palavras-Chave: preparo de amostras, tintas anti-incrustantes, técnicas espectrométricas, metais.

Abstract

Title: Development of the analytical methods for the determination of metals in antifouling paints.

Author: Eliete Westphal Alves

Academic Advisor: Anderson Schwingel Ribeiro

Academic Co-advisor: Celio Pasquini

In this work, it presents a study involving the use of a new sample preparation method for Al determinations, Ba, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn and Zn in antifouling paints by techniques atomic spectrometry as FAAS and MIP OES. Furthermore, it investigated the capability of the analysis of the antifouling paints by the LIBS technique, which optimization studies were performed scanning and developing a method for the quantitative determination of macroelements. The acid decomposition under reflux system was compared with the calcination procedure based on ASTM standard method with sample mass modification. The conditions for acid decomposition were optimized and performed using 5 mL of HNO_3 at a heating temperature of the digester block at 220 °C for 3 h. The sample preparation time was significantly reduced when compared with the calcination method. The limits of quantification in mg g^{-1} for the acid decomposition method were 0.09; 0.99 and 0.015 for Cu, Fe and Zn by FAAS, and 0.003; 0.001; 0.030; 0.045; 0.004; 0.016, 0.011; 0.602; 0.120 and 0.044 for Al, Ba, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn and Zn by MIP OES, respectively. The accuracy of the sample preparation method was performed by recovery test and the results varied between 84 and 120% for all analytes in the samples of antifouling paints. Three anti-fouling paints obtained in the local market were analyzed and showed low levels of concentration for the investigated analytes, except for Fe, Cu and Zn, and Cu concentrations were relatively higher, element this used to replace Sn in antifouling paints. The acid decomposition with reflux system proved to be quick, practical, with simplicity and enhanced security when compared to the standard method. Furthermore, LIBS technique has enabled the development of a method for determination of Fe, Cu and Zn, based on serial dilutions of paints with organic solvent and construction of calibration curves based on analytical concentrations defined by FAAS. The results were satisfactory, with only the proviso that the method has a limitation for the determination of low concentrations of Fe.

Keywords: sample preparation, antifouling paints, spectrometry techniques, metals.

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama esquemático do instrumento de LIBS.....	12
Figura 2. Foto do Espectrômetro de Emissão Óptica em Plasma induzido por Laser.....	16
Figura 3. Desenho esquemático do tubo digestor com o sistema de refluxo.....	18
Figura 4. Foto durante um processo de decomposição das amostras de tintas anti-incrustantes no bloco digestor com os tubos equipados com sistema de refluxo.....	19
Figura 5. Espectros de emissões obtidos para as diferentes amostras de tintas anti-incrustantes estudadas por LIBS.....	21
Figura 6. Efeito da concentração de Triton X-100 nos sinais analíticos de Cu, Fe e Zn para as suspensões preparadas de uma amostra de tinta anti-incrustante.....	23
Figura 7. Avaliação do efeito de matriz de tinta anti-incrustante nas curvas de calibração de Cu, Fe e Zn por F AAS após amostragem por suspensão.....	25
Figura 8. (a) solução com 2,5 h a 120 °C (b) solução submetida a mais 2 h a 220 °C (c) solução submetida a mais 2 h a 220 °C.....	31
Figura 9. Amostra de tinta decomposta em meio ácido em bloco digestor, (a) com resíduo sólido suspenso e (b) após a decantação.....	32
Figura 10. Amostra de tinta diluída com xileno aplicada em papel filtro após evaporação do solvente.....	45
Figura 11. Amostra de tinta diluída com xileno aplicada em teflon após evaporação do solvente.....	45
Figura 12. Diluições sucessivas de uma amostra de tinta (à esquerda) e aplicação nos discos de teflon para análise por LIBS e construção de uma curva analítica.....	46
Figura 13. Espectros obtidos pela análise por LIBS das amostras A e B para Cu.....	46
Figura 14. Imagens obtidas por MEV das partículas das amostras A e B.....	47
Figura 15. Imagens obtidas por MEV apontando o local das medidas e suas respectivas análises elementares por EDS.....	48

Figura 16. Espectros de Fe obtidos através da análise de LIBS para as medidas relativas ao branco analítico e para a menor concentração da curva de calibração para a amostra A.....	50
Figura 17. Ti monitorado por LIBS em uma amostra imobiliária através de sucessivas diluições.....	54

Lista de tabelas

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas no MIP OES.....	15
Tabela 2. Parâmetros de mérito para as curvas de calibração para Fe, Cu e Zn preparadas com Triton X-100 0,35 % v/v em meio aquoso obtido por F AAS.....	24
Tabela 3. Resultados do estudo de adição e recuperação para o Cu nas suspensões preparadas com diferentes massas de amostra de tinta anti-incrustante obtidos por F AAS.....	28
Tabela 4. Resultados do estudo de adição e recuperação para o Fe nas suspensões preparadas com diferentes massas de amostra de tinta anti-incrustante obtidos por F AAS.....	29
Tabela 5. Resultados do estudo de adição e recuperação para o Zn nas suspensões preparadas com diferentes massas de amostra de tinta anti-incrustante obtidos por F AAS.....	30
Tabela 6. Concentrações de Cu, Fe e Zn encontradas na amostra de tinta após decomposição ácida e determinação por F AAS.....	33
Tabela 7. Resultados de concentrações de Cu, Fe e Zn por F AAS na amostra de tinta anti-incrustante em diferentes tempos de decomposição no sistema de refluxo. $X \pm D.P$, mg g ⁻¹ (RSD, %) e n=3.....	34
Tabela 8. Parâmetros de mérito para as determinações de Cu, Fe e Zn por F AAS em amostras de tintas anti-incrustante após digestão em sistema de refluxo (n=3).....	35
Tabela 9. Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para o Cu nas amostras de tintas A, B e C por F AAS.....	36
Tabela 10. Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para o Fe nas amostras de tintas A, B e C por F AAS.....	37
Tabela 11. Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para o Zn nas amostras de tintas A, B e C por F AAS.....	37
Tabela 12. Resultados obtidos para a determinação de Cu por F AAS, utilizando o método de adição do analito e curva de calibração com padrões aquosos.....	38

Tabela 13. Resultados obtidos para a determinação de Fe por F AAS, utilizando o método de adição do analito e curva de calibração com padrões aquosos.....	39
Tabela 14. Resultados obtidos para a determinação de Zn por F AAS, utilizando o método de adição do analito e curva de calibração com padrões aquosos.....	39
Tabela 15. Estudo comparativo entre o método proposto versus o método padrão da ASTM para as determinações de Cu, Fe e Zn em amostras de tintas anti-incrustantes por F AAS.....	40
Tabela 16. Parâmetros de mérito para a determinação de Cu, Fe, Zn, Mg, Al, Ba, Pb, Li, Mn e Sn em tintas anti-incrustante por MIP OES.....	42
Tabela 17. Resultados das análises das amostras A, B e C de tintas anti-incrustantes por MIP OES. (n=3).....	43
Tabela 18. Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para todos os analitos investigados nas amostras de tintas por MIP OES.....	44
Tabela 19. Parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes utilizando a amostra A.....	49
Tabela 20. Parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes utilizando a amostra B.....	51
Tabela 21. Parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes utilizando a amostra C.....	53

Lista de abreviaturas e siglas

- AAS - Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*)
- GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- ATP - adenosina-5'-trifosfato
- R - Coeficiente de correlação linear.
- S.D - Desvio Padrão (do inglês *Standard Deviation*)
- LD - Limite de detecção
- LQ - Limite de Quantificação
- RSD - Desvio Padrão Relativo (do inglês *Relative Standard Deviation*)
- TBT - Tributilestanho
- TPT - Trifenilestanho
- ASTM - *American Society for Testing Materials*
- ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- DS-GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite e Amostragem Direta de Sólidos (do inglês *Direct Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- LIBS - Espectroscopia de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*)
- ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- IMO - Organização Marítima Internacional (do inglês *International Maritime Organization*)
- MIP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (do inglês *Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- COE's – Compostos Organoestânicos
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)
- MRC – Material de Referência Certificado

Sumário

Resumo.....	V
Abstract.....	VI
Lista de figuras.....	VII
Lista de tabelas.....	IX
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	X
1- Introdução.....	1
2- Revisão Bibliográfica.....	4
2.1- Tintas anti-incrustantes.....	4
2.2- Preparo de amostra para análise de tintas.....	7
2.3- Técnicas analíticas para determinação de metais em tintas.....	11
3- Materiais e Métodos.....	14
3.1- Instrumentação.....	14
3.1.1- Equipamento de FAAS.....	14
3.1.2- Equipamento de MIP OES.....	14
3.1.3- Equipamento LIBS.....	15
3.2- Reagentes e amostras.....	16
3.3- Métodos de Preparo de Amostra.....	17
3.3.1- Amostragem por suspensão.....	17
3.3.2- Decomposição por via úmida em sistema semiaberto.....	18
3.3.3- Decomposição por via seca – Calcinação.....	19
3.3.4- Preparo da amostra para análise por LIBS.....	20
4- Resultados e Discussão.....	20

4.1- Análise de <i>Screening</i> das tintas anti-incrustantes por LIBS.....	20
4.2- Determinação de Fe, Cu e Zn com suspensão da amostra.....	22
4.3- Determinação de Fe, Cu e Zn por F AAS após decomposição ácida	31
4.4- Determinação de metais por MIP OES.....	41
4.5- Otimização das análises por LIBS – Validação cruzada de LIBS com F AAS.....	44
5- Conclusão.....	55
6- Referências Bibliográficas.....	57

1. Introdução

A tinta é uma mistura complexa composta fundamentalmente de resinas, solventes, pigmentos e aditivos que possui a função de proteger, colorir e adornar as mais variáveis superfícies, produtos industriais, imóveis, entre outras aplicações. A resina é o aglutinante que faz a ligação dos pigmentos e aderência do filme ao substrato. Os solventes podem ser orgânicos ou água e servem para dissolver o aglutinante, responsáveis pela consistência da tinta. Os pigmentos são constituídos de partículas sólidas, de composição orgânica ou inorgânica, atribuídos à cor e cobertura, bem como outras características de resistência e efeito. Os aditivos são o que caracteriza uma determinada tinta, o que diferencia, por exemplo, uma tinta imobiliária de uma tinta anti-incrustante. São compostos adicionados às tintas em baixas concentrações, inferiores a 5 %, e se caracterizam por distintas funções como aditivos de ação cinética (secantes, catalisadores e antipeles), aditivos de reologia (espessantes, niveladores e antiescorramento), aditivos de preservação (biocidas, estabilizantes de ultravioleta) e aditivos de processo (tensoativos, emulsionantes, dispersantes) (Fazenda, 1995).

As tintas anti-incrustantes são utilizadas para evitar a bioincrustação, que é um processo natural que ocorre sobre superfícies expostas à água, e para isto, são adicionados biocidas em sua composição como princípio ativo. Estes biocidas representam um grupo de contaminantes em potencial aos ecossistemas aquáticos, por sua ampla utilização em zonas costeiras. Os primeiros biocidas utilizados foram à base de Pb, S e As, os quais eram misturados à óleo de baleia. Em 1625, foi patenteado por Wilian Beale na Inglaterra, um agente anti-incrustante composto de Cu, As e goma em pó. Com o passar dos anos a navegação comercial foi se tornando mais intensa, bem como, o aumento de embarcações utilizadas para o lazer e com isso, maiores quantidades de tintas anti-incrustantes passaram a ser utilizadas (Yebra, 2004; Almeida, 2007).

Os primeiros biocidas regularmente utilizados foram os óxidos de cobre e de zinco, em meados do século XX e essas tintas foram classificadas como tintas anti-incrustantes de primeira geração. Contudo, essas tintas eram facilmente desgastadas e sua eficiência não ultrapassava o período de um ano, o que fez surgir as tintas anti-incrustantes de segunda geração, que tinham em sua composição os compostos

organoestânicos (COEs) como princípio ativo e conferiam alta eficiência e durabilidade às tintas, o que fez com que diminuísse significativamente custos de manutenção das embarcações. Com a ampla utilização, no ano de 1980 despontaram vários problemas de contaminação ambiental devido à elevada toxicidade dos COEs e por isso foram gradativamente banidos mundialmente. Assim, devido às preocupações ambientais, surgiram as tintas anti-incrustantes de terceira geração, sendo incorporados biocidas de diferentes classes químicas, utilizados até 4 deles em uma mesma formulação comercial. Compostos à base de cobre e/ou cobre metálico voltaram a ser utilizados em grandes quantidades com o intuito de potencializar o efeito biocida, logo, grande parte das tintas comercializadas mundialmente contém cobre associado a um ou mais biocidas. O óxido de zinco, também é frequentemente adicionado às tintas anti-incrustantes e exerce também as funções de aglutinação e/ou pigmentação (Yebra, 2004; Thomas, 2002). Outras formas de cobre e zinco podem ser adicionadas às tintas, como piritonatos de Cu e/ou Zn, que são biocidas intensificadores, “*booster biocides*”, que podem ser acrescentados em menores concentrações (Thomas, 2002; Castro, 2011).

A determinação de elementos inorgânicos em tintas é principalmente realizada por técnicas como espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). De modo geral, estas técnicas espectrométricas demandam que a amostra esteja em sua forma aquosa e livre de matéria orgânica, no intuito de evitar a presença de interferências espectrais e não espectrais, por conseguinte, exige uma etapa de preparo de amostras, o que corresponde a poucos trabalhos reportados na literatura. A calcinação é o método padrão utilizado para a decomposição de tintas, contudo, limita-se somente para as determinações de Pb, Co, Cd e Cr. A digestão ácida por via úmida em sistemas aberto e fechado é relatada em estudos desde a década de 90 e se mantém entre os principais métodos de preparo de amostras de tinta (Bentlin, 2009; Krug, 2010).

A busca por novos métodos de análise é um dos grandes desafios dos químicos analíticos, sendo que o êxito destes métodos depende de parâmetros específicos, tais como: exatidão, precisão, rapidez, baixo custo, facilidade de operação, pouco ou nenhum preparo de amostra e redução de resíduos gerados. A Espectroscopia de

Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS) é uma técnica em potencial para suprir tais condições para o desenvolvimento de um novo método analítico (Santos, 2006).

Visto a grande importância e aplicabilidade de tintas anti-incrustantes, o objetivo do trabalho foi desenvolver métodos analíticos que possibilitem a determinação de metais em tintas anti-incrustantes por técnicas espectrométricas. Os objetivos específicos se dividem em: Realizar uma análise qualitativa por LIBS para identificar os elementos majoritários presentes em três marcas de tintas anti-incrustantes. Propor dois estudos de preparo de amostras, amostragem por suspensão e decomposição ácida em sistema semiaberto e comparar os resultados obtidos com método padrão estabelecido pela ASTM. Determinar os metais majoritários por FAAS. Determinar os metais majoritários e os demais em concentrações mais baixas por MIP OES. Desenvolver um novo método de análise utilizando LIBS e validação cruzada com FAAS aplicando um preparo de amostra relativamente mais simples.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Tintas Anti-incrustantes

. As tintas anti-incrustantes são aplicadas para proteger superfícies expostas à água, como cascos de embarcações comerciais e de passeio, plataformas petrolíferas, tubulações submarinas, comportas de represas, tanques destinados à aquicultura, com a finalidade de combater a formação e o estabelecimento de bioincrustações. Os problemas causados pelas incrustações envolvem tanto interesses econômicos como ambientais, entre eles, aumento no consumo de combustível, aumento da frequência de docagens, gerando acréscimo de custos e resíduos gerados, aumento das taxas de corrosão e introdução involuntária de espécies exóticas em ambientes aquáticos (Castro, 2011; Mochida, 2009).

Dentre as aplicações mencionadas para as referidas tintas, a utilização como revestimento protetor em embarcações tem sido apontada por muitos autores como a mais impactante para o ambiente devido ao seu caráter altamente difundido em zonas costeiras. Os compostos utilizados como biocidas em tintas anti-incrustantes estão entre os diversos grupos de contaminantes potencialmente danosos aos ecossistemas aquáticos (Almeida, 2007; Kotrikla, 2009).

O óxido cuproso começou a ser utilizado em tintas anti-incrustantes a partir da metade do século XIX, mas como as tintas à base de cobre se tornavam ineficientes em menos de um ano, biocidas mais eficazes passaram a ser pesquisados. Deste modo surgiram os COEs, decorrentes de um estudo realizado pelo Conselho Internacional de Pesquisas sobre Tintas em meados de 1950, no Instituto de Química Orgânica de Utrecht (Holanda). Como elevada eficiência foi obtida, ocorreu um drástico aumento na utilização destas tintas nas décadas seguintes, alcançando nos anos 90 o consumo mundial de 50.000 toneladas por ano (Brooks, 2009).

O elevado consumo das tintas à base de estanho consequentemente gerou um impacto ambiental, sendo observados diversos efeitos nocivos na reprodução e crescimento de vários organismos marinhos. O impacto ambiental gerado pela utilização destes compostos surgiu no início dos anos de 1980, quando foram observados efeitos deletérios desses compostos sobre organismos “não alvo”. Com isso, foram constatados diversos efeitos nocivos sobre a reprodução e o crescimento

de vários organismos de vida marinha, tanto em animais como em plantas (Alzieu, 2000). Um dos problemas de toxicidade ocorreu em espécies de gastrópodes, onde baixas concentrações de compostos à base de estanho ocasionaram alterações sexuais irreversíveis em fêmeas. Este fenômeno chamado impossex caracteriza-se pela masculinização da espécie, resultando na deficiência reprodutiva podendo levar ao declínio da população e até mesmo na sua extinção. Os problemas de toxicidade do estanho abrangem também outros organismos como bivalves, gastrópodes, crustáceos, algas, bem como peixes e mamíferos de níveis tróficos mais elevados, como golfinhos e toninhas. Igualmente, aves que se alimentam de peixes contaminados são atingidas pela contaminação destes compostos. Sendo assim, os efeitos tóxicos gerados pelo estanho ainda geram preocupações quanto aos riscos do consumo humano de alimentos contaminados, devido à sua bioacumulação na cadeia trófica. Desse modo, ocorreu gradativamente o banimento mundial dos compostos organoestânicos e os compostos de cobre voltaram a ser empregados (Champ, 2000; Godoi, 2003).

Com o banimento do estanho, o cobre voltou a ser usado em grandes quantidades nas tintas anti-incrustantes. A toxicidade do cobre para organismos aquáticos está relacionada a fatores físico-químicos como pH, salinidade, teor de carbono orgânico dissolvido e concentração. Visto que, esse elemento sofre especiação originando diferentes formas químicas em função das características físico-químicas do ambiente, podendo estar na forma livre, ionizada ou ainda formar complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos, diferentes espécies de cobre apresentam biodisponibilidade e, consequentemente, toxicidades diferentes (Annibaldi, 2015; Schiff, 2004; Castro, 2011).

Os efeitos do cobre no ambiente marinho têm gerado preocupações nos últimos anos, devido aos elevados níveis deste metal em áreas de intensa operação naval. Katranitsas e colaboradores (2003) constataram através de um estudo a inibição na atividade enzimática de duas ATPases. As ATPases são enzimas que hidrolisam o ATP (adenosina - 5'-trifosfato) e utilizam a energia liberada nesse processo para realizar algum tipo de trabalho celular. Foram inibidas as ATPases Na^+/K^+ -ATPase e Mg^{2+} -ATPase em camarões *Artemia nauplii* expostos a placas revestidas com tintas à base de cobre. A toxicidade ocorre devido à liberação contínua de íons Cu^+ na água, os quais são oxidados a íons cúpricos (Cu^{2+}), sendo a forma predominante de cobre

no ambiente marinho. Ao entrarem nas células, os íons Cu²⁺ são reduzidos novamente à Cu⁺, que possuem afinidade com grupos sulfidrilas, constituintes das enzimas ATPases. Esta ligação desencadeia uma mudança estrutural, impedindo o transporte iônico e inativando a enzima, por conseguinte causando um desequilíbrio na osmorregulação, que significa a capacidade em manter a pressão osmótica constante, independente do meio externo, dentro de uma determinada faixa de variação.

Batista e colaboradores (2016) realizaram um estudo para avaliar a contaminação ambiental causada pelo uso de TBT em tintas anti-incrustantes. Foram avaliadas três áreas costeiras do Chile central que sofrem influência de atividades marítimas e analisados os níveis de tributilestanho (TBT) em sedimentos de superfície, amostras de tecidos (Valparaiso e Concepcion) e Impossex em gastrópodes (*Acanthina monodon*, *Oliva peruviana* e *Xanthochorus cassidiformis*). Foram encontradas altas concentrações de TBT na baía São Vicente (Concepcion), 122,3 ng g⁻¹ em sedimentos superficiais e 59,7 ng g⁻¹ em tecidos de gastrópodes, enquanto que em Valparaiso a faixa foi de 7,4 a 15,8 ng g⁻¹ na biota. Baixas concentrações de TBT foram detectadas em sedimentos de Coquimbo, < 2 ng g⁻¹ o que pode ser atribuído a um tráfego muito menor de navios/barcos. A incidência de impossex foi detectada em 11 dos 15 sítios amostrais, o que leva a comprovação de que os níveis ambientais indicaram contaminação suficiente para induzir efeitos prejudiciais aos organismos expostos. Com este estudo os autores puderam constatar impacto ambiental ocasionado pelos compostos a base de estanho em zonas costeiras do Chile e atribuíram a contaminação ambiental à falta de regulamentação das tintas anti-incrustantes.

Compostos utilizados em tintas anti-incrustantes foram analisados por Lee e colaboradores (2015) em sedimentos marinhos no litoral coreano e duas baías, Ulsan e Busan, entre eles, doze organoestânicos (mono, di e trissubstituídos análogos de metil, octil, fenil e butilestanho), oito compostos livres de estanho (Irgarol 1051, Sea-Nine 211, thiram, zineb, ziram, clorotalonil, diclofluanide e diuron), produtos de degradação do diuron (DCPMU, DCPU e CPDU) e produto de degradação do diclofluanide (DMSA). Os sedimentos analisados foram altamente contaminados por tintas anti-incrustantes livres de estanho, com clorotalonil e DMSA, bem como por octilestanho. A concentração de TBT diminuiu em relação a estudos anteriores, entretanto, apesar do uso restrito, foi detectado em todas as amostras de sedimentos

analisadas. Os níveis de TBT em alguns pontos de amostragem nas áreas costeiras e para a maioria dos locais das baías Ulsan e Busan, foram superiores aos valores de qualidade ambiental e concentração máxima admissível, estabelecido por diretrizes holandesas para TBT. Na maioria das amostras, as concentrações dos compostos livres de estanho nas baías Ulsan e Busan foram maiores do que em outros países e suficiente para estabelecer um risco para o ecossistema aquático.

2.2 Preparo de amostra para análise de tintas

Técnicas analíticas para determinação de metais já consolidadas, como por exemplo F AAS, comumente requerem amostras introduzidas na forma líquida (Welz, 1999).

Os métodos oficiais para a determinação de elementos em tintas publicados na ASTM (*American Society for Testing Materials*) limitam-se a Cd, Co, Cr, Pb e Ti. ASTM D3335-85a (reaprovada 2009) é um método padrão que refere-se a determinação de baixas concentrações de Pb, Cd e Co em tinta por Espectrometria de Absorção Atômica que abrange teores entre 0,01 a 5 % m/m de Pb, 50 a 150 ppm (mg kg^{-1}) de Cd e 50 a 2000 ppm de Co presentes em uma porção não volátil de tintas líquidas ou contida em películas secas. O procedimento inicialmente se dá com a homogeneização da amostra com posterior pesagem de 2 a 3 g da tinta líquida ou 1 a 2 g da tinta seca em cadinho de porcelana e aquecimento lento em chapa quente até a secura do material. Posteriormente o cadinho é colocado em forno mufla com temperatura de 475 a 500 °C até 2 h. Com a calcinação completa, são adicionados 10 mL de HNO_3 (1:1) e submetido a aquecimento até 2 a 3 mL, após são adicionados mais 10 mL de HNO_3 (1:1) e aquecimento até 5 mL. Por fim, a solução é filtrada, lavada com 2,5 mL de solução quente de acetato de amônio, ajustado o volume a 50 mL com água e analisado por F AAS. A ASTM D3618-05 (reaprovado em 2010) relata um teste para a detecção de Pb em tintas e filmes de tinta secos, o qual possibilita a investigação de teores maiores que 0,5 % de Pb em tinta. A ASTM D3718-85a (reaprovado em 2010) reporta a determinação de Cr em tintas em teores que variam de 0,005 a 1 % m/m presentes em sólidos ou filmes secos a partir de substratos previamente revestidos com tintas. A ASTM D4764-01 (2006) propõe um método para determinação de dióxido de titânio em tinta por espectrometria de fluorescência de

raios X, já que pigmentos deste composto apresentam elevado índice de refração, os quais influenciam de forma significativa a opacidade, cor e durabilidade do revestimento.

Sadiq e colaboradores (1995) realizaram um estudo para a determinação de metais traço em tintas marítimas. Três procedimentos de preparo de amostra foram comparados e os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, V e Zn foram determinados por ICP OES. No primeiro procedimento a decomposição foi realizada por via seca e seguido por uso de água régia e no segundo e terceiro foram por via úmida em sistema aberto, onde foram utilizadas respectivamente as misturas $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ e $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Para os três procedimentos aplicados, as concentrações determinadas de Cd, Co, Mn e Ni foram análogos. Todavia, para Cr e Cu, os melhores resultados obtidos foram quando se utilizou a mistura $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$. A decomposição por via seca proporcionou resultados satisfatórios para Ba e Zn, contudo as concentrações encontradas de Pb e V foram inferiores quando utilizado este procedimento, devido a possíveis perdas durante a calcinação.

Bentlin e colaboradores (2007) desenvolveram um método para a determinação de elementos traço em tintas acrílicas, para serigrafia e tatuagem, utilizando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos (DS-GF AAS). As análises feitas por DS-GF AAS foram realizadas tão somente com a prévia homogeneização da amostra. A exatidão do método foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos por ICP-MS e GF AAS utilizando a mineralização das amostras em copo fechado num forno de micro-ondas. A caracterização da matriz com respeito aos elementos majoritários e minoritários foi determinada por ICP OES. As massas características foram 1,4, 22,5, 7,9, 11,0, 9,6 e 12,5 pg, enquanto que, os limites de detecção foram 0,0004, 0,001, 0,03, 0,22, 0,11 e 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cd, Pb, Cr, Ni, Co e Cu, respectivamente. Os autores ressaltaram que os resultados obtidos indicaram o potencial do método desenvolvido para determinação de elementos traço em pequenas quantidades de amostra, podendo ser utilizado inclusive para investigações forenses. Os autores também relataram que o estudo realizado pode ser uma possibilidade para aplicar a diferentes tipos de tintas.

Bentlin e colaboradores (2009) realizaram um estudo comparativo entre alguns métodos de preparo de amostras de tintas para a determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica. As tintas utilizadas foram tinta para serigrafia, acrílica para

pinturas artísticas em madeira, esmalte para uso imobiliário e tinta para tatuagem. Três métodos foram investigados; (1) decomposição em copo de quartzo com aquecimento em forno micro-ondas, (2) decomposição segundo o método descrito na ASTM D335-85a com a massa de amostra reduzida, o qual consistiu em decomposição em copo aberto com HNO_3 seguido de calcinação e (3) decomposição em copo aberto utilizando $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ e calcinação. Através dos resultados, o método de decomposição em copo fechado com aquecimento em forno micro-ondas foi considerado o mais apropriado, com ressalva para o Ti, para o qual, o melhor resultado obtido foi com a decomposição em cadrinho de Pt com HF e aquecimento convencional.

O trabalho mais recente encontrado envolvendo diferentes tipos de tintas foi realizado por Silva e colaboradores (2016), os quais desenvolveram um procedimento de preparo de amostra por digestão ácida em copo aberto no bloco digestor, fazendo uso de uma pré-digestão com HNO_3 para eliminar solvente, seguido da decomposição com uso da mistura ácida de $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ e posterior determinações de Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti e Zn por ICP OES.

A decomposição por via seca utilizando forno mufla é um método relativamente simples que permite a destruição da matéria orgânica, na presença de ar e elevadas temperaturas (400 a 800 °C). Apesar de possibilitar resultados com boa exatidão, este método pode oferecer inconvenientes como a necessidade de muito tempo para a queima de alguns tipos de amostra e com isso, apresentar alto gasto de energia, dificuldade na dissolução dos materiais após a queima e até mesmo importantes desvantagens como a possibilidade de contaminação e perda de elementos voláteis (Krug, 2010).

Como relatado acima, a decomposição das amostras de tintas em geral podem ser realizadas por via úmida com digestão ácida em sistema aberto utilizando o bloco digestor ou em sistema fechado sob efeitos sinérgicos de temperatura e pressão utilizando, por exemplo, forno de micro-ondas. O sistema aberto apresenta vantagens como simplicidade, baixo custo e a possibilidade do uso de grande quantidade de amostra, entretanto podem ocorrer desvantagens como contaminação, perda da amostra por volatilização e difícil decomposição dependendo da complexidade da matriz. A decomposição em sistema fechado com o uso de micro-ondas pode proporcionar excelentes resultados quanto à mineralização completa da amostra,

contudo também apresenta limitações como permitir pequenas quantidades de amostra, pouca praticidade, necessidade de um profissional treinado para operação e o custo relativamente maior por exigir sistema de segurança adequado com controles de temperatura e pressão, bem como um sistema de escape (Ferreira, 2013; Oreste, 2013).

Uma alternativa às limitações citadas é a utilização de bloco digestor com um sistema de refluxo acoplado, que por se tratar de um sistema semiaberto, não oferece o risco de aumento de pressão e possível explosão. Este sistema utiliza um dedo frio, colocado no tubo digestor que permite a condensação dos ácidos e evita perdas de espécies voláteis e proporciona a utilização de altas temperaturas no bloco digestor. De tal modo, este sistema suprime as desvantagens apresentadas por um sistema aberto convencional e acrescenta as vantagens citadas acima (Oreste, 2013).

Processos analíticos que visem a minimização das etapas de preparo de amostras vêm crescendo na química analítica e com isso, a análise de suspensões tem sido apontada como uma alternativa aos métodos de decomposição de amostras.

Análises feitas por amostragem em suspensão requerem uma pequena quantidade de amostra sólida, a qual é moída e dispersa em um solvente apropriado, constituindo uma suspensão sólido-líquida. Diversos problemas associados à amostragem direta dos sólidos podem ser evitados e/ou minimizados ao se utilizar amostragem em suspensão, são eles: geração de absorção de fundo originado pela absorção molecular e espalhamento de radiação por partículas da matriz, calibração com padrões sólidos de difícil obtenção e dificuldade de conseguir representatividade da amostra (Magalhães, 1998; Miller, 1994, Alves, 2001).

Dentre outras vantagens para as análises de suspensões estão: diminuição do tempo de preparo de amostras, menor possibilidade de perdas pela formação de resíduos insolúveis ou por volatilização do analito e menor possibilidade de contaminação. Uma das dificuldades desta técnica é o pequeno tamanho de partícula necessário, o que pode influenciar a estabilização, sedimentação e eficiência de atomização que, por conseguinte influenciará na precisão e exatidão das análises (Magalhães, 1998; Miller, 1994, Alves, 2001).

2.3 Técnicas analíticas para determinação de metais em tintas

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) foi a primeira técnica baseada na absorção de luz por átomos e por apresentar relativa simplicidade e baixo custo, também é uma das técnicas mais utilizadas para determinação de metais nos laboratórios de análises de rotina. Possui características importantes como seletividade, precisão, robustez e simplicidade operacional, além do mais apresenta baixo custo de aquisição e manutenção relativas. É uma técnica monoelementar que utiliza a chama como fonte de atomização dos elementos presentes na amostra, a qual é introduzida como solução na forma de um aerossol. A chama de ar/acetileno ou N₂O/acetileno evapora o solvente convertendo a solução em átomos gasosos no estado fundamental, os quais são excitados após absorver radiação específica provenientes de uma fonte, resultando assim num espectro de absorção de linhas. A fonte de radiação é uma lâmpada constituída do mesmo elemento a ser analisado, sendo a raia de emissão selecionada e separada das demais radiações. Então a radiação é transformada em sinal elétrico e posteriormente convertida para um sinal analítico (Welz, 1999; Skoog, 2002).

As técnicas de Espectroscopia de Emissão Atômica (AES) possuem a vantagem de não exigirem lâmpadas específicas do elemento a ser analisado quando comparadas à técnicas de absorção atômica. Estas técnicas consistem basicamente na emissão de luz em um comprimento de onda característico gerada por um átomo excitado enquanto retorna ao seu estado fundamental (Holler, 2009).

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) possibilita a identificação e quantificação de praticamente todos os metais, com as vantagens de ser multielementar e apresentar baixo custo de operação ao utilizar um gerador de nitrogênio, a partir da extração deste gás do ar comprimido. O plasma de nitrogênio é utilizado para dissolvatar, atomizar e excitar os átomos presentes na amostra (Nelson, 2015; Zhao, 2015).

Apesar das vantagens descritas pela técnica MIP OES, ainda assim a amostra a ser analisada requer um tratamento para a conversão na forma de solução e técnicas que não exijam tal etapa podem representar a diminuição do número de etapas de análise e consequentemente uma redução de fonte de erros.

A Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) é uma técnica promissora para análise multielementar, ainda em fase de consolidação, que se destaca em relação à outras técnicas de emissão atômica devido à vantagens como: mínimo ou nenhum pré-tratamento da amostra, caráter não destrutivo (requer pequenas quantidades de amostra) e a possibilidade de ser portátil e miniaturizado. Em função disto, a técnica possui ampla aplicação em amostras sólidas, líquidas e gasosas, em diversas áreas de interesse, como por exemplo, forense, ambiental, biológica, geológica, arqueológica, indústrias de metalurgia, entre outras. Todavia, a técnica LIBS quando comparada a técnicas convencionais apresenta desvantagens como altos limites de detecção e relativa baixa precisão de até 20% (Evans, 2011; Pasquini, 2007; Song, 1997).

A técnica de LIBS utiliza o laser para ablação e excitação de átomos, íons e moléculas presentes na amostra. A energia proveniente do laser é suficiente para vaporizar uma pequena quantidade de amostra, gerando um plasma de elevada temperatura. A análise espectral é baseada na emissão de radiação decorrida do plasma gerado, dependendo da emissão dos elementos presentes na amostra. O diagrama esquemático do instrumento de LIBS está demonstrado na Figura 1 abaixo (Pontes, 2009).

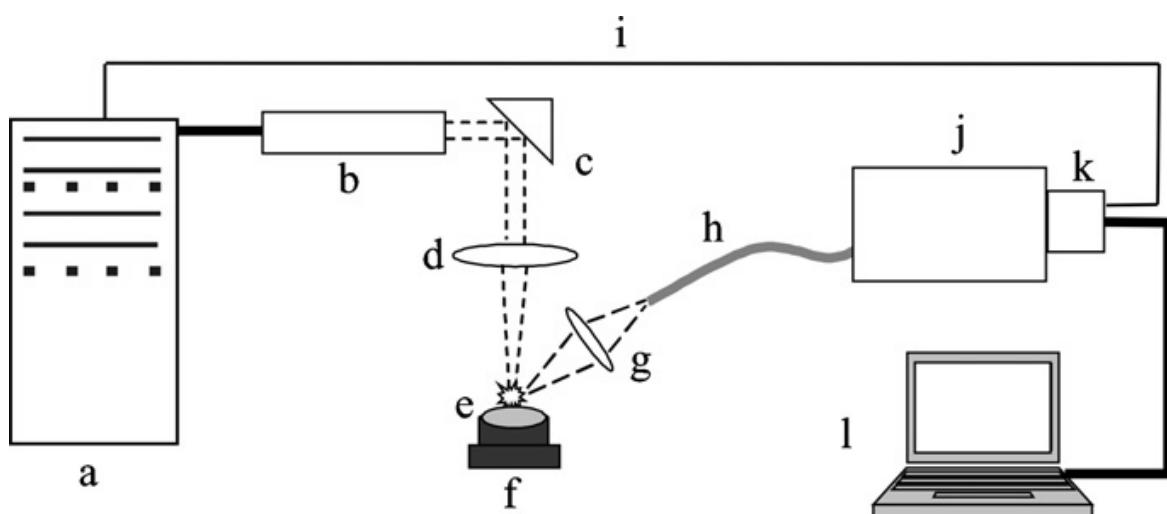


Figura 1 – Diagrama esquemático do instrumento de LIBS. (a) fonte de laser (b) laser Nd:YAG (c) espelho (d) lente de focalização (e) amostra (f) suporte para amostra (g) lente coletora (h) fibra óptica (j) detector (j) policromador echelle (k) detector ICCD – detector de carga acoplada intensificada (l) computador. Adaptado de Pontes e colaboradores (2009).

Ünal e colaboradores (2010) desenvolveram um sistema de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma induzido por Laser com Geração de Hidretos em sistema de fluxo contínuo (HG-LIBS) para determinação de estanho em ambientes aquáticos. Otimização do sinal de LIBS em relação ao fluxo de gás carreador, concentrações do analito, HCl e agente redutor (NaBH_4) foi realizada utilizando a linha de emissão espectral Sn (I) 284 nm sob pressão atmosférica. A eficiência do sistema de geração de hidretos foi testada para hidreto de estanho e estanato por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e foi verificado que mais de 99 % do analito foi liberado para a fase gasosa. O limite de detecção de Sn foi 0,3 mg/L em amostras de água, o que corresponde a um aumento de sensibilidade comparado a métodos que empregam técnicas comuns de introdução da amostra líquida para análise por LIBS. Recuperações acima de 90 % foram obtidas através de testes de adição e recuperação para amostras de água potável, de rio e de torneira. Os resultados demonstraram potencial do sistema HG-LIBS desenvolvido para monitoramento de Sn em ambientes aquáticos.

3. Materiais e Métodos

3.1 Instrumentação

3.1.1 Equipamento de F AAS

Um espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 200 da Perkin Elmer (Waltham, MA, USA), equipado com corretor de fundo que utiliza a lâmpada de arco de deutério e lâmpadas de cátodo oco (Perkin Elmer, Singapura) para Cu, Fe e Zn, foram utilizados como fonte de radiação e a chama empregada foi de ar/acetileno, sendo que as vazões utilizadas de ar foi de 10 L min^{-1} e de $2,5\text{ L min}^{-1}$ para o acetileno. Os comprimentos de onda de 324,75; 213,86 e 248,33 nm foram utilizados para Cu, Zn e Fe, respectivamente.

3.1.2 Equipamento de MIP OES

As análises realizadas nas determinações multielementares foram conduzidas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), modelo Agilent 4200 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália). O equipamento possui um gerador de nitrogênio (4107 Nitrogen Generator – Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) que utiliza ar atmosférico para extrair o nitrogênio a ser utilizado. Uma solução de calibração em meio ácido foi utilizada para alinhamento da tocha e seleção de melhor linha espectral, sendo que a otimização foi realizada de forma automática pelo programa do equipamento com o MP Expert Software (versão 1.5.0, Agilent, Technologies, Melbourne, Austrália). Os parâmetros instrumentais utilizados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições operacionais utilizadas no MIP OES

Analito	λ (nm)	Posição de observação	Fluxo do nebulizador (L min⁻¹)
Cu	324,754	0	0,6
Fe	371,993	0	0,75
Zn	213,857	0	0,55
Mg	285,213	10	0,7
Al	396,152	-10	1
Ba	455,403	10	0,65
Pb	405,781	-120	0,7
Li	670,784	0	1
Mn	403,076	0	0,85
Sn	317,505	0	0,8

3.1.3 Equipamento de LIBS

As análises por LIBS foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, no laboratório GIA – Grupo de Instrumentação e Automação em Química analítica.

Preliminarmente, foi realizada uma análise de *screening* por LIBS das 3 amostras. O sistema LIBS utilizado, montado em laboratório, está apresentado na Figura 2, é composto de um laser Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm (Quantel, Brio) com frequência de 20 Hz, 5,5 ns de duração do pulso e energia máxima de 90 mJ/pulso com irradiância de $1,3 \times 10^{12}$ W cm⁻² sobre a superfície da amostra. Para a análise, lâminas de microscopia foram pintadas, em triplicata e sobre cada uma foram incididos 20 pulsos de laser em 20 locações diferentes. A radiação era transportada através de uma fibra óptica com faixa espectral de 160 a 1200 nm até um policromador *echelle* e em seguida a um detector ICCD (1024 x 1024 pixels) resfriado a -10 °C.

Para a análise quantitativa, as medidas por LIBS foram mecanizadas devido ao software do detector possuir uma função para aquisição dos dados capaz de aumentar a intensidade do sinal gerado pela radiação. Esta função, *integrate on chip*, foi aliada a uma plataforma rotatória, onde o porta-amostra era fixado. Este sistema permitiu um ganho significativo do sinal analítico através da amostragem de vários pontos na amostra em um pequeno intervalo de tempo, com uma boa reprodutibilidade. O tempo de exposição foi de 0,3 segundos, de *delay* e integração de 1 μ s e o ganho do intensificador 100. As amostras de tintas anti-incrustantes foram analisadas em triplicata, onde cada uma era submetida a 5 pulsos de laser que geravam um espectro, aplicados em 5 localizações diferentes da amostra.



Figura 2 – Foto do Espectrômetro de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser

3.2 Reagentes e amostras

Os reagentes utilizados em todos os experimentos foram de grau analítico. Água desionizada foi obtida através de um sistema Direct-Q 3 de purificação (Millipore Corporation, Bedford, USA) com resistividade de 18,3 M Ω cm. Materiais de vidro e os

tubos do bloco digestor foram lavados primeiramente com água de torneira, seguidos de imersão em uma solução 10 % (v/v) de HNO_3 por pelo menos 48 h, sendo posteriormente lavados com água desionizada e secos em capela. Ácido nítrico 65% m/m (Synth, Brasil) foi bidestilado abaixo do seu respectivo ponto de ebulição em um destilador de quartzo MA-075 (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil). Para a calibração, foi preparada solução padrão aquosa de Cu, Fe e Zn, por diluição da solução padrão estoque contendo 1000 mg L⁻¹ (Fluka, Buchs, Alemanha) com água desionizada. Para a análise por LIBS, foi utilizado xileno (Synth, Brasil) para o preparo das suspensões, através de sucessivas diluições das amostras para posterior construção das curvas de calibração. Para o preparo das suspensões para introdução das amostras no F AAS foi utilizado surfactante Triton X-100 (Sigma-Aldrich).

Foram adquiridas três amostras de tinta anti-incrustante de marcas diferentes, denominadas neste trabalho por A, B e C com dois lotes distintos de cada uma das amostras, A', B' e C'. As tintas, todas de cor vermelha, foram adquiridas no comércio local do município de Pelotas no RS em meados de 2012. Cabe salientar a dificuldade de encontrar um número maior de amostras, bem como, lotes diferentes, os quais foram adquiridos um ano depois (2013), com a justificativa de que, por possuírem um limitado prazo de validade, entre 18 e 24 meses, o comércio disponibiliza novos lotes de acordo com a demanda de mercado.

Uma tinta imobiliária, X, a base de solvente e de cor gelo, foi utilizada para testar se o método proposto por LIBS poderia ser aplicado a outro tipo de tinta.

3.3 Métodos de Preparo de Amostra

3.3.1 Amostragem por suspensão

Para o método de amostragem por suspensão, foram estudadas três massas de amostras, 10, 25 e 50 mg das tintas secas e moídas com granulometria < 25 μm . Para isso, as placas de vidro foram pintadas e depois de secas, raspadas, trituradas em gral e pistilo e logo depois peneiradas para obter a granulometria desejada. Foram otimizados volumes de HNO_3 bidestilado com variações de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,5 e 5,0 % (v/v). Para este teste foram pesados aproximadamente 25 mg de amostra, adicionados os volumes de ácido, 5 mL de Triton X-100 em concentração otimizada e

avolumados com água desionizada a 50 mL. As suspensões foram avaliadas com e sem a etapa de sonicação em banho ultrassônico, sendo que, com banho entre 30 min a 2 h. Concentrações de Triton X-100 também foram otimizados com 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,35 e 0,5 % (v/v). Após a otimização, as soluções eram agitadas em vórtex em uma velocidade de 16 RPM por 1 min antes de serem introduzidas no FAAS.

3.3.2 Decomposição por via úmida em sistema semiaberto

Para a mineralização das amostras de tintas anti-incrustantes a serem análises por FAAS e MIP OES, foi utilizado um sistema semiaberto no bloco digestor da Marconi, modelo MA 4025, onde cada tubo reacional foi equipado com um dedo frio para promover o sistema de refluxo com refrigeração por água a 15 °C proveniente de banho termostatizado da Quimis, modelo Q214M. O sistema de refluxo foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa e está ilustrado na Figura 3.

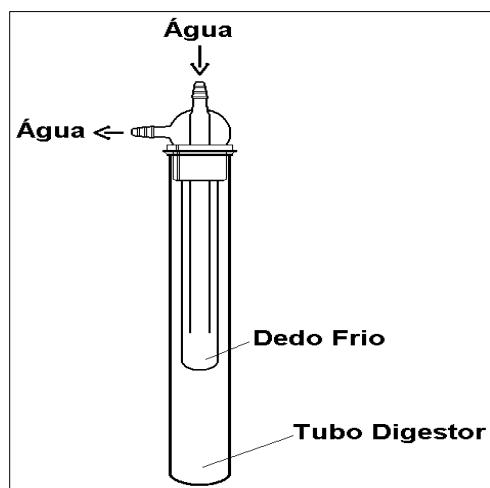


Figura 3 – Desenho esquemático do tubo digestor com sistema de refluxo. Adaptado de Oreste e colaboradores (2013)

A Figura 4 apresenta a imagem do bloco digestor com o sistema de refluxo em funcionamento, onde é possível visualizar o processo de decomposição das amostras de tintas em meio de ácido HNO₃ e a liberação dos gases do tipo CO_x e NO_x.



Figura 4 – Foto durante um processo de decomposição das amostras de tintas anti-incrustantes no bloco digestor com os tubos equipados com sistema de refluxo.

As amostras de tintas foram preparadas pesando-se aproximadamente 50 mg diretamente nos tubos do bloco digestor, seguido da adição de 5 mL de ácido nítrico concentrado (65% v/v) e levadas ao aquecimento no bloco digestor após o encaixe do sistema de dedo frio com recirculação de água nos tubos digestores. A temperatura do bloco iniciou em 50 °C e foi aumentada gradativamente até alcançar a temperatura de 220 °C, o qual permaneceu constante por 3h. Ao final do processo de decomposição, as amostras ficaram em repouso até temperatura ambiente, logo foram transferidas para tubos de polipropileno e avolumadas com água desionizada a 50 mL.

3.3.3 Decomposição por via seca – Calcinação

O procedimento utilizado foi baseado na ASTM D335-85a, com algumas adaptações, segundo Bentlin e colaboradores (2009). A amostra foi pesada em becker, aproximadamente 200 mg com posterior adição de 5 mL de HNO_3 50 % (v/v) e levada a uma chapa de aquecimento até a secura, sem ferver. A seguir, o becker foi colocado em uma mufla à temperatura ambiente. Posteriormente, a temperatura da mufla foi aumentada de 50 °C até 500 °C ficando com esta temperatura por 2 h. O material calcinado foi solubilizado com 10 mL de HNO_3 50 % (v/v), sob aquecimento a 80 °C em chapa de aquecimento até 5 mL de volume final. A solução obtida foi transferida para frasco de polipropileno e avolumado a 50 mL com água desionizada antes das análises por F AAS e MIP OES.

3.3.4 Preparo da amostra para análise por LIBS

As amostras foram previamente homogeneizadas de forma manual com auxílio de bastão de vidro durante 60s, posteriormente pesadas aproximadamente 1 g de cada amostra em frascos de vidro e adicionados 50 mL de xileno. A partir daí, foram obtidas suspensões, as quais foram fixadas como estoque e diluídas subsequentemente, utilizando banho ultrassônico para homogeneização, por cerca de 60 s para cada diluição. Peças de teflon em formato circular foram confeccionadas contendo 50 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade para que as suspensões fossem depositadas, as quais foram otimizadas e o volume de amostra depositada foi fixado em 500 μ L. As suspensões depositadas ficavam durante a noite a temperatura ambiente para evaporação do solvente e posterior análise por LIBS. Diluições sucessivas foram utilizadas e com os espectros gerados foram construídas curvas de calibração e definidas faixas lineares para os elementos em estudo.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise de *screening* das tintas anti-incrustantes por LIBS

Inicialmente, a técnica de LIBS foi utilizada para realizar uma análise exploratória e identificar os metais majoritários presentes nas tintas anti-incrustantes A, B e C. Por meio da análise das placas de microscopia pintadas com as tintas anti-incrustantes, foram obtidos os espectros de emissão das diferentes amostras de tintas estudadas. Com base nos comprimentos de onda de emissão observados dos elementos químicos, três elementos majoritários foram detectados, sendo o Fe, Cu e Zn. Os elementos majoritários foram identificados através de suas linhas de emissão obtidos no banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology). As linhas de emissão analisadas foram Fe II (275,6 nm), Cu I (324,7 nm) e Zn I (472,2 nm) para as três amostras analisadas e Ca II (396,84 nm) para o suporte de vidro. Na Figura 5 são apresentados os espectros obtidos por LIBS das amostras de tintas A, B e C e da lâmina de vidro, que foi utilizada como suporte para deposição da amostra.

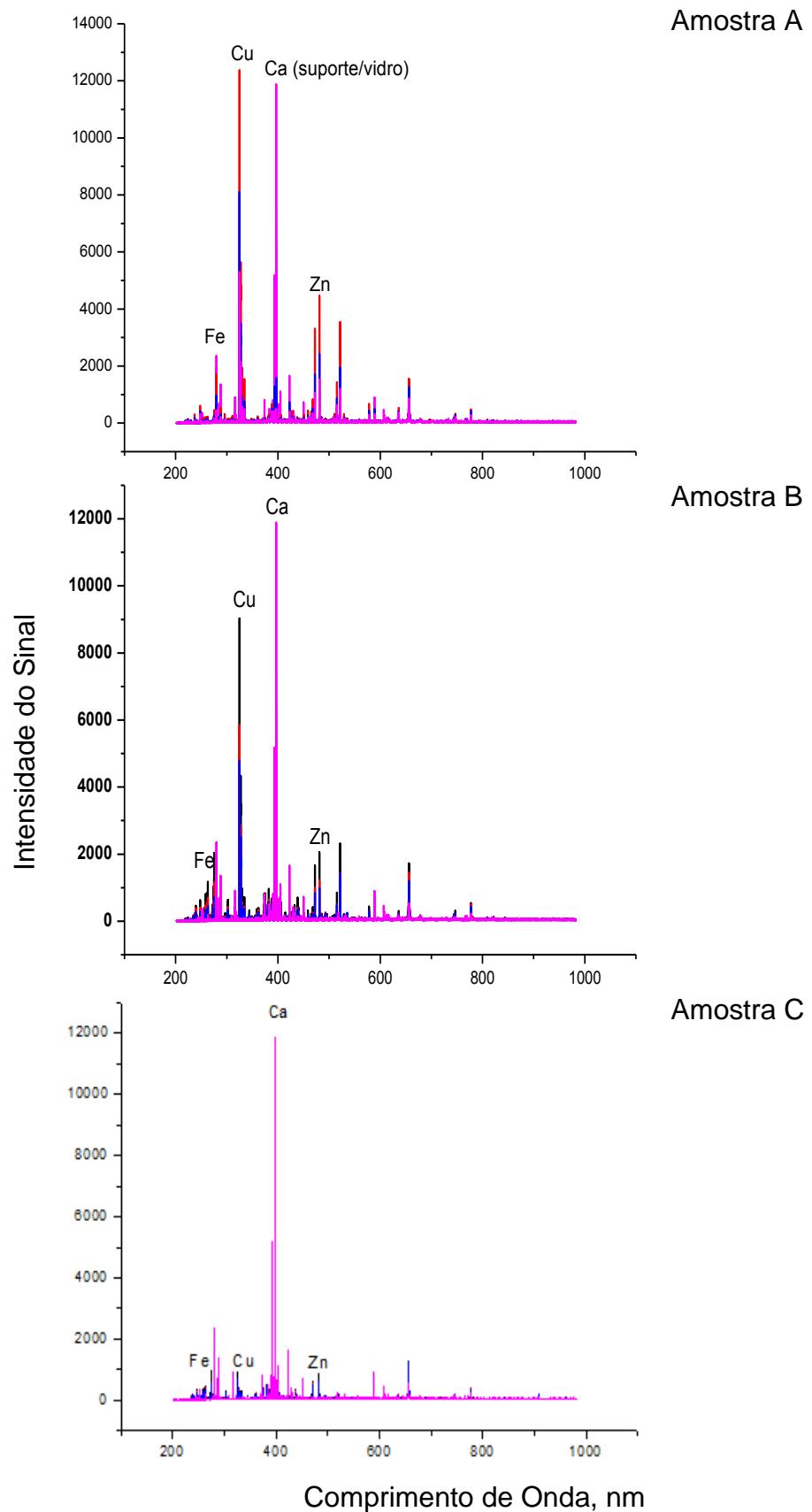


Figura 5 – Espectros de emissões obtidos para as diferentes amostras de tintas anti-incrustantes estudadas por LIBS.

Com a definição dos elementos majoritários encontrados na análise qualitativa feita por LIBS, partiu-se para a quantificação dos elementos encontrados, sendo que as otimizações da metodologia proposta foi realizada somente com uma das amostras comercial.

4.2 Determinação de Fe, Cu e Zn por FAAS com suspensão da amostra

Na análise das suspensões, o tamanho das partículas das amostras exerce uma grande influência nos resultados analíticos, interferindo na estabilização, deposição e eficiência de atomização. De acordo com a literatura, o uso de partículas menores que 25 μm geram os melhores resultados, visto que, o emprego de pequenos tamanhos de partículas possibilita uma eficiência de transporte, eliminando ou diminuindo os erros durante a amostragem (Magalhães, 1998; Miler, 1994). Com isso, a granulometria utilizada em nossos estudos foi sempre inferior a 25 μm . Outro parâmetro crucial a ser avaliado é a homogeneidade da suspensão, a qual pode ser obtida utilizando agentes estabilizantes, os quais se fazem necessários em função da taxa de sedimentação do material suspenso, afetando significativamente a precisão. Dentre os diversos agentes estabilizantes descritos na literatura, encontra-se o Triton X-100, o qual foi utilizado para este estudo, pois é um detergente não iônico, de baixo custo e com elevado grau de pureza. A figura 6 apresenta o efeito da concentração do Triton X-100 nos sinais de absorvância para o Cu, Fe e Zn nas suspensões das amostras de tintas anti-incrustantes. Através dos gráficos, pode-se verificar um aumento no sinal analítico quando 0,35 % v/v de Triton X-100 é utilizado para o Zn, enquanto que para o Cu houve um aumento do sinal quando utilizado o Triton, porém com uma variação quase insignificante em relação às diferentes concentrações do agente estabilizante. Para Fe, o sinal analítico foi constante, ou seja, não houve diferença quando foi utilizado o agente estabilizante. Com base nestas observações e na busca de um procedimento em comum para os 3 analitos, foi adotada a concentração de 0,35 % v/v de Triton X-100 para os experimentos posteriores com o preparo de suspensões das amostras de tintas anti-incrustantes.

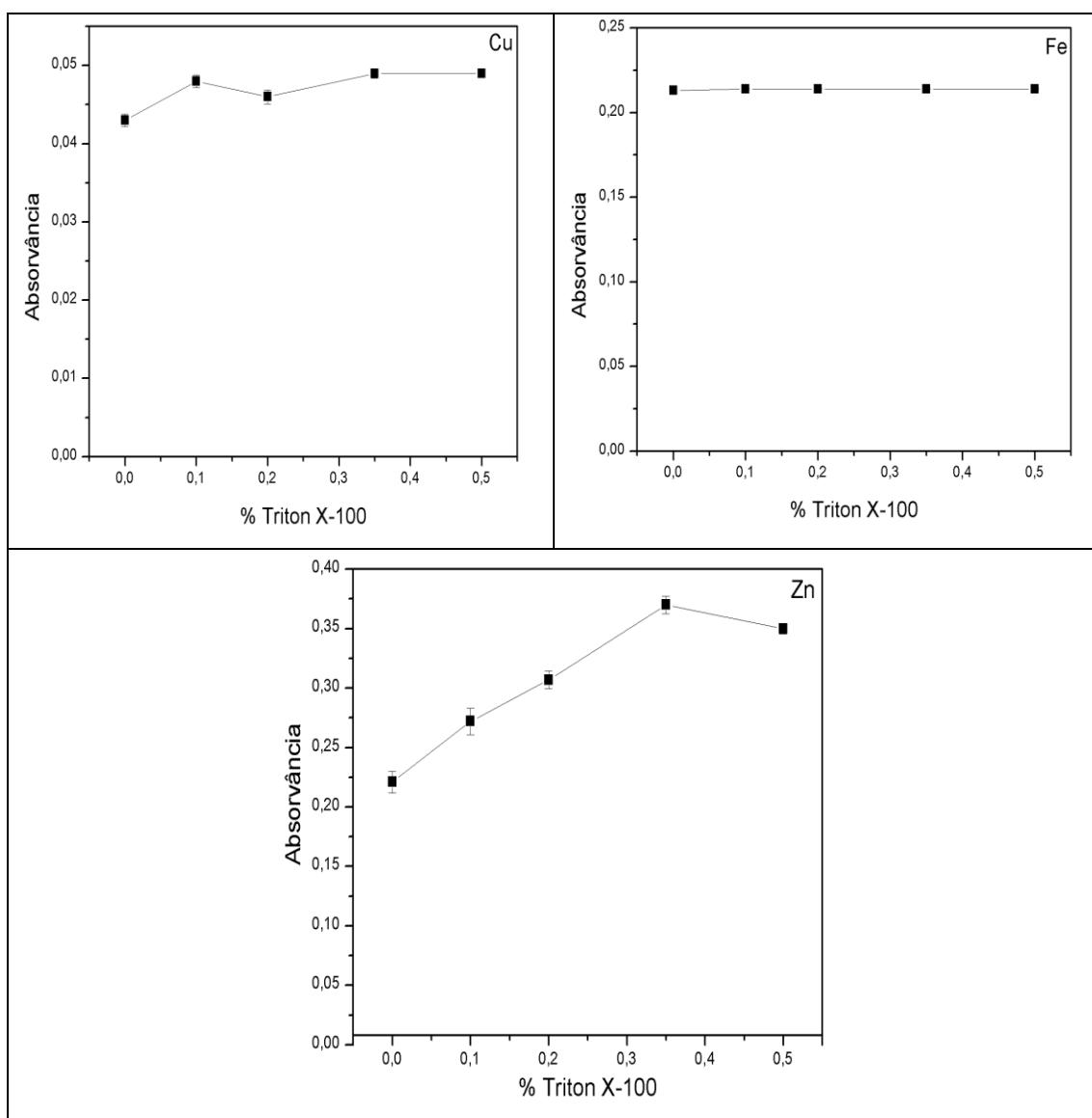


Figura 6 – Efeito da concentração de Triton X-100 nos sinais de absorvância de Cu, Fe e Zn por F AAS para as suspensões das amostras de tintas anti-incrustantes.

A utilização de soluções ácidas no preparo de suspensões é reportada na literatura, com o objetivo de extrair e estabilizar os analitos no meio líquido e também para igualar o meio as soluções de calibração, no intuito de eliminar ou diminuir possíveis interferências. Os ácidos comumente utilizados são o ácido nítrico e o ácido clorídrico nas determinações por F AAS, pelo fato de não provocarem interferências para grande maioria dos elementos. Desta forma, testes foram realizados para o preparo das suspensões com a adição de HNO_3 nas concentrações de 0,5 a 5,0 % v/v, o que originou formação de aglomerados após a adição do ácido. Estas soluções

foram submetidas a banho ultrassônico e observou-se a permanência destes grumos. Portanto, optou-se por trabalhar sem a adição de ácido no preparo das suspensões. As curvas de calibração foram preparadas com Triton X-100 a 0,35 % v/v em meio aquoso e com os padrões em uma faixa linear de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ para Fe e Cu e de 0,5 a 4,0 mg L⁻¹ para Zn. Os parâmetros de mérito obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de mérito para as curvas de calibração para Fe, Cu e Zn preparadas com Triton X-100 0,35 % v/v em meio aquoso obtido por F AAS.

Analito	a (L mg ⁻¹)	R	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Fe	0,03955	0,9993	0,0303	0,10
Cu	0,06386	0,9996	0,0047	0,016
Zn	0,21343	0,9994	0,0042	0,014

Os resultados mostrados na Tabela 2 apresentaram boas linearidades nas faixas de trabalho avaliadas, visto que, todos os coeficientes de correlação linear (R) foram superiores a 0,999. Os valores de a indicam os coeficientes angulares das curvas de calibração e quanto maior o valor, maior a sensibilidade do método, ao que se pode constatar que o método analítico é mais sensível para a determinação de Zn. Os limites de quantificação (LQ) foram baixos e adequados para a determinação de Fe, Cu e Zn em amostras de tintas anti-incrustantes.

Para avaliar o efeito de matriz, foram preparadas curvas na presença da amostra A (*matrix matching*) e em meio aquoso e o resultado deste estudo está apresentado na figura 7.

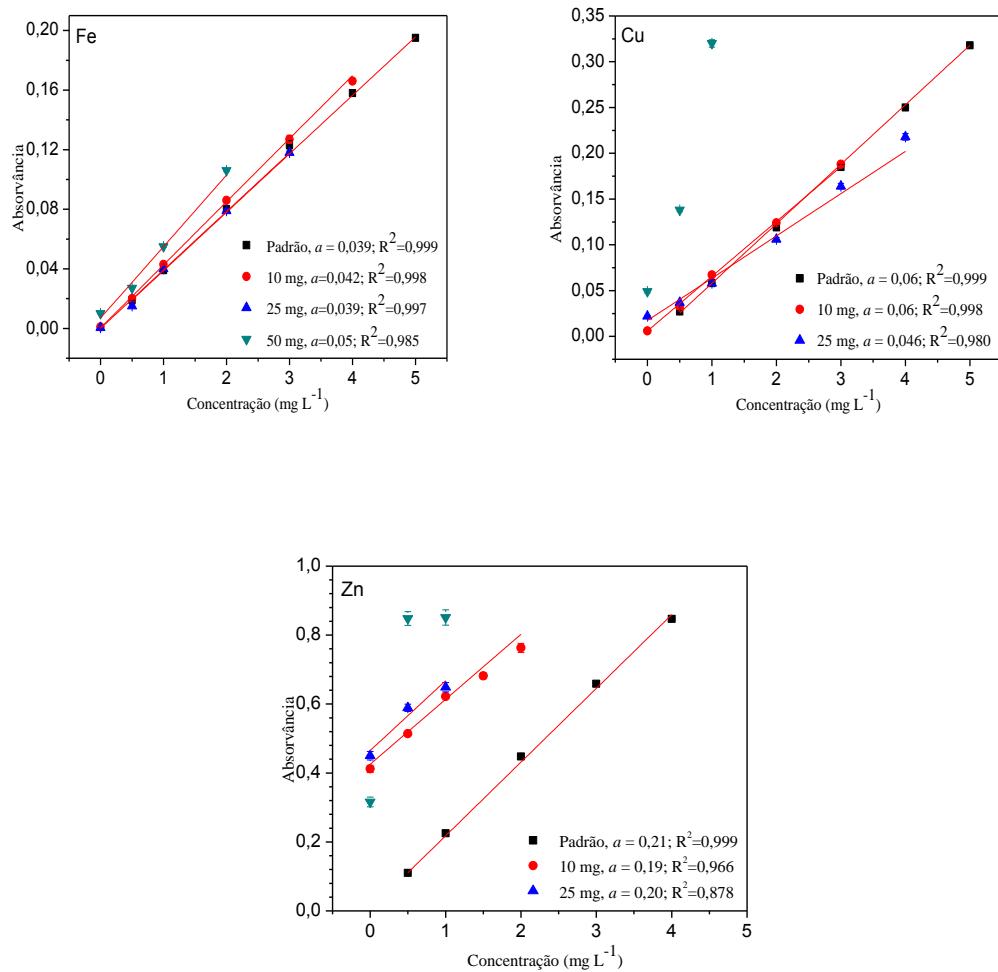


Figura 7 – Avaliação do efeito de matriz de tinta anti-incrustante nas curvas de calibração de Cu, Fe e Zn por F AAS após amostragem por suspensão.

Os valores de Efeito Matriz (E.M.) foram calculados a partir da comparação das curvas analíticas preparadas na matriz e no solvente através da fórmula (Economou, 2009):

$$E.M. = \left(\frac{a_m - a_s}{a_s} \right) \times 100$$

onde a_m é a inclinação na matriz e a_s , no solvente.

Para Fe, quando utilizada a massa de amostra de 10 mg, o valor calculado de E.M. foi 7,69 %, considerado um baixo efeito matriz, com enriquecimento do sinal analítico e um bom coeficiente de determinação (R^2) de 0,998. Quando utilizada a massa de 25 mg, o efeito matriz foi nulo e o R^2 foi 0,997, ao aumentar a massa de amostra para 50 mg, o E.M. foi médio com valor calculado de 28,21 %, além disso o R^2 obtido de 0,985 não apresenta um bom ajuste da curva analítica. Para Cu, quando

se utilizou 10 mg, não houve efeito de matriz e o R^2 foi 0,998, com o aumento da massa de amostra para 25 mg, houve uma supressão do sinal analítico e o E.M. foi médio de -23,33 % com um R^2 de 0,980. Com a massa de 50 mg não foi calculado o E.M. pois não foi possível construir uma curva analítica devido a dispersão dos dados obtidos. Para Zn, os valores calculados para E.M. foram de -9,5 % e -4,76 % quando utilizadas as massas de 10 e 25 mg, respectivamente, considerado como baixo efeito de matriz, já os valores de R^2 foram 0,966 e 0,878, ou seja, a qualidade de ajuste da reta de regressão da amostra não apresentou valores confiáveis. O efeito de matriz observado pode ser explicado devido à complexidade das amostras de tinta e possivelmente pela presença de compostos orgânicos na amostra que tornavam a chama mais redutora e com isso ocorria uma baixa eficiência de atomização dos elementos presentes na amostra.

Os resultados obtidos para os estudos de adição e recuperação são apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5, para os 3 elementos investigados, em diferentes massas de amostras de tintas utilizadas para o preparo das suspensões.

Para Cu, as melhores recuperações foram obtidas quando foi utilizado a massa de 10 mg com uma variação de 80 a 95 %, quando a massa de amostra foi de 25 mg, três das recuperações ficaram abaixo do limite aceitável e para a massa de 50 mg, dois valores ficaram muito altos, estando acima do recomendável e além disso para uma das adições, não foi possível calcular a recuperação, pois o valor excedia o último ponto da curva de calibração.

Os valores calculados para Fe ficaram praticamente todos dentro do intervalo aceitável que é de 80 a 120 %, exceto para a primeira adição quando foi utilizada a massa de 25 mg. Assim, de uma forma geral, os resultados foram satisfatórios.

As recuperações obtidas para as adições padrão de Zn foram satisfatórias, ficando em uma faixa de 82 a 99 % quando utilizada massa de amostra de 10 mg. Quando a massa foi aumentada para 25 mg as recuperações foram superiores, sendo que um dos valores foi de 150, 20 % e a adição de 2,0 mg L⁻¹ não foi possível quantificar. Para os valores relacionados a 50 mg as recuperações foram mais elevadas ainda, estando de acordo com os gráficos apresentados e os valores de inclinação, mostrando que quanto maior a massa de amostra utilizada, maior a influência da matriz da amostra e assim, maior o efeito de matriz.

Através do estudo de adição e recuperação, assim como já observado o efeito da matriz nas curvas de calibração, o aumento da massa de amostras no preparo das suspensões propicia a presença de interferência provocada pela matriz da amostra, assim quando se utiliza uma massa de apenas 10 mg, o efeito de matriz é minimizado, propiciando resultados satisfatórios para as determinações de Cu, Fe e Zn. Sendo assim, a concentrações encontradas dos analitos para amostra de tinta anti-incrustante A foi de 0,8 mg g⁻¹ para Cu, 0,1 mg g⁻¹ para Fe e 9,5 mg g⁻¹ para Zn.

Tabela 3 – Resultados do estudo de adição e recuperação para o Cu nas suspensões preparadas com diferentes massas da amostra de tinta anti-incrustante obtidos por F AAS.

Adições, mg L ⁻¹	Massa (mg)					
	10		25		50	
	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %
0	0,172 ± 0,002 (1,4)	-	0,527 ± 0,017 (3,2)	-	0,869 ± 0,027 (3,1)	-
0,5	0,572 ± 0,010 (1,7)	80	0,806 ± 0,019 (2,4)	56	2,297 ± 0,031 (1,3)	280
1,0	1,119 ± 0,014 (1,2)	95	1,183 ± 0,022 (1,9)	66	5,199 ± 0,065 (1,3)	433
2,0	2,017 ± 0,018 (0,9)	92	2,055 ± 0,036 (1,7)	76	*n.q.	-
3,0	3,018 ± 0,019 (0,6)	95	3,110 ± 0,057 (1,8)	86	*n.q.	-

*Não foi possível quantificar, pois a concentração na amostra com a adição do padrão foi maior do que o maior valor da curva de calibração, não seguindo a Lei de Lambert-Beer.

Tabela 4 – Resultados do estudo de adição e recuperação para o Fe nas suspensões preparadas com diferentes massas da amostra de tinta anti-incrustante obtidos por F AAS.

Adições, mg L ⁻¹	Massa (mg)					
	10		25		50	
	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %
0	0,023 ± 0,002 (9,0)	-	0,156 ± 0,007 (4,6)	-	0,257 ± 0,009 (3,5)	-
0,5	0,498 ± 0,009 (1,8)	95	0,430 ± 0,024 (5,5)	55	0,658 ± 0,010 (1,4)	80
1,0	1,095 ± 0,010 (1,0)	107	1,133 ± 0,019 (1,6)	98	1,349 ± 0,010 (0,7)	109
2,0	2,163 ± 0,011 (0,5)	107	2,273 ± 0,033 (1,4)	106	2,615 ± 0,016 (0,6)	118
3,0	3,214 ± 0,069 (2,1)	106	3,392 ± 0,026 (0,8)	108	-	-

Tabela 5 – Resultados do estudo de adição e recuperação para o Zn nas suspensões preparadas com diferentes massas da amostra de tinta anti-incrustante obtidos por FAAS.

Adições, mg L ⁻¹	Massa (mg)					
	10		25		50	
	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %	Concentração X ± SD, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperações, %
0	1,892 ± 0,048 (2,5)	-	2,434 ± 0,067 (2,8)	-	1,513 ± 0,067 (4,4)	-
0,5	2,369 ± 0,015 (0,6)	95	3,185 ± 0,057 (1,8)	150	4,061 ± 0,096 (2,4)	509
1,0	2,878 ± 0,012 (0,4)	99	3,510 ± 0,074 (2,1)	108	4,078 ± 0,106 (2,6)	256
1,5	3,156 ± 0,040 (1,3)	84	*n.q.	-	*n.q.	-
2,0	3,538 ± 0,061 (1,7)	82	*n.q.	-	*n.q.	-

*Não foi possível quantificar, pois a concentração na amostra com a adição do padrão foi maior do que o maior valor da curva de calibração, não seguindo a Lei de Lambert-Beer.

4.3 Determinação de Fe, Cu e Zn por F AAS após decomposição ácida

Além do método de preparo das amostras por suspensão, foi proposto um método de decomposição ácida, uma vez que nem todas as técnicas permitem a análise por suspensão, sendo assim necessária a mineralização e consequentemente a minimização de interferências provocadas pela matriz.

Um método de decomposição em bloco digestor com sistema de refluxo foi otimizado e aplicado para quantificar as espécies encontradas nas tintas, Fe, Cu e Zn e assim, comparar os valores obtidos com os resultados do método de suspensão. Inicialmente foi realizado um estudo variando o tempo e temperatura para definir a melhor condição de decomposição. A otimização foi feita com 100 mg de tinta da amostra A e o aquecimento inicial do bloco foi de 50 °C e a temperatura foi aumentada lentamente até 120 °C, durante 2 horas e meia. As soluções ficaram com sólidos suspensos, então no outro dia foram colocados no bloco novamente e a temperatura do bloco foi aumentada gradualmente até 220 °C e mantidos por 4 horas, apresentados na Figura 8.

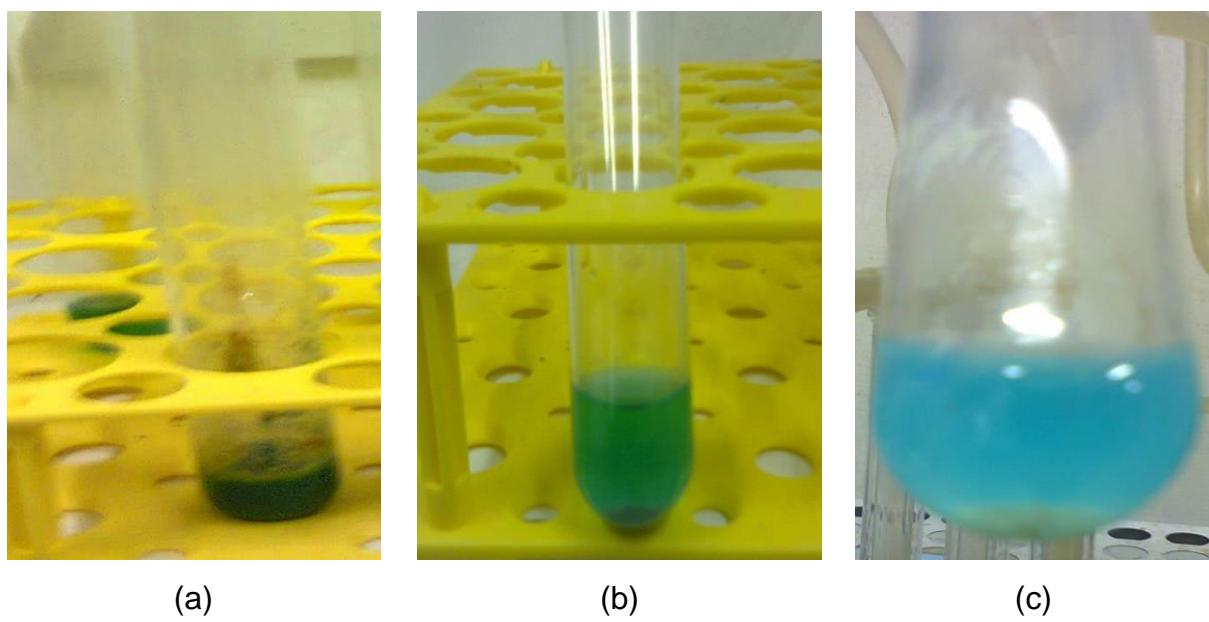


Figura 8 – (a) solução com 2,5 h a 120 °C, (b) solução submetida a mais 2 h a 220 °C e (c) solução submetida a mais 2 h a 220 °C

A Figura 8 (a) refere-se à amostra submetida a uma temperatura no bloco digestor de 120 °C com um tempo de 2,5 h, como se pode visualizar, não ocorreu a

completa decomposição. A mesma solução foi submetida a um aumento na temperatura do bloco e à medida que esta temperatura era aumentada, aumentava a turbulência reacional no frasco e assim o número de refluxos e com isso a eficiência da decomposição foi melhorada. Através da imagem 8(b) foi constatado um avanço na decomposição parcial da amostra com o aumento da temperatura do bloco para 220 °C durante 2 h, visto que a solução continha sólidos suspensos, foi mantida por mais 2 h, 8(c), que mostra um material sólido decantado.

Como a tinta consiste em uma matriz complexa, formada por resinas, aditivos, solventes e pigmentos e tendo em vista que visualmente a decomposição da amostra foi parcial, foram realizados testes com a tinta seca e moída para testar uma possível melhoria na eficiência da decomposição, ficando assim isenta de solventes. O procedimento de preparo de amostra foi semelhante ao utilizado no método de suspensão. Placas de vidro foram pintadas e depois de secas raspadas e trituradas. Foi pesado 100 mg de tinta seca e moída em frascos de vidro e adicionado 5 mL de HNO₃, após os frascos foram colocados em bloco digestor com sistema de refluxo à uma temperatura de 220 °C, durante 4 h. A figura 9 ilustra o resultado da decomposição, ao que se pode observar o mesmo sólido suspenso e depois de decantado, observado quando se utilizou a tinta úmida.

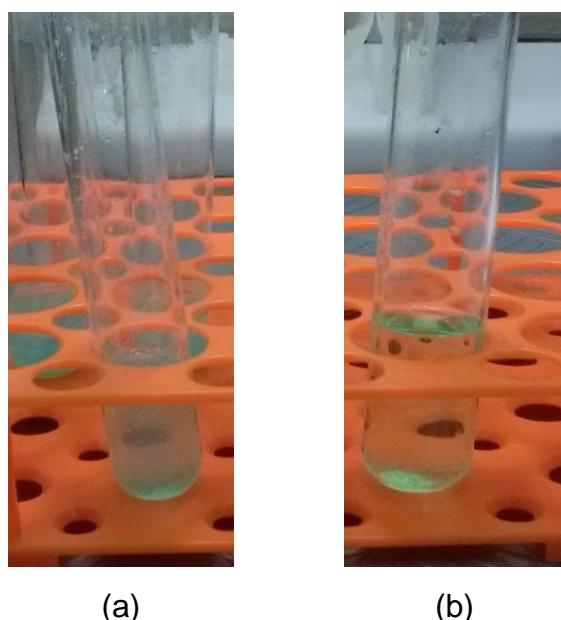


Figura 9 – Amostra de tinta decomposta em meio ácido em bloco digestor, (a) com resíduo sólido suspenso e (b) após a decantação.

As concentrações dos analitos eram relativamente altas e por isso foi necessário diluir as amostras. Para Cu e Zn o fator de diluição foi de 200 vezes e para Fe de 10 vezes. Os valores obtidos se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações de Cu, Fe e Zn encontradas na amostra de tinta A, após decomposição ácida e determinação por F AAS

Analito	Concentração, $X \pm$ S.D (mg g ⁻¹)	RSD (%)	Concentração, $X \pm$ S.D (mg g ⁻¹)	RSD (%)
	Sem decantação		Após decantação	
Cu	373,09 ± 1,50	0,2	378,20 ± 6,60	0,9
Fe	21,97 ± 0,10	0,2	22,88 ± 0,13	0,3
Zn	111,55 ± 0,28	0,1	106,94 ± 0,52	0,2

Como foi observado um resíduo após a decomposição da amostra da tinta anti-incrustante, novos ensaios foram realizados e devido ao fato das concentrações encontradas terem sido relativamente altas, optou-se em diminuir a massa de amostra para 50 mg. Assim, foram pesados 50 mg de amostra em nove frascos para digestão, adicionados 5 mL de HNO₃ e levados ao bloco digestor com aquecimento de 220 °C. Os frascos 1, 2 e 3 foram retirados do bloco após 3 h, os frascos 4, 5 e 6 foram retirados após 4 h e os frascos 7, 8 e 9 após 5 h. Este estudo foi realizado para acompanhar a decomposição, se continuaria apresentando o resíduo sólido branco e avaliar as concentrações em relação ao tempo de decomposição no sistema. As concentrações encontradas estão listadas na Tabela 7, sendo que foram aplicadas diluições nas soluções resultantes das decomposições, onde para o Cu, Fe e Zn, os fatores de diluições foram de 100, 10 e 50, respectivamente.

Tabela 7 – Resultados de concentrações de Cu, Fe e Zn por F AAS na amostra de tinta anti-incrustante em diferentes tempos de decomposição no sistema de refluxo. X \pm S.D, mg g⁻¹ (RSD, %) e n=3.

Analito	Tempo, h		
	3	4	5
Cu	351,17 \pm 8,75 (2,4)	350,50 \pm 16,47 (4,4)	346,50 \pm 30,74 (8,0)
Fe	23,14 \pm 1,12 (4,6)	21,58 \pm 0,64 (2,8)	22,69 \pm 0,13 (0,5)
Zn	98,33 \pm 2,00 (1,9)	96,72 \pm 3,83 (3,7)	99,08 \pm 7,83 (7,1)

Através dos resultados da Tabela 7, foi constatado que as concentrações obtidas nos diferentes tempos de decomposição apresentaram valores que comprovam que a decomposição total ocorria com 3 h no bloco digestor.

Ao comparar as concentrações de Cu, Fe e Zn encontradas na tinta, pelos dois métodos estudados, pode-se constatar que a amostragem por suspensão não possibilitou a quantificação dos analitos com exatidão, apresentando resultados sempre muito abaixo que os obtidos pelo procedimento de digestão ácida. Os testes de adição e recuperação indicavam que a amostragem em suspensão fornecia resultados exatos, mas como a adição dos analitos foi realizada a partir de soluções padrões e os resultados foram gerados a partir de curvas de calibração com padrões aquosos, certamente não foi possível reproduzir fielmente a forma que o analito se apresentava na amostra, bem como possivelmente a temperatura da chama não foi suficiente para liberá-lo durante o processo de atomização. A diluição das suspensões pode ser utilizada somente dentro de uma faixa limitada, pois afeta diretamente a precisão, uma vez que durante a nebulização, uma menor quantidade de partículas é amostrada. Assim, pode-se concluir que a amostragem em suspensão não pode ser utilizada para as quantificações de Cu, Fe e Zn em tintas anti-incrustantes com determinações por F AAS.

Depois de estabelecidas as melhores condições para as análises das tintas anti-incrustantes, foram pesados 50 mg das amostras de tinta B e C, adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado e deixados no bloco digestor a 220 °C por 3 h para posterior análise.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para a análise de amostras de tinta por F AAS para Cu, Fe e Zn, após decomposição ácida em bloco digestor com auxílio do dedo frio. A faixa de trabalho utilizada para todos os analitos mostrou-se adequada para o método proposto e os limites inferiores estão todos acima dos limites de quantificação obtidos.

Tabela 8 – Parâmetros de mérito para as determinações de Cu, Fe e Zn por F AAS em amostra de tintas anti-incrustantes após digestão em sistema de refluxo (n=3).

Amostra	Analito	Inclinação (L mg ⁻¹)	R	Faixa linear (mg L ⁻¹)	LD _m (mg g ⁻¹)	LQ _m (mg g ⁻¹)
A	Cu	0,116	0,999	0,5 – 5,0	0,03	0,09
	Fe	0,062	0,998	0,5 – 5,0	0,30	0,99
	Zn	0,375	0,996	0,5 – 3,0	0,004	0,015
B	Cu	0,103	0,999	0,5 – 5,0	0,04	0,12
	Fe	0,055	0,997	0,5 – 5,0	0,50	1,66
	Zn	0,302	0,992	0,5 – 3,0	0,015	0,05
C	Cu	0,106	0,999	0,5 – 5,0	0,03	0,09
	Fe	0,060	0,999	0,5 – 5,0	0,47	1,57
	Zn	0,327	0,995	0,5 – 3,0	0,02	0,06

R: Coeficiente de correlação linear; LD_m: Limite de detecção do método; LQ_m: Limite de quantificação do método.

O método apresentou uma boa faixa linear de trabalho e os coeficientes de correlação linear (R) foram sempre maiores que 0,99. Os limites de detecção e quantificação mostraram-se adequados para quantificação de Cu, Fe e Zn nas amostras de tintas que se pretende analisar, considerando que ainda não existe especificação na legislação para estes elementos em tintas anti-incrustantes.

Para avaliação da exatidão e precisão do método de decomposição foram realizados testes de adição e recuperação em três níveis de concentração diferentes para Cu, Fe e Zn. As adições foram realizadas em três amostras de tintas diferentes (A, B e C), os valores adicionados e as concentrações recuperadas de Cu, Fe e Zn, com os seus respectivos erros de propagação estão apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11 respectivamente.

Tabela 9 – Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para o Cu nas amostras de tintas A, B e C por F AAS.

Amostra	Valor adicionado (mg g ⁻¹)	Valor recuperado (mg g ⁻¹)	Recuperação %
A	100	125 ± 17	125
	200	218 ± 30	109
	400	423 ± 23	106
B	100	104 ± 6	104
	200	209 ± 12	105
	400	406 ± 21	102
C	100	118 ± 21	118
	150	155 ± 11	103
	200	206 ± 22	103

Tabela 10 – Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para o Fe nas amostras de tintas A, B e C por F AAS.

Amostra	Valor adicionado (mg g ⁻¹)	Valor recuperado (mg g ⁻¹)	Recuperação %
A	10	13 ± 1,3	134
	20	25 ± 1,2	124
	40	43 ± 3,2	107
B	20	20 ± 5	100
	40	41 ± 1,7	103
	80	84 ± 3	105
C	20	21 ± 1	107
	40	36 ± 6	90
	80	88 ± 6	110

Tabela 11 – Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para o Zn nas amostras de tintas A, B e C por F AAS.

Amostra	Valor adicionado (mg g ⁻¹)	Valor recuperado (mg g ⁻¹)	Recuperação %
A	50	60 ± 4,3	119
	100	101 ± 5,7	101
	200	170 ± 8,7	85
B	50	58 ± 4,3	116
	100	106 ± 5,6	106
	200	251 ± 32	125
C	20	20 ± 2,0	99
	30	24 ± 3,7	79
	40	44 ± 2,8	111

Os estudos de adição e recuperação mostram que de uma forma geral, o procedimento de decomposição ácida com sistema de refluxo fornece resultados

satisfatórios. Nesse sentido, foi realizado um estudo para verificar a presença ou não do efeito de matriz nas curvas de calibração e as Tabelas 12, 13 e 14, apresentam os resultados destes estudos, onde é possível verificar os resultados de concentração para todos os analitos e amostras, utilizando a curva de calibração com padrão aquoso e método de adição de analito.

Tabela 12 – Resultados obtidos para a determinação de Cu por F AAS, utilizando o método de adição de analito e curva analítica com padrões aquosos.

Amostra	Curva de adição do analito			Curva analítica		
	$X \pm SD, \text{ mg g}^{-1}$	a	R	$X \pm S.D, \text{ mg g}^{-1}$	a	R
A	$394,27 \pm 15,54$	0,127	0,997	$400,33 \pm 15,27$	0,116	0,999
B	$269,94 \pm 20,87$	0,106	0,989	$261,14 \pm 3,82$	0,100	0,999
C	$141,41 \pm 1,30$	0,112	0,999	$128,74 \pm 7,80$	0,105	0,999

Os resultados apresentados na tabela 12 referem-se à determinação de Cu por F AAS nas amostras A, B e C. Ao comparar os valores de inclinação das curvas analíticas preparadas na matriz e no solvente, para as três amostras, o método de adição de analito foi mais sensível do que o preparado com padrão aquoso. Para a amostra A, o valor calculado para o E.M. foi 9,5 %, considerado baixo efeito matriz, os valores de correlação linear foram superiores a 0,99, ou seja, um bom ajuste linear das curvas analíticas e as concentrações apresentaram valores aproximados entre si. A comparação para a amostra B demonstrou também concentrações concordantes entre si e baixo efeito matriz, 6 %, entretanto o valor de R foi 0,989 para a curva preparada na matriz, o que significa que não apresentou uma boa linearidade. Para a amostra C, o efeito matriz também foi baixo, de 6,7 %, com os valores de R acima de 0,99, porém a concentração obtida através da curva analítica preparada na matriz foi relativamente maior do que a obtida com padrão aquoso, indicando então a necessidade de preparar a curva analítica na matriz da amostra.

Tabela 13 – Resultados obtidos para a determinação de Fe por F AAS, utilizando o método de adição de analito e curva analítica com padrões aquosos.

Amostra	Curva de adição do analito			Curva analítica		
	$X \pm SD, \text{ mg g}^{-1}$	a	R	$X \pm S.D, \text{ mg g}^{-1}$	a	R
A	$30,65 \pm 0,62$	0,069	0,979	$27,91 \pm 0,62$	0,062	0,998
B	$37,31 \pm 0,42$	0,059	0,999	$35,51 \pm 0,53$	0,055	0,997
C	$34,96 \pm 1,17$	0,065	0,997	$31,36 \pm 0,26$	0,060	0,999

Para Fe, os valores de E.M. foram 11,3, 7,3 e 8,3 % para as amostras A, B e C respectivamente, sendo baixo efeito de matriz para as três amostras. Já o valor de R foi 0,979 para a curva de adição do analito, o que demonstra uma baixo coeficiente de correlação linear para a amostra A. Para as amostras B e C, os valores de R foram superiores a 0,99 para as duas curvas analíticas, entretanto os valores de concentração obtidos foram maiores quando utilizadas as curvas analíticas preparadas na matriz da amostra.

Tabela 14 – Resultados obtidos para a determinação de Zn por F AAS, utilizando o método de adição de analito e curva analítica com padrões aquosos.

Amostra	Curva de adição do analito			Curva analítica		
	$X \pm SD, \text{ mg g}^{-1}$	a	R	$X \pm S.D, \text{ mg g}^{-1}$	a	R
A	$133,08 \pm 2,13$	0,364	0,980	$109,43 \pm 2,14$	0,376	0,996
B	$135,64 \pm 4,35$	0,330	0,999	$128,45 \pm 2,82$	0,302	0,991
C	$42,70 \pm 3,11$	0,292	0,986	$32,76 \pm 0,94$	0,328	0,995

Os resultados da tabela 14 apresentaram uma variabilidade maior entre si, para as amostras A e C, a sensibilidade diminuiu quando utilizada a curva analítica na matriz e para B aumentou. Todavia os valores obtidos para as concentrações foram todos maiores quando se utilizou a curva de adição do analito, apesar dos coeficientes de correlação linear terem sido inferiores a 0,99 para as amostras A e C. O efeito matriz foi baixo para A, B e C, com valores de -3,2, 9,3 e -11% respectivamente.

Além disso, para garantir efetivamente a exatidão do procedimento de preparo de amostra proposto, nada mais conveniente do que confrontar a sua eficiência frente a outro método, que no caso foi escolhido o método padrão da ASTM. Assim sendo,

novos lotes das amostras A, B e C foram adquiridos no comércio local, uma vez que os lotes em utilização já se encontravam vencidos e assim poderíamos garantir as melhores condições de amostragem para ambos os métodos a serem estudados. Uma vez que ao longo do tempo, ocorrem perdas do solvente e processo de decantação, fazendo com que o processo de homogeneização manual seja afetado, dificultando a representatividade entre as alíquotas. Assim, os novos lotes das amostras foram homogeneizados manualmente com bastão de vidro durante 60 segundos e posteriormente as amostras foram pesadas em triplicata para cada método. A decomposição e a calcinação foram realizadas no mesmo dia para as três amostras. No dia seguinte as amostras decompostas pelos dois métodos foram analisadas por FAAS e o resultado desse estudo se encontra apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Estudo comparativo entre o método proposto versus o método padrão da ASTM para as determinações de Cu, Fe e Zn em amostras de tintas anti-incrustantes por FAAS.

Elementos	Amostras	Método proposto		ASTM	
		X \pm SD, mg g ⁻¹	RSD, %	X \pm SD, mg g ⁻¹	RSD, %
Cu	A	210,99 \pm 4,51	2,1	200,84 \pm 10,25	5,1
	B	228,40 \pm 0,53	0,2	248,80 \pm 7,36	3,0
	C	70,35 \pm 1,37	1,9	60,11 \pm 2,79	4,6
Fe	A	14,74 \pm 1,33	9,0	12,41 \pm 0,53	4,3
	B	24,40 \pm 1,62	6,6	23,31 \pm 2,83	12,2
	C	15,06 \pm 0,63	4,2	13,92 \pm 0,44	3,2
Zn	A	66,06 \pm 2,32	3,5	66,33 \pm 4,58	6,9
	B	65,31 \pm 3,66	5,6	71,56 \pm 4,69	6,6
	C	18,98 \pm 0,36	1,9	17,36 \pm 0,98	5,6

Como podem ser verificados, os valores das concentrações foram concordantes entre os dois métodos avaliados, além disso, pode-se verificar pelos resultados de RSDs, que o método proposto apresentou resultados mais precisos,

com exceção para o Fe na Amostra A. Outras vantagens do método proposto também foram constatadas na prática, o qual houve uma redução no tempo de preparo da amostra, menor número de etapas, maior praticidade e simplicidade operacional.

O procedimento proposto de decomposição ácida em sistema de refluxo das amostras de tintas anti-incrustantes conseguiu decompor de forma eficiente a matriz da amostra, eliminando as interferências observadas quando por exemplo a análise por suspensão foi utilizada, assim certamente poderá ser utilizada em outras técnicas de espectrometria atômica que utiliza o sistema de nebulização convencional para introdução da amostra nos equipamentos.

4.4 Determinação de metais por MIP OES

A técnica de MIP OES foi utilizada para avaliar a presença de outros metais presentes nas tintas anti-incrustantes, após decomposição ácida. A técnica possibilita uma análise multielementar, a qual realiza as determinações de forma sequencial e emprega as melhores condições de emissão para cada elemento em um plasma de nitrogênio. A calibração do equipamento forneceu os parâmetros de mérito que estão apresentados na Tabela 16, sendo que os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados através da multiplicação de 3 e 10 vezes o desvio padrão da leitura de 10 brancos dividido pela inclinação da curva analítica de calibração.

Tabela 16 – Parâmetros de mérito para a determinação de Cu, Fe, Zn, Mg, Al, Ba, Pb, Li, Mn e Sn em tintas anti-incrustantes por MIP OES.

Analito	R	Faixa de Calibração (mg L ⁻¹)	LD _m (mg g ⁻¹)	LQ _m (mg g ⁻¹)
Cu	0,998	0,1-7,0	0,009	0,030
Fe	0,998	0,1-7,0	0,014	0,045
Zn	0,999	0,1-7,0	0,013	0,044
Mg	0,995	0,1-5,0	0,005	0,016
Al	0,996	0,1-5,0	0,001	0,003
Ba	0,994	0,1-5,0	0,0001	0,001
Pb	0,998	0,1-5,0	0,183	0,602
Li	0,998	0,1-2,0	0,001	0,004
Mn	0,996	0,1-5,0	0,004	0,011
Sn	0,994	0,5-5,0	0,036	0,120

Após a varredura das amostras de tinta, verificou-se a possibilidade de determinar os seguintes metais: Cu, Fe, Zn, Mg, Al, Mn, Ba, Pb, Li, Mn e Sn.

Os elementos Cu, Fe, Zn, Mg, Al, Mn, Ba, Pb, Li, Mn e Sn foram determinados em triplicata nas 3 amostras de tinta e os RSD's variaram de 0,8 a 11,3%, mostrando uma boa precisão do método devido às baixas concentrações encontradas. Para as amostras A e B, o Li não foi detectado e para a amostra A e C, Sn foi detectado, entretanto não foi possível quantificar com segurança, pois a concentração encontrada ficou abaixo do limite de quantificação. Os valores desta análise estão apresentados na tabela 17.

Tabela 17 – Resultados das análises das amostras A, B e C de tintas anti-incrustantes por MIP OES. (n= 3)

Analito	Amostra A		Amostra B		Amostra C	
	X ± SD (mg g ⁻¹)	RSD (%)	X ± SD (mg g ⁻¹)	RSD (%)	X ± SD (mg g ⁻¹)	RSD (%)
Cu	237,2 ± 14,6	6,2	222,3 ± 3,7	1,7	70,0 ± 2,5	3,6
Fe	16,8 ± 1,7	9,9	26,5 ± 0,9	3,3	15,3 ± 1,2	8,0
Zn	59,91 ± 6,7	11,2	72,7 ± 2,0	2,8	19,1 ± 0,6	3,3
Mg	0,2 ± 0,009	4,3	0,05 ± 0,0004	0,8	34,6 ± 2,3	6,5
Al	1,3 ± 0,1	9,2	1,04 ± 0,01	1,3	1,2 ± 0,08	6,9
Ba	0,02 ± 0,002	11,3	0,02 ± 0,001	7,8	0,01 ± 0,001	7,6
Pb	0,8 ± 0,06	7,8	0,56 ± 0,009	1,6	3,7 ± 0,2	6,0
Li	<LD		<LD		0,004 ± 0,0004	10,0
Mn	0,01 ± 0,0009	7,7	0,03 ± 0,0006	2,3	0,02 ± 0,001	5,8
Sn	<LQ		0,3 ± 0,03	10	<LQ	

A exatidão foi avaliada por meio de ensaios de adição e recuperação dos analitos aplicados para a amostra C, sendo que foram feitas adições em 3 níveis diferentes de concentração. Os valores de recuperação variaram de 81 a 120%, em uma faixa aceitável, exceto para um nível nas determinações de Pb e Sn, onde nestes casos em específico possivelmente houve perdas dos analitos. Os valores estão apresentados na tabela 18.

Tabela 18 – Resultados obtidos do teste de adição e recuperação para todos os analitos investigados na amostras de tintas por MIP OES.

	Adição (mg g ⁻¹)	Recuperação (%)		Adição (mg g ⁻¹)	Recuperação (%)
Elementos majoritários					
Cu	100	96 ± 0,003	Zn	20	100 ± 10
	150	104 ± 0,05		30	101 ± 1,5
	200	84 ± 0,04		40	82 ± 4,0
Fe	20	107 ± 0,03	Mg	20	106 ± 0,08
	40	107 ± 0,11		30	115 ± 0,12
	80	83 ± 0,02		40	97 ± 0,03
Elementos minoritários					
Ba	0,7	98 ± 0,02	Al	0,7	109 ± 9
	2,5	98 ± 0,06		2,5	90 ± 10
	4,0	81 ± 0,01		4,0	93 ± 5
Mn	0,7	98 ± 0,004	Li	0,7	117 ± 0,05
	2,5	96 ± 0,07		2,5	98 ± 0,07
	4,0	81 ± 0,01		4,0	83 ± 0,02
Pb	0,7	120 ± 0,2	Sn	0,7	84 ± 8,0
	2,5	92 ± 0,05		2,5	75 ± 5,0
	4,0	65 ± 0,02		4,0	80 ± 3,0

4.5 Otimização das análises por LIBS – Validação cruzada de LIBS com FAAS

Os primeiros testes começaram a partir da diluição das amostras de tintas com solvente orgânico, xileno, sendo observada a formação de suspensões que foram depositadas em papel filtro. Diferentes volumes, 100 µL, 200 µL e 500 µL foram aplicados e observados após evaporação do solvente para posterior análise por LIBS. Na figura 10 pode se observar uma amostra de tinta diluída com xileno com posterior aplicação de 500 µL no papel filtro, o qual foi analisado por LIBS.



Figura 10 – amostra de tinta diluída com xileno aplicada em papel filtro após evaporação do solvente

Como observado na figura 10, a tentativa de usar o papel filtro para aplicação da amostra não foi promissora, pois não foi possível obter uma homogeneidade e reproduzibilidade nessa etapa. Os mesmos testes foram realizados utilizando teflon e a figura 11 apresenta um resultado preliminar.



Figura 11 – amostra de tinta diluída com xileno aplicada em teflon após evaporação do solvente

A amostra diluída e aplicada no teflon apresentou um melhor resultado, conforme observado na figura 11, com a homogeneidade requerida para a análise por LIBS. Assim, com a confecção de discos de teflon foi possível fixar um volume de 500 μL com a formação de um filme homogêneo após evaporação do solvente. A figura 12 apresenta uma amostra de tinta com diferentes diluições (à esquerda) e a aplicação destas diluições nos discos de teflon para análise por LIBS e construção de uma curva analítica (à direita).



Figura 12 – Diluições sucessivas de uma amostra de tinta (à esquerda) e aplicação nos discos de teflon para análise por LIBS e construção de uma curva analítica

Como não dispomos de material de referência certificado (MRC) de tintas anti-incrustantes, a proposta inicial era de fixar uma amostra com essa finalidade, construir uma curva analítica de calibração e estimar as concentrações para as outras tintas. Diversas medidas foram realizadas de cada uma das amostras com diferentes diluições para que fosse observado o sinal analítico de cada uma. A partir daí foi constatado que apesar das três amostras apresentarem os mesmos elementos como majoritários, os sinais analíticos gerados pela análise por LIBS eram diferentes.

A Figura 13 apresenta os espectros obtidos pela análise por LIBS das amostras A e B com a comparação da sensibilidade do método para Cu.

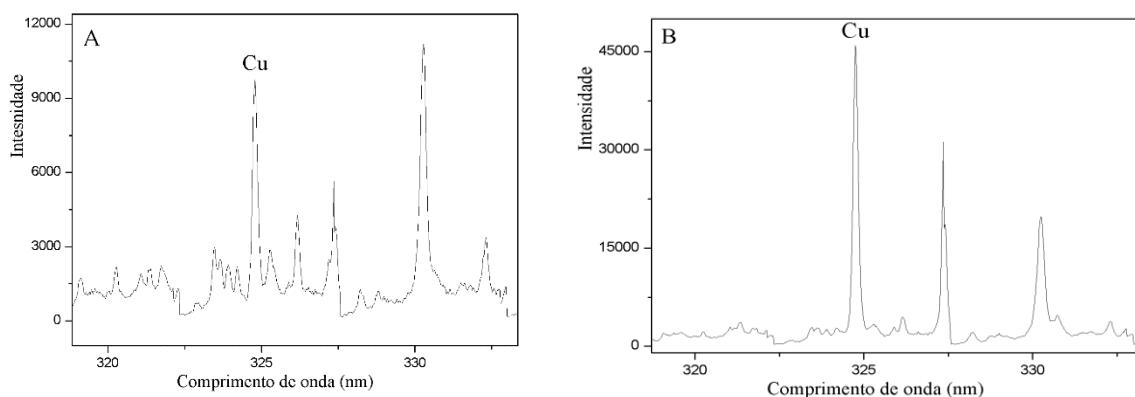


Figura 13 – Espectros obtidos pela análise por LIBS das amostras A e B para Cu.

Os espectros apresentados na Figura 10 foram obtidos através de diluições semelhantes para as amostras A e B para respectiva comparação. Para a amostra A,

a concentração é de aproximadamente $42 \mu\text{g g}^{-1}$ e para a amostra B de $45 \mu\text{g g}^{-1}$ e ao comparar as intensidades para cada uma, visivelmente a intensidade para a amostra B é bem maior. Para melhor elucidar essa explanação foi realizada uma análise destas duas amostras por microscopia eletrônica de varredura – MEV (FEI Company, Quanta 250), apresentada na Figura 14.

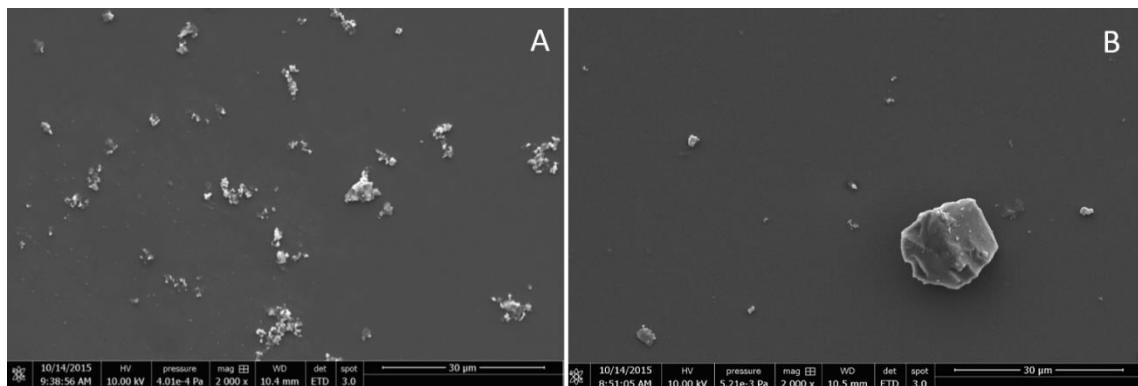


Figura 14 – Imagens obtidas por MEV das partículas das amostras de tintas A e B.

Através das imagens da Figura 11, pode-se constatar que os tamanhos de partículas eram diferentes entre as duas amostras, onde a amostra A apresentava aglomerados de pequenas partículas e na amostra B, partículas maiores. Inequivocamente o tamanho de partícula é o responsável por tais variações na sensibilidade quando se comparam as duas amostras. Isto porque quando a quantidade de massa desgastada pelo pulso do laser é maior, responde significativamente no valor da intensidade de emissão das espécies presentes na amostra. Assim a quantidade de massa desgastada e excitada é um parâmetro que exerce grande influência nas análises por LIBS.

A caracterização das partículas foi feita através da técnica EDS (espectroscopia de energia dispersiva) acoplado ao MEV conforme é apresentado na Figura 15.

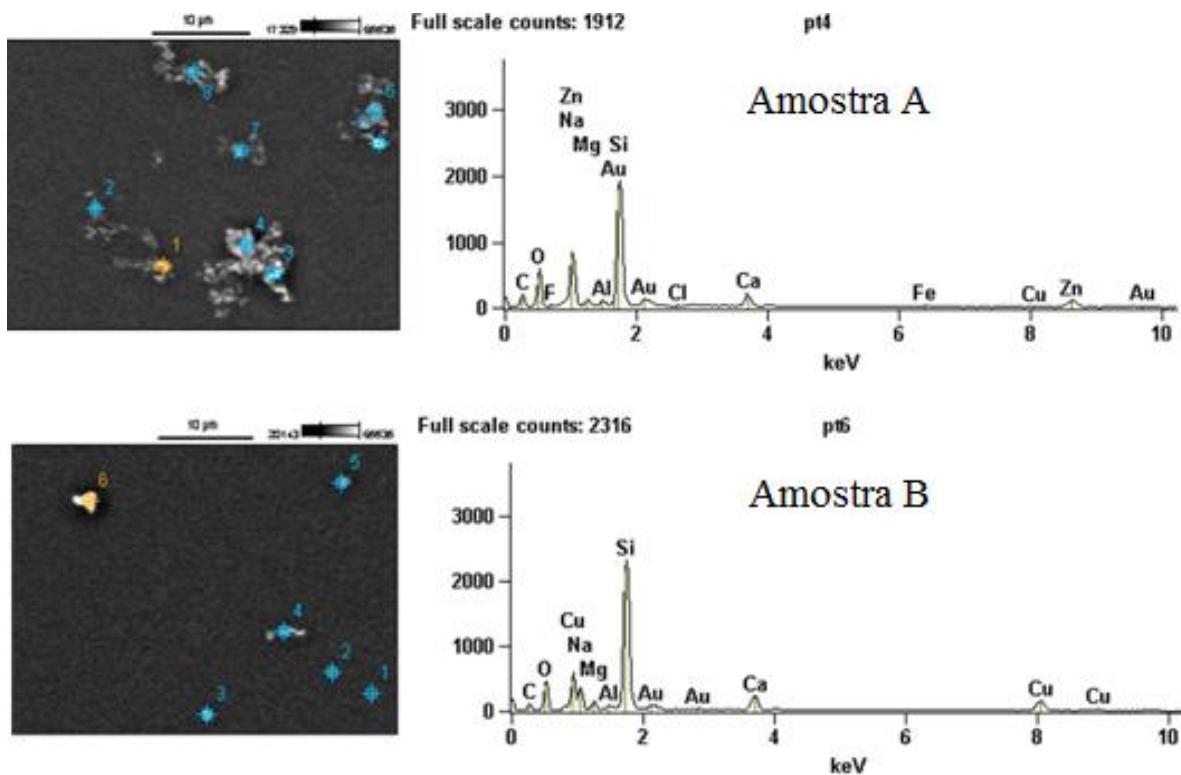


Figura 15 - Imagens obtidas por MEV apontando o local das medidas e suas respectivas análises elementares por EDS.

Com a caracterização das amostras A e B, apresentadas na Figura 15, foi confirmado a diferença de tamanho de partícula, onde foi analisado cada amostra e comparadas as imagens e suas respectivas análises elementares por EDS para garantir que os tamanhos das partículas se referiam ao mesmo elemento, que neste caso foi o Cu.

Curvas analíticas foram preparadas através de diluições sucessivas das amostras A, B e C em diferentes dias e analisadas por LIBS. Os valores referentes às emissões de Fe, Cu e Zn para cada diluição foram correlacionados com os valores de concentração determinados por FAAS e assim, a curva analítica foi plotada para cada elemento. A amostra A' foi diluída e analisada por LIBS e sua concentração foi estimada através da curva analítica da amostra A.

Os resultados apresentados na tabela 19 foram obtidos através de uma curva analítica construída a partir da amostra A com concentração determinada por FAAS de 14,74 mg g⁻¹ para Fe, 210,99 mg g⁻¹ para Cu e 66,06 mg g⁻¹ para Zn. Para as amostras A', B' e C' os valores de concentração determinados por FAAS foram 12,67, 207,16 e 55,42 mg g⁻¹ para Fe, Cu e Zn respectivamente e foram utilizados para

comparar com os valores obtidos por LIBS através de uma estimativa utilizando os parâmetros da curva analítica.

A tabela 19, demonstra os parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes a partir da amostra A com seus respectivos valores estimados por LIBS para Fe, Cu e Zn.

Tabela 19 – Parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes utilizando a amostra A

Curva analítica preparada no dia 31/10/2015						
	a	LD	LQ	R ²	X ± S.D (LIBS)	X ± S.D (F AAS)
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)		A' (mg g^{-1})	A'(mg g^{-1})
Fe	3538,34	1,17	3,88	0,997	n.q	12,67 ± 0,54
Cu	201,41	11,25	37,5	0,995	204,15 ± 0,64	207,16 ± 19,07
Zn	933,01	2,13	7,09	0,999	56,90 ± 6,59	55,42 ± 2,53
Curva analítica preparada no dia 23/11/2015						
	a	LD	LQ	R ²	X ± S.D (LIBS)	X ± S.D (F AAS)
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)		A' (mg g^{-1})	A'(mg g^{-1})
Fe	3269,01	1,83	6,1	0,998	n.q	12,67 ± 0,54
Cu	208,26	4,58	15,27	0,992	201,21 ± 13,61	207,16 ± 19,07
Zn	958,21	1,15	3,84	0,993	60,67 ± 9,61	55,42 ± 2,53
Curva analítica preparada no dia 05/12/2015						
	a	LD	LQ	R ²	X ± S.D (LIBS)	X ± S.D (F AAS)
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)		A' (mg g^{-1})	A'(mg g^{-1})
Fe	3060,54	0,84	2,82	0,999	14,92 ± 0,90	12,67 ± 0,54
Cu	226,57	2,52	8,39	0,991	203,58 ± 14,35	207,16 ± 19,07
Zn	1297,35	0,70	2,32	0,996	54,89 ± 4,54	55,42 ± 2,53

n.q- não quantificado

A curva do dia 31/10 foi realizada em uma faixa linear de 3,69 – 7,37 $\mu\text{g g}^{-1}$ com coeficiente de determinação (R^2) de 0,997 e os LD e LQ foram 1,17 e 3,88 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Como o primeiro ponto da curva ficou abaixo do LQ não foi possível estimar a concentração de Fe com confiabilidade e o mesmo aconteceu com a curva do dia 23/11, pois para este dia o LQ calculado foi ainda maior, 6,1 $\mu\text{g g}^{-1}$. A sensibilidade da curva de calibração do dia 05/12 foi menor e a faixa linear foi de 3,685 – 7,37 $\mu\text{g g}^{-1}$ com R^2 de 0,999 e os LD e LQ foram respectivamente 0,84 e 2,82 $\mu\text{g g}^{-1}$. O valor estimado foi de 14,92 mg g^{-1} e o valor utilizado como referência, obtido por F AAS foi de 12,67 mg g^{-1} , deste modo o valor de concentração estimado para Fe não

apresentou exatidão. Ao analisar os coeficientes angulares das curvas de calibração, pode-se constatar que o método proposto apresenta elevada sensibilidade para Fe comparado a Cu e Zn e aliado isso a concentração deste elemento é relativamente inferior aos outros dois elementos em questão. Outro fator que possivelmente contribuiu para os resultados de Fe é o fato dos discos de teflon utilizados como suporte para a análise não serem isentos deste elemento, como se pode observar na figura 16.

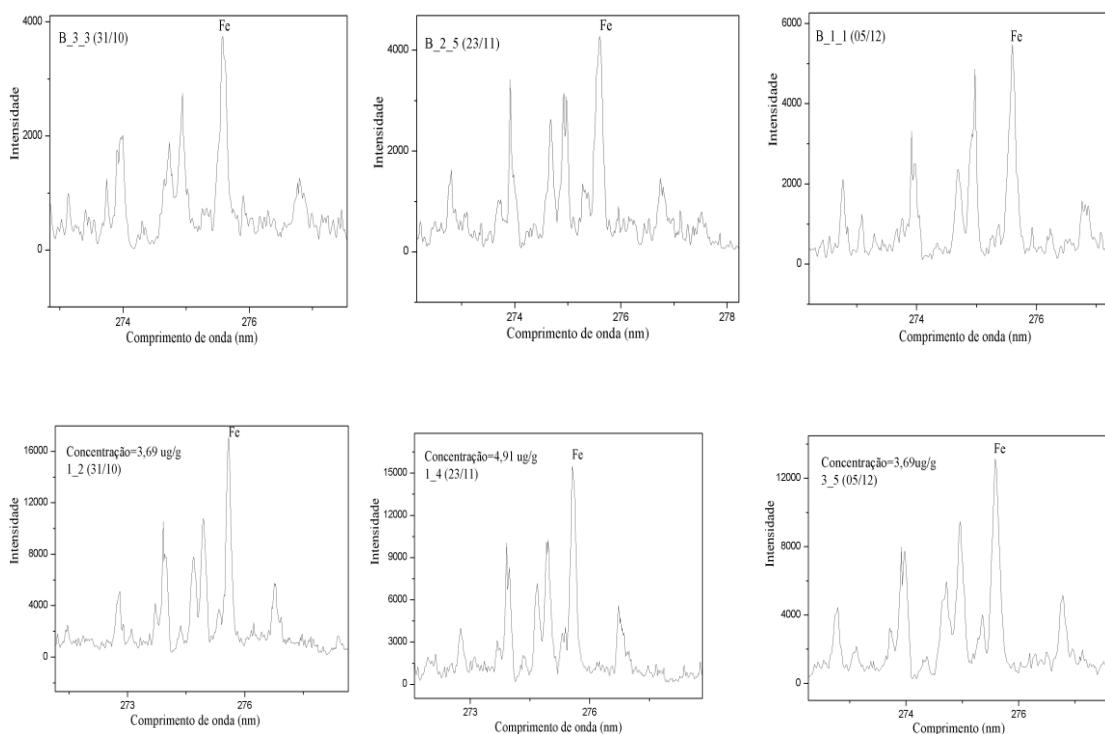


Figura 16 – Espectros de Fe obtidos através da análise de LIBS para medidas relativas ao Branco analítico e para a menor concentração da curva de calibração para a amostra A.

Os espectros demonstrados na Figura 16 obtidos por análises feitas em dias diferentes para os brancos analíticos apresentam intensidades relevantes quando comparadas às intensidades dos espectros de Fe para a menor concentração da curva de calibração. Ao comparar os espectros da primeira coluna, se pode constatar que o valor de intensidade para o Branco comparado à intensidade da menor concentração demonstrado na linha abaixo possivelmente influenciou nos resultados de concentração estimados para este elemento. Além disso, ainda tem a variabilidade entre os dias, com mudanças na sensibilidade do método para a análise de Fe por LIBS. Portanto, esses fatores observados aliados à baixa concentração relativa de Fe

na amostra influenciaram diretamente na exatidão do método proposto por LIBS. Para Cu, o método proposto foi satisfatório, apresentando boa exatidão e adequada precisão com coeficientes de variação (CV) de 0,3 a 7,05 %. Os coeficientes de determinação (R^2) foram 0,995, 0,992 e 0,991 e os LD e LQ foram 11,25 e 37,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, 4,58 e 15,27 $\mu\text{g g}^{-1}$, 2,52 e 8,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os dias 31/10, 23/11 e 05/12 respectivamente.

Já para Zn, os resultados foram satisfatórios com boa exatidão e apesar dos valores de RSD terem sido maiores, na faixa de 8,27 a 15,84 %, ainda assim podem ser considerados satisfatórios, pois ficaram abaixo de 20 % que é o limite aceitável para as análises por LIBS. Os valores de R^2 variaram de 0,993 a 0,999, o que significa um bom ajuste linear das curvas analíticas e os LD e LQ foram 2,13 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 7,09 $\mu\text{g g}^{-1}$, 1,15 e 3,84, e 0,70 e 2,32 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Curvas analíticas de calibração foram feitas a partir das tintas B e C e os resultados são demonstrados nas tabelas subsequentes. A tabela 20 apresenta os parâmetros de mérito obtidos com as curvas analíticas de calibração preparadas com a amostra B, para Fe, Cu e Zn.

Tabela 20 – Parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes utilizando a amostra B

Curva analítica preparada no dia 26/11/2015						
	a	LD	LQ	R^2	$X \pm S.D$ (LIBS)	$X \pm S.D$ (FAAS)
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)		$B' (\mu\text{g g}^{-1})$	$B' (\mu\text{g g}^{-1})$
Fe	6468,33	0,86	2,87	0,990	$25,83 \pm 0,49$	$24,40 \pm 1,62$
Cu	905,97	1,66	5,55	0,999	$244,83 \pm 18,29$	$228,40 \pm 0,53$
Curva analítica preparada no dia 30/11/2015						
	a	LD	LQ	R^2	$X \pm S.D$ (LIBS)	$X \pm S.D$ (FAAS)
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)		$B' (\mu\text{g g}^{-1})$	$B' (\mu\text{g g}^{-1})$
Fe	4363,91	1,07	3,56	0,996	$26,34 \pm 2,78$	$24,40 \pm 1,62$
Cu	700,17	0,36	1,2	0,999	$270,85 \pm 48,28$	$228,40 \pm 0,53$
Zn	1660,16	0,76	2,52	0,999	$73,82 \pm 10,90$	$65,31 \pm 3,66$

Para a amostra B também foram construídas curvas analíticas de calibração em dias diferentes, todavia, a dificuldade foi maior devido ao fato desta tinta apresentar em sua composição tamanhos de partículas maiores, o que levou a um aumento significativo na sensibilidade do método. Os valores da tabela 20

demonstram concentrações estimadas concordantes com as de referência, a precisão foi menor comparada à amostra A, entretanto ficou abaixo de 20 %, em uma faixa de 10,55 a 17,83 % e os valores de R^2 ficaram todos acima de 0,996, indicando um bom coeficiente de determinação. O LD e LQ para Fe foram respectivamente 1,07 e 3,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ e a faixa linear de trabalho foi de 3,15 a 4,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e como o primeiro ponto da curva de calibração ficou abaixo do LQ, o resultado estimado da concentração não é confiável e por isso a análise foi repetida. Para Cu, LD e LQ foram 0,36 e 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e a faixa linear da curva de calibração variaram de 22,54 a 37,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ e para Zn os valores foram 0,76 e 2,52 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente e a faixa de trabalho da curva foi de 9,29 a 15,48 $\mu\text{g g}^{-1}$. A análise foi realizada em dias diferentes e pelo fato da sensibilidade ser maior, as faixas lineares ficavam mais estreitas, ou seja, o método era mais limitado e assim ficava difícil compreender os três elementos em uma mesma faixa de diluição. A tabela 20 traz os valores somente para Fe e Cu, pois para Zn a curva plotada não apresentou linearidade.

Os valores estimados foram concordantes com os de referência e os valores de LD e LQ foram 0,86 e 2,87 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Fe e para Cu, 1,66 e 5,55 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.

Para Fe, o valor estimado não foi concordante com o valor de referência, o que possivelmente tenha ocorrido pelo mesmo motivo que para a amostra A. O LD e LQ foram 0,6 e 2,015 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente, a faixa linear da curva de calibração foi de 2,59 a 4,31 $\mu\text{g g}^{-1}$ e o R^2 foi 0,996, ou seja, um bom coeficiente de determinação. Para Cu, o valor estimado foi adequado quando comparado ao valor de referência, a faixa linear da curva de calibração foi de 20,23 a 33,72 $\mu\text{g g}^{-1}$, com R^2 de 0,996 e o LD e LQ foram 1,51 e 5,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. A concentração não foi estimada para Zn, pois o valor da amostra ficou fora da faixa de trabalho. A tabela 21 apresenta as curvas obtidas através da análise da amostra C em dias diferentes.

Tabela 21 – Parâmetros obtidos de curvas analíticas preparadas em dias diferentes com a amostra C

Curva analítica preparada no dia 10/11/2015						
	<i>a</i>	LD	LQ	R ²	X ± S.D (LIBS)	X ± S.D (F AAS)
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)		A' (mg g^{-1})	A'(mg g^{-1})
Fe	6770,35	0,6	2,02	0,996	$11,28 \pm 0,21$	$15,06 \pm 0,63$
Cu	1281,75	1,51	5,03	0,996	$67,22 \pm 4,05$	$70,35 \pm 1,37$
Zn	2867,68	n.q	n.q	0,999	n.q	$18,98 \pm 0,36$
Curva analítica preparada no dia 17/11/2015						
Fe	5222,40	1,45	4,83	0,999	$13,77 \pm 0,57$	$15,06 \pm 0,63$
Cu	1023,53	1,29	4,29	0,993	$72,58 \pm 3,90$	$70,35 \pm 1,37$
Zn	2510,99	-	-	0,995	$14,37 \pm 0,1$	$18,98 \pm 0,36$
Curva analítica preparada no dia 07/12/2015						
Fe	6396,74	0,7	2,34	0,993	$15,24 \pm 1,44$	$12,93 \pm 0,80$
Cu	1707,89	-	-	0,999	$70,24 \pm 7,41$	$101,16 \pm 7,87$
Zn	3839,56	0,26	0,87	0,999	$19,88 \pm 1,68$	$21,34 \pm 0,12$

A faixa linear da curva de calibração de Fe foi de 2,59 a 4,31 $\mu\text{g g}^{-1}$ e o LQ calculado foi 4,83 $\mu\text{g g}^{-1}$, então o valor estimado não pode ser considerado confiável. Para Cu, o valor estimado foi concordante, uma boa precisão com CV de 5,37 %, com uma faixa linear de 20,23 a 33,72 $\mu\text{g g}^{-1}$ e um R² de 0,993 indicando adequado coeficiente de determinação. Os valores calculados de LD e LQ foram 1,29 e 4,29 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. O valor estimado para Zn foi inferior ao de referência e assim, uma nova análise foi realizada e os valores se encontram na figura abaixo.

Como se pode observar na tabela 21, os valores estimados para Fe e Zn foram próximos aos de referência e para Cu foi inferior, o que pode ser explicado pelo fato das concentrações de Fe e Zn serem relativamente baixas quando compradas às de Cu. Possivelmente poderia ser resolvida essa limitação com a realização de dois tipos de diluições diferentes de acordo com as concentrações de Fe, Cu e Zn, ou seja, uma curva de calibração para determinar os elementos em menor concentração e outra para os de maior concentração, como no caso do Cu. Para Fe o valor estimado não apresentou exatidão, o que pode ser explicado pelo mesmo motivo ocorrido para a amostra A, pois sua concentração é relativamente baixa. A faixa linear da curva foi de

3,01 a 4,31 $\mu\text{g g}^{-1}$ com adequado R^2 de 0,992 e o LD e LQ foram 0,7 e 2,34 $\mu\text{g g}^{-1}$. O valor estimado para Zn foi satisfatório com boa precisão, RSD de 8,45 %, a faixa linear da curva de calibração variou de 2,71 a 5,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ e com um bom coeficiente de determinação de 0,999. O LD e LQ calculados foram de 0,26 e 0,87 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Apesar de ter sido utilizado para tintas anti-incrustantes, o método proposto foi testado para verificar a sua aplicabilidade em tintas imobiliárias. Assim, foram realizados experimento preliminares para demonstrar a potencialidade do método para determinação de outros elementos como, por exemplo, o titânio. O teste preliminar envolveu estudar o comportamento da detecção do titânio em faixas de diluição diferentes para a amostra de tinta imobiliária. O resultado deste estudo pode ser observado na Figura 17.

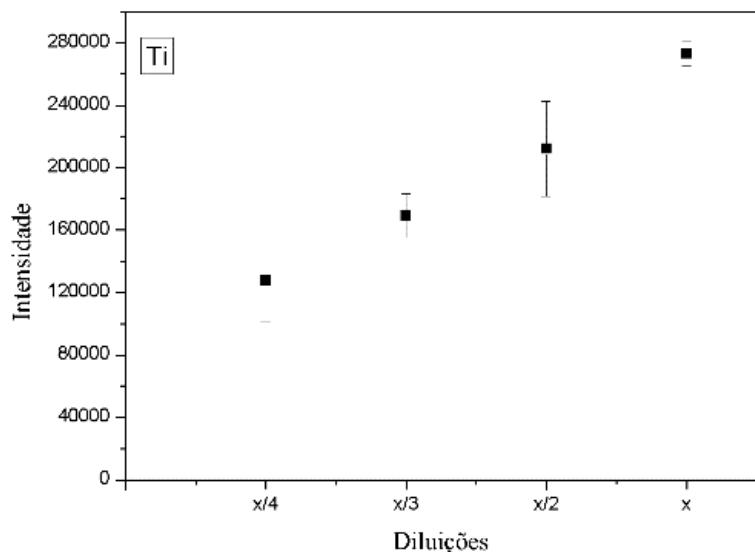


Figura 17 - Ti monitorado por LIBS em uma amostra imobiliária através de sucessivas diluições

O sinal LIBS mostrado na Figura 17 foi obtido realizando diluições de até 4 vezes. Como pode ser observado, há um aumento da intensidade de emissão do titânio à medida que a amostra está menos diluída. Esse resultado demonstra que o método proposto apresenta potencial para a determinação quantitativa do titânio devido a tendência linear frente as diferentes diluições sucessivas.

5. Conclusão

A técnica de LIBS se mostrou eficiente para o objetivo proposto que foi de analisar qualitativamente três marcas de tintas anti-incrustantes. Após definidos os metais majoritários presentes na amostra, foram otimizados dois métodos de preparo de amostra para quantificá-los, bem como comparados aos resultados obtidos ao método padrão.

O método de suspensão em um primeiro momento gerou bons resultados nos testes de adição e recuperação, com os parâmetros de mérito dentro das faixas aceitáveis. Entretanto, quando as espécies foram quantificadas após decomposição ácida, as concentrações foram completamente discrepantes, o que sugere que não foi possível quantificar os metais pelo método de suspensão, pois o analito não foi totalmente liberado para a sua completa atomização, possivelmente devido a elevada complexidade da matriz. Já a decomposição ácida com sistema de refluxo foi satisfatória para a obtenção de um método seguro para determinação dos macros constituintes por FAAS, com um método relativamente simples com resultados exatos e precisos. Os resultados obtidos pela análise realizada por MIP OES foram apropriados e com vantagens em relação a técnica de FAAS por se tratar de uma análise multielementar e oferecer um tempo de análise relativamente inferior. Por possuir um gerador de nitrogênio também faz com que a técnica MIP OES seja ainda mais vantajosa, pois elimina os custos com a utilização de gases inflamáveis e caros. Além do mais, a técnica apresenta limites de detecção comparáveis aos obtidos por ICP OES, oferecendo um excelente custo benefício e assim podendo ser implementada em análises de rotina.

O método proposto para a análise de LIBS das tintas com validação cruzada com FAAS foi satisfatório com algumas ressalvas. Quando analisado Cu, as concentrações estimadas foram concordantes para as três amostras de tinta. Para Fe, os resultados foram adequados somente para a amostra B, já para as amostras A e C, como as concentrações eram relativamente baixas e o branco analítico era relativamente alto, o método não foi adequado. Uma possível solução para este problema seria confeccionar discos de teflon como suporte para a amostra isentos de Fe. Para a análise de Zn na amostra C, melhores resultados possivelmente poderiam ser obtidos através de uma curva de calibração diferente da curva feita para Cu, já

que a concentração deste elemento era maior. O método proposto apresentou simplicidade com um mínimo de preparo de amostra, pois eram realizados somente diluições das tintas. Outra questão de grande importância foi a elucidação referente à sensibilidade obtida por LIBS quando utilizada uma amostra de tinta em suspensão, mostrando que o tamanho de partícula exerce grande influência nas análises por LIBS. O método ainda se mostrou promissor para a análise de outros tipos de tintas, podendo apresentar adequada aplicabilidade na indústria para análise de controle de qualidade.

6. Referências Bibliográficas

Almeida, E.; Diamantino, T. C.; de Sousa, O.; Marine Paints: The Particular Case of Antifouling Paints, **Progress in Organic Coatings**, 59: 2-20, 2007.

Alves, F. L.; Jardim, W. F.; Cadore, S.; Arruda, M. A. Z.; Emprego da amostragem de suspensão na determinação de Cu e Zn em lapa antártica e Ni em sedimento de rio por espectrometria de absorção atômica com chama, **Química Nova**, 24, 6, 756-760, 2001.

Alzieu, C.; Environmental impact of TBT: the French experience, **Science of the Total Environment** 258, 99-102, 2000.

American Society for Testing Materials. **ASTM D 3335-85a**; Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium and Cobalt in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy, 2009.

American Society for Testing Materials. **ASTM D 3618-05**; Standard Test Method for Detection of Lead in Paint and Dried Paint Films, 2010.

American Society for Testing Materials. **ASTM D 3718-85a**; Standard Test Method for Low Concentrations of Chromium in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy, 2010.

American Society for Testing Materials. **ASTM D 4764-01**; Determination by X-ray Fluorescence Spectroscopy of Titanium Dioxide Content in Paint, 2006.

Annibaldi, A., Illuminati, S., Truzzi, C., Libani, G., Scarponi, G., Pb, Cu and Cd distribution in five estuary systems of Marche, central Italy, **Marine Pollution Bulletin**, 96, 441-449, 2015.

Batista, R.M.; Castro, I.B.; Fillmann, G.; Imposex and butyltin contamination still evident in Chile after TBT global ban, **Science of the Total Environment**, 566, 446-453, 2016.

Bentlin, F. R. S., Pozebon, D., Deposí, F. S.; Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica, **Química Nova**, Vol. 32, 4, 884-890, 2009.

Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D.; Mello, P. A.; Flores, E. M. M.; Determination of trace elements in paints by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Analytical Chimica Acta**, 602, 23. 2007.

Brooks, S.J. e Waldock, M.; Copper Biocides in the Marine Environment. In: T. Arai, H. Harino, M. Ohji, and W.J. Langston, Ecotoxicology of Antifouling Biocides. **Springer**, Tokyo, 413-428, 2009.

Castro, I; Westphal, E; Fillmann, G; Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, 1021-1031, 2011.

Champ, M.A.; A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits, **Science of the Total Environment** 258, 21-71, 2000.

Castro, I.B., Westphal, E., Fillmann, G.; Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático, **Química Nova**, 34, 6, 1021-1031, 2011.

Economou,A.; Botitsi, H.; Antoniou, S.; Tsipi, D.; Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, 1216, 5856-5867, 2009.

Evans, E. H.; Day, J.A.; Palmer, C.D; Smith, C.M.M.; Advances in atomic spectrometry and related techniques, **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, 26, 1115-1141, 2011.

Fazenda, J. M. R.; **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**, São Paulo Abrafati: 2a ed., 1995.

Ferreira, S.L.C., Silva, L.O.B., Santana, F.A., Junior, M.M.S., Matos, G.D., Santos, W.N.L.; A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements, **Microchemical Journal**, 106, 307–310, 2013.

Godoi, A.F.L., Favoreto, R., and Santiago-Silva, M.; Contaminação Ambiental Por Compostos Organoestânicos, **Química Nova**, 26, 708-716, 2003.

Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; **Princípios de Análise Instrumental**, 6^a ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.

Katranitsas, A., Castritsi-Catharios J., Persoone, G.; The effect of a copper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of non-target marine organism, **Marine Pollution Bulletin**, 46, 1491-1494, 2003.

Kotrikla, A.; Environmental management aspects for TBT antifouling wastes from the shipyards, **Journal of Environmental Management**, 90, 77-85, 2009.

KRUG, F. J.; **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, Piracicaba, 1^a ed., 340, 2010.

Lee, M.R.N.; Kim, U.J.; Lee, I.S.; Choi, M.; Oh, J.E.; Assessment of organotin and tin-free antifouling paints contamination in the Korean coastal area, **Marine Pollution Bulletin**, 99, 157-165, 2015.

Magalhães, C. E. C.; Arruda, M. A. Z. A.; Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, **Química Nova**, 21, 4, 1998.

Miller-Ihli, N. J; Influence of Slurry Preparation on the Accuracy of Ultrasonic Slurry Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, 9, 1129, 1994

Mochida, K. e Fujii, K.; Toxicity for Aquatic Organisms. In: T. Arai, H. Harino, M. Ohji, and W.J. Langston, Ecotoxicology of Antifouling Biocides. **Springer**, Tokyo, 148-160.2009.

Nelson, J., Gilleland, G., Poirier, L., Leong, D., Hajdu, P., Linares, F. L.; Elemental Analysis of Crude Oils Using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy, **Energy&fuels**, 29, 5587-5594, 2015.

National Institute of Standards and Technology, (NIST) Atomic Spectra Database, Disponível em:
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, acessado em outubro de 2014.

Oreste, E. Q.; Oliveira, R. M.; Nunes, A. M.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Sample preparation methods for determination of Cd, Pb and Sn in meat samples by GFAAS: use of acid digestion associated with a cold finger apparatus versus solubilization methods; **Analytical Methods**, 5, 1590–1595, 2013.

Oreste, E.Q. , Jesus, A., Oliveira, R.M., Silva, M.M., Vieira, M.A., Ribeiro, A.S.; New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS, **Microchemical Journal**, 109, 5-9, 2013.

Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B.; Laser Induced Breakdown Spectroscopy, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 18, 463-512, 2007.

Pontes, M. J. C; Cortez, J.; Galvão, R. K. H. G.; Pasquini, C.; Araújo, M. C. U.; Coelho, R. M.; Chiba, M. K.; Abreu, M. F.; Madari, B. E.; Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain, **Analytica Chimica Acta** 642, 12–18, 2009.

Sadiq, M., Zaidi, T. H., Sheikheidin, S. Y.; Determination of trace metals in marine paints, **Environmental Contamination Toxicology**, 54: 451-459, 1995.

Santos Jr., D.; Tarelho, L. V. G.; Krug, F. J.; Milori, D. M. B. P.; Martin Neto, L.; Vieira Jr., N.D.; Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - fundamentos, aplicações e perspectivas, **Analytica**, 24, 72-81, 2006.

Schiff, K., Diehl, D., Valkirs, A.; Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels, **Marine Pollution Bulletin**, 48, 371–377, 2004.

Silva, F.L.F., Duarte, T.A.O., Melo, L.S., Ribeiro, L.P.D., Gouveia, S.T., Lopes, G.S., Matos, W.O.; Development of a wet digestion method for paints for the determination of metals and metalloids using inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Talanta**, 146, 188-194, 2016.

Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 8.ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

Song, K.; Lee, Y.; Sneddon, J.; Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry, **Applied Spectroscopy Reviews**, 32,183-235, 1997.

Thomas, K.V., McHugh, Mathew; Waldock, M.; Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate, **Science of The Total Environment**, 293: 117-127, 2002.

Ünal, S.; Yalcin, S.; Development of a continuous flow hydride generation laser-induced breakdown spectroscopic system: Determination of tin in aqueous environments, **Spectrochimica Acta Part B**, 65, 750-757, 2010.

WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic absorption spectrometry**, 3^a ed. comp. rev. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Review. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, **Progress in Organic Coatings**, 50: 75-104, 2004.

Zhao, Y., Li, Z., Ross, A., Huang, Z., Chang, W., Yang, K., Chen, Y., Wu, C.; Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, 112, 6-9, 2015.