

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a
Determinação de Metais e Metalóides em Tinta**

Mestranda: Fabrina Régia Stumm Bentlin

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon

Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, agosto 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FABRINA RÉGIA STUMM BENTLIN

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Prof^ª. Dr^ª. Dirce Pozebon
Orientadora

Porto Alegre, agosto de 2007.

É um paradoxo a Terra se mover ao redor do Sol e a água ser constituída por dois gases altamente inflamáveis. A verdade científica é sempre um paradoxo a ser julgada pela experiência cotidiana que se agarra à aparência efêmera das coisas.

Karl Marx (1818-1883).

Dedico esta conquista à minha mãe
Ruth, pela sua determinação e
coragem com que enfrenta os
obstáculos da vida, sendo para mim
um exemplo de mulher, amiga e
mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradecer é admitir que houve um momento em que se precisou de alguém; é reconhecer que o homem jamais poderá lograr para si o dom de ser auto-suficiente. Ninguém cresce sozinho; sempre é preciso um olhar de apoio, uma palavra de incentivo, um gesto de compreensão, uma atitude de amor. Por isso agradeço:

À Professora Dr^a Dirce Pozebon pela orientação dedicada, pelo constante aprendizado, pela oportunidade, incentivo e grande amizade.

A todos os meus familiares, especialmente minha mãe e meus irmãos pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos.

Aos colegas do laboratório D-217, pela ótima convivência, amizade e cooperação, especialmente aos amigos Eduardo Goldani e Suzana Frighetto Ferrarini por toda ajuda e apoio durante a execução deste trabalho.

À grande amiga Fernanda dos Santos Depoi, companheira incansável durante a realização desse trabalho, sempre apoiando e acalmando nos momentos difíceis.

Aos alunos do laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria pela ajuda, paciência e todo conhecimento compartilhado.

Ao Professor Dr Érico Marlon de Moraes Flores e ao Professor Dr Valderi Luiz Dressler por disponibilizar equipamentos e reagentes.

À Professora Dr^a Sandra Maria Maia, pela participação no exame de qualificação, à Professora Dr^a Clarisse Maria Sartori Piatnicki, ao Professor Dr Érico Marlon de Moraes Flores e ao Professor Dr Sílvio Luís Pereira Dias, pela participação da banca de dissertação e pelas valiosas sugestões.

Enfim, a todos que compartilharam deste ideal, agradeço esta vitória, com a mais profunda gratidão e respeito.

| Sumário | Pg. |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | <i>vii</i> |
| LISTA DE TABELAS | <i>x</i> |
| LISTA DE ABREVIATURAS | <i>xii</i> |
| RESUMO | <i>xiii</i> |
| ABSTRACT | <i>xv</i> |
| 1. INTRODUÇÃO | <i>1</i> |
| 1.1 HISTÓRICO | <i>1</i> |
| 1.2 COMPOSIÇÃO DA TINTA | <i>3</i> |
| 1.3 METAIS PRESENTES NAS TINTAS | <i>6</i> |
| 1.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TINTA | <i>7</i> |
| 1.5 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TINTA | <i>12</i> |
| 2. OBJETIVOS | <i>15</i> |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | <i>16</i> |
| 3.1 INSTRUMENTAÇÃO | <i>16</i> |
| 3.2 MATERIAIS E REAGENTES | <i>19</i> |
| 3.3 AMOSTRAS | <i>20</i> |
| 3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTO | <i>21</i> |
| 3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO | <i>24</i> |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | <i>26</i> |
| 4.1 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS MINORITÁRIOS E MAJORITÁRIOS | <i>26</i> |
| 4.2 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO | <i>31</i> |
| 4.3 ANÁLISE POR DS-GF AAS | <i>36</i> |
| 4.3.1 Temperaturas de pirólise e de atomização | <i>36</i> |
| 4.3.2 Massa de amostra | <i>43</i> |
| 4.3.3 Parâmetros de mérito | <i>48</i> |
| 4.3.4 Análise das amostras | <i>49</i> |
| 5. CONCLUSÕES | <i>53</i> |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | <i>55</i> |

Lista de Figuras

| | Pg. |
|--|-----|
| Figura 1: Sistema de microamostragem "Delves cup". A: tubo de quartz, B: suporte do tubo, C: cadinho de níquel (amostra), D: chama de ar-acetileno, E: ajuste vertical e F: ajuste horizontal. | 8 |
| Figura 2. Esquema de amostragem e preparo da amostra para a identificação dos pigmentos em obras artísticas. | 11 |
| Figura 3. Sistema de introdução de amostras sólidas. (a) 1 – módulo principal fixado no compartimento do forno de grafite, 2 – pinça metálica conectada no módulo principal, 3 – plataforma de grafite e (b) sistema instalado. | 18 |
| Figura 4. Fluxograma dos métodos e das técnicas empregados para a determinação de metais e metalóides em tintas. | 23 |
| Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 0,15 ng de Cd em solução aquosa e de Cd em 0,500 a 1,500 mg de tinta preta para tatuagem, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cd na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Cd em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações. | 37 |
| Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 0,8 ng de Co em solução aquosa e de Co em 0,300 a 0,800 mg de tinta verde para serigrafia, em presença de 500 ng de $Mg(NO_3)_2$. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Co na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Co em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações. | 38 |
| Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 2 ng de Cr em solução aquosa e de Cr em 0,300 a 1,000 mg de tinta preta para serigrafia. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cr na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Cr em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações. | 39 |

Figura 8. Perfis dos sinais atômicos (–) do Cr na tinta azul para serigrafia e dos sinais de fundo (–). Em (a) são mostrados os sinais na ausência de modificador ($Mg(NO_3)_2$) e em (b) na presença de $Mg(NO_3)_2$. Temperatura de pirólise: 1200 °C e de atomização: 2500 °C 39

Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 1 ng de Cu em solução aquosa e de Cu em 0,400 a 1,000 mg de tinta roxa acrílica, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cu na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Cu em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações. 40

Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 4 ng de Pb em solução aquosa e de Pb em 0,300 a 0,800 mg de tinta azul para serigrafia, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Pb na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Pb em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações. 41

Figura 11. Perfis dos sinais atômicos (–) de Pb e dos sinais de fundo (–), nas tintas azul, branca e preta para serigrafia, em presença de 50 ng de Pd; temperatura de pirólise: 700 °C e de atomização: 1900 °C. 41

Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 2 ng de Ni em solução aquosa e de Ni em 0,300 a 1,000 mg de tinta azul para serigrafia, em plataforma revestida com pó de carbono. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Ni na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Ni em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações. 42

Figura 13. Perfil dos sinais atômicos (–) do Ni na tinta azul para serigrafia e dos sinais de fundo (–). Em (a) são mostrados os sinais de Ni e do fundo na presença do modificador (pó de carbono) e em (b) os sinais na ausência de pó de carbono. Temperatura de pirólise: 1100 °C e de atomização: 2500 °C. 43

Figura 14. Concentração de Pb medida em função da massa de amostra introduzida no atomizador, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se à tinta preta para serigrafia e a escala da esquerda refere-se à tinta azul para serigrafia. 44

| | Pg. |
|--|-----|
| Figura 15. Concentração de Co determinada na tinta preta para tatuagem em função da massa de amostra introduzida no atomizador, em presença de 500 ng de $Mg(NO_3)_2$ | 45 |
| Figura 16. Concentração de Cu determinada na tinta roxa acrílica, em presença de 50 ng de Pd e em função da massa amostrada introduzida no atomizador. | 45 |
| Figura 17. Concentração de Cu determinada na tinta preta para tatuagem, em presença de 50 ng de Pd e em função da massa de amostra introduzida no atomizador..... | 46 |
| Figura 18. Concentração de Cr determinada nas tintas verde para tatuagem e roxa acrílica, em função da massa de amostra introduzida no atomizador. | 47 |
| Figura 19. Concentração de Ni determinada na tinta preta para tatuagem, em plataforma revestida com pó de carbono e em função da massa de amostra introduzida no atomizador. | 47 |
| Figura 20. Concentração de Cd determinada na tinta preta para tatuagem, em presença de 50 ng de Pd e em função da massa de amostra introduzida no atomizador. | 48 |

Lista de Tabelas

| | Pg. |
|---|-----|
| Tabela I. Produção anual de tintas no Brasil, em milhões de litros. | 2 |
| Tabela II. Faturamento anual com a venda de tintas no Brasil, em milhões de dólares. | 3 |
| Tabela III. Comparação entre os pigmentos orgânicos e inorgânicos. | 5 |
| Tabela IV. Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP OES. | 16 |
| Tabela V. Parâmetros instrumentais selecionados para as determinações por ICP-MS. | 17 |
| Tabela VI. Parâmetros instrumentais selecionados para as determinações dos respectivos elementos por DS-GF AAS e GF AAS. | 19 |
| Tabela VII. Programa de aquecimento do tubo de grafite utilizado nas determinações por DS-GF AAS e GF AAS. | 19 |
| Tabela VIII. Programa de aquecimento do forno de microondas. | 21 |
| Tabela IX: Quadro da análise de variância. | 24 |
| Tabela X. Concentrações dos elementos majoritários e minoritários nas tintas, expressas em % (m/m), determinadas por ICP OES. M: decomposição ácida em copo fechado com aquecimento em forno de microondas, A: decomposição com HNO ₃ em copo aberto e aquecimento convencional e F: decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). | 28 |
| Tabela XI: Valores de F , q e t , calculados a partir dos dados mostrados na Tabela X, com o nível de significância de 95 %. $F_{\text{crítico}} = 5,14$; $q_{\text{crítico}} = 4,34$ e $t_{\text{crítico}} = 2,78$; nc significa não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção, ou detectadas mediante somente um dos métodos. | 30 |
| Tabela XII. Concentrações dos elementos traço nas tintas, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinadas por ICP-MS. M: decomposição ácida em copo fechado com aquecimento em forno de microondas, A: decomposição com HNO ₃ em copo aberto e aquecimento convencional e F: decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). | 33 |

| | Pg. |
|---|-----|
| <p>Tabela XIII: Valores de F, q e t, calculados a partir dos dados mostrados na Tabela XII, com nível de significância de 95 %. $F_{\text{crítico}} = 5,14$; $q_{\text{crítico}} = 4,34$ e $t_{\text{crítico}} = 2,78$; nc significa não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção, ou detectadas mediante somente um dos métodos.</p> | 35 |
| <p>Tabela XIV: Parâmetros de mérito do método para a determinação dos elementos em tinta por DS-GF AAS; LD: limite de detecção, m_0: massa característica, R^2: coeficiente de correlação linear.</p> | 49 |
| <p>Tabela XV. Concentrações dos elementos, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores de concentração relacionados com as técnicas de ICP-MS e GF AAS são referentes à decomposição da amostra em forno de microondas. As incertezas são os desvios padrão de três determinações ($n = 3$).</p> | 51 |
| <p>Tabela XVI: Valores calculados para o teste F, teste q e teste t, a partir dos resultados obtidos na Tabela XIV, com o nível de significância de 95 %. $F_{\text{crítico}} = 5,14$; $q_{\text{crítico}} = 4,34$ e $t_{\text{crítico}} = 2,78$; nc significa não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção.</p> | 52 |

Lista de Abreviaturas

AAS – do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*

ABRAFATI – Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas

ASTM – do inglês, *American Society for Testing Materials*

ANOVA – do inglês, *Analysis of Variance*

CV AAS – do inglês, *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*

DS-GF AAS – do inglês, *Direct Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

ETV-ICP-MS – do inglês, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

FAAS – do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FTIR – do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GF AAS – do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HG-AAS – do inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*

ICP-MS – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ISO – do inglês, *International Organization for Standardization*

LA-ICP-MS – do inglês, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LD – do inglês, *Limit of Detection*

NAA – do inglês, *Neutron Activation Analysis*

RSD – do inglês, *Relative Standard Deviation*

SEM – do inglês, *Scanning Electron Microscopy*

v/v – volume por volume, descreve concentrações de soluções de ácidos concentrados

XRD – do inglês, *X-ray Diffraction Spectrometry*

XRF – do inglês, *X-ray Fluorescence Spectrometry*

Resumo

Neste trabalho são descritas metodologias para a determinação de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb e Sn), minoritários e majoritários (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Mg, Pb, Sr, Ti e Zn) em tintas de diferentes tipos e cores; tinta para uso em serigrafia (de cor branca, preta, azul, vermelha, verde e amarela), acrílica (de cor roxa) para pintura de madeira, esmalte (de cor branca, verde e amarela) e para tatuagem (de cor preta, vermelha, verde e amarela). Os elementos traço foram determinados por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) e os majoritários e minoritários por ICP OES (espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado).

As tintas foram decompostas mediante três diferentes métodos. (1) Em forno de microondas, sendo pesados cerca de 0,200 g de amostra em frasco de quartzo, adicionados 8 mL de HNO₃ e a mistura adequadamente aquecida. (2) Decomposição segundo o método descrito na ASTM D335-85a, com algumas alterações (menos massa de amostra foi utilizada no presente trabalho). Foram pesados 0,200 g de tinta em copo Becker, adicionados 5 mL de HNO₃ (1:1) e a mistura levada à secura em uma chapa de aquecimento, sem ferver. O resíduo foi queimado em forno mufla a 500 °C por 2 horas e a cinza resultante solubilizada com 10 mL de HNO₃ (1:1), sob aquecimento brando em chapa aquecida, até a obtenção de um volume final de 5 mL. Método (3), semelhante ao (2), porém no método (3) foi utilizado cadinho de Pt, com uma temperatura de queima de 600 °C, sendo adicionados às cinzas 2 mL de HF e 4 mL de HNO₃ e o volume da mistura reduzido a 3 mL. Em todos os métodos de decomposição utilizados a solução da amostra foi transferida para frasco de polipropileno graduado e o volume elevado a 50 mL com água.

O método de decomposição de tinta em copo de quartzo fechado com aquecimento em forno de microondas pode ser uma alternativa ao método da ASTM, pois se obteve bons resultados para a maioria dos elementos majoritários pesquisados. A exceção foi o Ti, cujos resultados obtidos foram melhores mediante utilização de HF e aquecimento em cadinho de Pt, sendo obtidas concentrações muito mais altas e estatisticamente diferentes daquelas determinadas através dos outros métodos.

Em relação aos elementos traço, as diferenças entre os resultados obtidos foram maiores, pois mediante os procedimentos em sistema aberto obtiveram-se, para alguns elementos (Mn, Ni e Pb), concentrações mais altas e estatisticamente diferentes. No entanto, o As foi perdido e não detectado quando as amostras foram decompostas em

sistema aberto. Além disso, as concentrações de Sb e Sn determinadas mediante os três métodos de decomposição empregados foram significativamente diferentes. Nas tintas para tatuagem foram encontradas baixas concentrações dos elementos investigados, ou não detectadas. As exceções foram o Zn e o Cu nas tintas preta e verde respectivamente, em que foram determinadas concentrações relativamente altas (em torno de 0,45%).

Foi também desenvolvida metodologia para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb por DS-GF AAS (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos). Parâmetros como as temperaturas de pirólise e de atomização, o uso de modificadores e a quantidade de massa introduzida no atomizador foram avaliados. A calibração foi realizada com padrões aquosos, cujos coeficientes de correlação linear (R^2) das curvas de calibração foram, no mínimo, 0,998. No entanto, observaram-se limitações quanto à quantidade de tinta que pode ser introduzida no atomizador, que é limitada a alguns mg. Os modificadores químicos utilizados foram Pd para a determinação de Cd, Cu e Pb, $Mg(NO_3)_2$ para a determinação de Co e pó de carbono para a determinação de Ni. O limite de detecção (LD) do Cd foi $0,45 \text{ ng g}^{-1}$, enquanto que os LDs do Co, Cr, Cu, Ni e Pb foram; 0,11; 0,03; 0,21; 0,03 e $0,06 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. As massas características foram 1,21; 10,9; 7,45; 10,7; 19,6 e 21,8 pg de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, respectivamente. Para a validação da metodologia, os resultados da análise por DS-GF AAS foram comparados com os obtidos por GF AAS e ICP-MS, determinados na solução da amostra de tinta decomposta em forno de microondas. Concluiu-se que a DS-GF AAS é adequada para a determinação de elementos traço em tinta, pois, para a maioria das amostras, as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb determinadas mediante essa técnica não foram significativamente diferentes daquelas determinadas por ICP-MS e GF AAS.

Abstract

This work deals with methodologies for the determination of trace (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb e Sn), minor and major elements (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Mg, Pb, Sr, Ti e Zn) in paints. Paints of different types and colors were analyzed: silkscreen paints (white, black, blue, red, green and yellow), acrylic purple paint for wood, enamel paint (white, green and yellow) and tattoo ink (black, red, green and yellow). Trace elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), while major and minor elements were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

The paints samples were decomposed by means of three different methods. (1) In microwave oven using quartz vessel, where 0,200 g of sample and 8 mL of HNO₃ were added and the mixture submitted to microwave irradiation. (2) Decomposition according to the ASTM D335-85a method (excepting the sample mass that was reduced in the present work). To 0,200 g of paint in glass vessel 5 mL of HNO₃ (1+1) were added and the mixture heated to dryness in a hot plate, without the boiling of the mixture. The residue was burned in furnace at 500 °C for 2 hours and the attained ash was dissolved with 10 mL of HNO₃ (1:1). Then, the attained solution was heated kindly and the volume reduced to 5 mL. Method (3) was carried out in a similar way as method (2), but in method (3) a Pt crucible was used, the ashing temperature elevated to 600 °C and 2 mL of HF and 4 mL of HNO₃ were added to the attained ashes. Then, the mixture was heated and the volume reduced to 3 mL. In methods (1), (2) and (3) the solutions of the samples were transferred to graduated polypropylene vessel and the volume completed to 50 mL with water.

The microwave oven-decomposition method using quartz vessel can be an alternative to the ASTM method, since good results were obtained for major and minor elements. However, better results were obtained for Ti by using HF and heating in Pt crucible, which concentrations found were higher and significantly different than those obtained using the other methods.

Regarding to trace elements, more differences were found. By using open vessels higher and statistically different concentrations of some elements were found (Mn, Ni e Pb). However, As was completely lost and not detected by using open vessel. Additionally, the concentrations of Sb and Sn determined by the different methods were significantly different. Low concentrations, or bellow the limits of detection (LDs),

were found in the tattoo inks, excepting Zn and Cu in the black and green ones, respectively. The concentrations of Zn and Cu in these paints were high (about 0.45%).

It was also developed a method for the determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (DS-GF AAS). Parameters like pyrolysis and atomization temperatures, use of modifier and amount of sample mass introduced in the atomizer were evaluated. The modifiers employed were Pd for Cd, Cu and Pb, $Mg(NO_3)_2$ for Co and carbon powder for Ni. Calibration was carried out with aqueous solutions, while the linear correlation coefficients (R^2) of the attained calibration curves were at least 0.998. However, the amount of sample introduced in the atomizer was limited to few mg. The LD of Cd was 0.45 ng g^{-1} , whereas those of Co, Cr, Cu, Ni and Pb were 0.11, 0.03, 0.2, 0.03 and $0.06 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The characteristic masses were 1.21, 10.9, 7.45, 10.7, 19.6 and 21.8 pg of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb, respectively. The concentrations measured by DS-GF AAS were compared to those found in the digested samples, which were measured by GF AAS and ICP-MS. It was concluded that the DS-GF AAS technique is suitable for the determination of trace elements in paints. The concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb measured in most samples by DS-GF AAS were not significantly different than those found by ICP-MS and GF AAS.

1. INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO

A origem das tintas vem da pré-história, quando os povos faziam suas pinturas e desenhos no interior das cavernas. Alguns desses desenhos foram feitos em monocromia, com óxidos de ferro natural ou ocre vermelho. Outros artistas da era paleolítica usavam um conjunto de materiais que consistia de cal, carvão, ocre vermelho ou amarelo e terra verde. Os egípcios utilizavam as tintas em artes decorativas de paredes, sarcófagos e papiros manuscritos, feitas há cerca de 4000 a.C, período em que desenvolveram a etapa de lavagem do pigmento para aumentar sua força e pureza.¹ Foi também durante esse período que surgiram os primeiros pigmentos sintéticos, embora algumas das primeiras cores egípcias fossem derivadas de solo natural. O que hoje é conhecido como Azul do Egito era composto de óxido de cálcio, alumina, sílica, resíduos à base de hidróxido de sódio e óxidos de cobre.²

No período clássico, os materiais utilizados pelos gregos e romanos eram similares àqueles empregados pelos egípcios. A contribuição dos gregos foi a produção de um pigmento branco, à base de carbonato de chumbo, obviamente tóxico, utilizado em cosméticos, principalmente no pó que as mulheres aplicavam no rosto. Esse pigmento foi utilizado até meados do século XIX.¹

No período que compreendeu a idade média e o renascimento foram usadas cores brilhantes e bem definidas, tais como tons vermelhos, azuis, verdes e amarelos. Após o renascentismo, cresceu o interesse pela utilização de tintas, sendo que cada artista fabricava seus próprios pigmentos.³ O primeiro pigmento quimicamente sintetizado foi feito na Alemanha em 1704, por Diesbach, que na busca de pigmentos vermelhos, acidentalmente produziu um pigmento azul, o qual atualmente é conhecido como azul da Prússia.¹

O pigmento de cor verde-esmeralda foi descoberto em 1788, dando origem à primeira tinta, que foi, provavelmente, a primeira comercializada, na Áustria. Essa tinta era à base de As, que é um elemento tóxico. Uma das teorias sobre a morte de Napoleão Bonaparte é que ela foi causada por envenenamento com As, pois durante seu exílio permaneceu em local que havia sido pintado com esta tinta.¹ Outro caso de envenenamento por tinta é o pintor Cândido Portinari, que se acredita ter falecido envenenado por Pb, devido à sua mania de limpar a tinta de seus pincéis com a boca,

atraído, talvez, pelo sabor adocicado de muitos sais de Pb, que em certa época no passado, eram utilizados como adoçantes.⁴

Durante muito tempo a formulação de uma tinta era altamente sigilosa, passada de geração a geração e, como eram feitas em pequenas quantidades, eram utilizados moinhos arcaicos e métodos de misturas manuais e trabalhosos, tornando o produto caro e disponível apenas para a classe com mais alto poder aquisitivo.

Foi com a Revolução Industrial que o desenvolvimento de tintas aumentou e é desse período que datam as primeiras fábricas. Como a maioria das ciências, a indústria de tintas sofreu um grande desenvolvimento, através da descoberta de novas matérias-primas e tecnologias de fabricação. No Brasil, a primeira fábrica de tintas foi fundada por Paulo Hering, em 1886, em Blumenau, Santa Catarina.² Depois surgiram outras, mas, somente a partir do último século, esse ramo de empresa cresceu no país, espalhando-se por todas as regiões.

A indústria de tinta cresceu muito no Brasil e, atualmente, produz aproximadamente 1 bilhão de litros por ano chegando a um faturamento de 2 bilhões de dólares, como pode ser visto nas Tabelas I e II. As tintas produzidas são geralmente destinadas ao setor imobiliário, à indústria automotiva, indústria em geral e repintura, sendo a maior quantidade destinada ao setor imobiliário.²

Tabela I. Produção anual de tintas no Brasil, em milhões de litros.

| Ano | Destino e Quantidade | | | | Total |
|------|----------------------|-----------|----------------------|-------|-------|
| | Imobiliária | Repintura | Indústria Automotiva | Geral | |
| 2006 | 741 | 40 | 40 | 147 | 968 |
| 2005 | 722 | 40 | 39 | 141 | 942 |
| 2004 | 701 | 37 | 37 | 138 | 913 |
| 2003 | 662 | 34 | 31 | 133 | 860 |
| 2002 | 663 | 33 | 30 | 131 | 857 |
| 2001 | 654 | 32 | 30 | 127 | 843 |
| 2000 | 653 | 30 | 28 | 119 | 830 |

Fonte: Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas – ABRAFATI.²

Tabela II. Faturamento anual com a venda de tintas no Brasil, em milhões de dólares.

| Ano | Faturamento e Destino | | | | Total |
|------|-----------------------|-----------|----------------------|-------|-------|
| | Imobiliária | Repintura | Indústria Automotiva | Geral | |
| 2006 | 1206 | 191 | 152 | 501 | 2050 |
| 2005 | 1110 | 180 | 135 | 455 | 1880 |
| 2004 | 888 | 139 | 107 | 366 | 1500 |
| 2003 | 792 | 119 | 79 | 330 | 1320 |
| 2002 | 672 | 101 | 67 | 280 | 1120 |
| 2001 | 837 | 128 | 90 | 350 | 1405 |
| 2000 | 910 | 140 | 90 | 380 | 1520 |

Fonte: Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas – ABRAFATI. ²

1.2 COMPOSIÇÃO DA TINTA

Há algumas maneiras de se definir o que é "tinta". No dicionário de Língua Portuguesa, por exemplo, um dos significados encontrados para "tinta" é: "substância química corante, que adere à superfície a qual se aplica e é usada para a pintura". Uma definição bastante simples e didática, porém, sem a dimensão exata do que é tinta.

A tinta pode ser definida como um líquido de composição pigmentada, o qual é convertido em um filme sólido opaco, depois da aplicação na forma de uma camada fina sobre os mais variados substratos, a saber: madeira, metais, reboco, concreto, plástico, telhados, pisos, couro, tecidos, papéis, pele humana, etc.⁵ Os dois objetivos básicos de uma tinta são a proteção e o embelezamento.

A tinta é formada basicamente pelos seguintes componentes: resinas, aditivos, solventes e pigmentos. ⁵ A resina é a parte não-volátil da tinta, que serve para agregar as partículas do pigmento. É a formadora do filme propriamente dito, ou seja, é quem promove a transformação da tinta do estado líquido para o sólido, também conhecida como ligante. Sem a presença da resina, todos os demais componentes de uma tinta não teriam aderência junto ao substrato. A resina confere à tinta as propriedades físico-químicas mais significativas, tais como secagem, resistência química, dureza, flexibilidade, aderência e brilho.

As tintas podem ser classificadas segundo a resina que as compõe. Têm-se assim tintas alquídicas (contendo poliéster derivado de ácidos dicarboxílicos como anidrido ftálico e anidrido maléico, polimerizados com polióis, como o etileno glicol, glicerina e derivados de ácidos graxos), tintas látex acrílico (à base de água e ligantes sintéticos, como acrílico, vinil acrílico ou estireno acrílico), tintas epóxi (compostas por moléculas contendo grupos reativos epoxídicos que reagem com ácidos graxos e formam os ésteres de epóxi) etc.⁵

Os aditivos são compostos adicionados, em pequenas quantidades, às tintas, para prevenir e/ou inibir alguns efeitos indesejáveis que podem surgir no produto final. Os aditivos são os agentes secantes (aceleram a oxidação em tintas à base de resinas alquídicas de secagem ao ar), espessantes (fornecem a viscosidade apropriada, e influenciam na espessura do filme e sua fluidez quando aplicado), biocidas (bactericidas usados para evitar que bactérias cresçam sobre a pintura e fungicidas, para desestimular o crescimento de fungos e algas na superfície da tinta), inibidores de corrosão (inibem o ataque do metal, do recipiente ou substrato), entre outros.⁵

O solvente também é chamado de veículo, o qual proporciona a consistência desejada e possibilita a aplicação do pigmento e do ligante à superfície que está sendo pintada. Conforme o solvente utilizado, a tinta é dividida em dois grupos: tinta à base de água e à base de solvente orgânico.⁵

Os pigmentos são partículas sólidas em forma de pó, constituídas por compostos orgânicos ou inorgânicos, de diferentes cores, ou fluorescentes. Os pigmentos conferem cor e poder de cobertura à tinta, aumentam a proteção e durabilidade da pintura, diminuindo o impacto dos fatores corrosivos da atmosfera, como radiação ultravioleta, umidade e gases corrosivos. Nas tintas, os pigmentos afetam a viscosidade, o escoamento, a durabilidade, resistência e outras propriedades físicas.⁵

O corante é também um aditivo das tintas, salienta-se que as diferenças básicas entre pigmentos e corantes são o tamanho das partículas e a solubilidade no meio em que são inseridos. As partículas dos pigmentos são, no geral, maiores e insolúveis, enquanto que os corantes são moléculas solúveis e com capacidade de migrar para a superfície do material, causando mudanças na coloração do produto.⁶

Os pigmentos orgânicos que apresentam na sua estrutura química grupamentos chamados cromóforos (por exemplo, grupos AZO, nitroso, nitro, entre outros) e auxocromos (por exemplo, hidroxila, aminas, metila, entre outros) são menos estáveis, comparados aos inorgânicos. Os pigmentos orgânicos conferem menor resistência à

energia luminosa, menor poder de cobertura e maior custo. Porém, são mais brilhantes e a tinta que os contém é menos densa, conforme a Tabela III, onde são mostradas características relevantes dos pigmentos.⁵

Muitos dos pigmentos inorgânicos são constituídos por óxidos, cromatos e sulfatos de metais, nos quais se encontram elementos que podem ser considerados tóxicos, como, por exemplo, os metais Cd, Cr, Pb, Co e Hg.³

Tabela III. Comparação entre os pigmentos orgânicos e inorgânicos.⁵

| Características | Orgânicos | Inorgânicos | Observações |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|--|
| Cor | brilhante e límpida | opaca | |
| Resistência à luz | variável | excelente | ligações de compostos inorgânicos são mais estáveis ao UV do que de orgânicos |
| Resistência ao calor | limitada a 300 °C | maior | poucos compostos orgânicos são estáveis a altas temperaturas, pois decompõem-se ou fundem-se |
| Poder de cobertura | usualmente mais baixo | alto | |
| Facilidade de dispersão | variável | maior | |
| Toxicidade | variável | superior | tipos de metais presentes na constituição química |
| Resistência a agentes químicos | variável | variável | |
| Densidade | baixa | alta | |
| Custo | mais alto | mais baixo | |

1.3 METAIS PRESENTES NAS TINTAS

Os metais que compõem os pigmentos podem oferecer riscos à saúde dos seres humanos. Como exemplos de elementos tóxicos citam-se o Cd, o Co e o Pb. O Cd é cumulativo no organismo, causando distúrbios gastrointestinais, traqueobronquite, pneumonite e edema pulmonar. Exposições a altos níveis desse metal podem ocasionar diversos efeitos, principalmente em pessoas com deficiências nutricionais.⁷

O Co é um elemento essencial e tem um papel importante na nutrição animal, porém, em níveis mais altos, causa diarreia, perda de apetite, hipotermia e aumento do fluxo sanguíneo, podendo levar a anemia por causar a baixa absorção de ferro.⁸

Os sintomas do envenenamento agudo por Pb são distúrbios de, praticamente, todas as partes do organismo - sistema nervoso central, sangue e rins – culminando com a morte. Em doses baixas, há alteração na produção de hemoglobina e a exposição ao Pb produz efeitos a longo prazo, os quais persistem mesmo após o desaparecimento dos sintomas clínicos.⁹ As crianças são mais susceptíveis; mesmo em pequenas concentrações na corrente sanguínea, o Pb pode causar sérios danos ao sistema nervoso central, reduzindo significativamente o QI (quociente de inteligência) e a capacidade de aprendizado de uma criança normal. Embora o Pb seja muito pouco absorvido nos intestinos, ele é cumulativo no organismo, concentrando-se finalmente nos ossos.¹⁰

As tintas à base de Pb foram largamente utilizadas em residências da Europa e dos Estados Unidos até os anos 40 e, em menor extensão, até os anos 70, quando severas restrições foram impostas ao seu uso. Porém, em países da Ásia, ainda são utilizadas tintas com alta concentração de Pb, como é o caso da Índia.¹¹

No Brasil, foi aprovado recentemente (fevereiro de 2007) o projeto de Lei N° 5.334/2005, que fixa o limite máximo de Pb em 0,06%, em tintas para uso imobiliário, infantil e escolar, vernizes e materiais similares de revestimento de superfícies, determinado em base seca ou conteúdo total não-volátil.¹² Isso demonstra que está havendo uma maior conscientização dos riscos que esse metal pode causar à saúde humana.

1.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TINTA

A matriz da tinta é complexa de difícil decomposição, tendo-se em vista a presença de diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Além disso, os sais que permanecem na solução da amostra que foi decomposta podem interferir na determinação do analito. Assim sendo, os métodos descritos nas normas técnicas^{13,14} para a determinação de metais em tintas, restringem a aplicação a um pequeno grupo de elementos (Cd, Co e Pb). Nesse sentido, o estudo e desenvolvimento de novas metodologias de determinação de metais e metalóides em tinta são muito importantes.

Um dos primeiros trabalhos relacionados com a determinação de metais em tinta foi realizado por Lau e Li¹⁵, que determinaram Pb e Cd por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), utilizando a técnica de microamostragem "Delves cup" (Figura 1) e aplicada para amostras líquidas (método A) e sólidas (método B). O método A consistiu em adicionar 10 µL da suspensão da tinta em cadinho de níquel e evaporar o solvente em chapa de aquecimento, sendo o resíduo queimado em forno mufla a 400 °C. Após, o cadinho de níquel contendo a cinza foi introduzido no tubo de quartzo para posterior determinação do analito. Já o método B consistiu em pesar aproximadamente 0,01g de tinta no cadinho de níquel e a queimar a mesma em forno mufla a 500 °C. Depois o cadinho de níquel foi colocado no tubo de quartzo e realizado a determinação do analito. Ambos os procedimentos foram aplicados à análise de tintas à base de água e à base de solventes orgânicos, que foram comparados com o método convencional (queima da tinta a 500 °C e dissolução do resíduo com a mistura contendo HCl e HNO₃ na proporção 1:1). As concentrações de Pb e Cd foram determinadas pelo método da adição de padrão; os valores obtidos mediante os três procedimentos foram concordantes, tanto para Pb como para Cd. No entanto, pelo método B, que utilizava amostra sólida, a concentração dos metais que podia ser determinada era limitada pela pequena quantidade de amostra que podia ser colocada no cadinho de níquel.

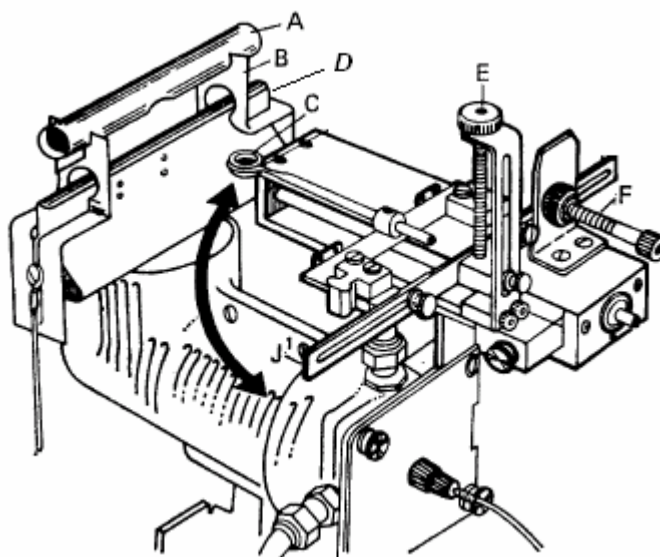


Figura 1. Sistema de microamostragem "Delves cup". A: tubo de quartzo, B: suporte do tubo, C: cadinho de níquel (amostra), D: chama de ar-acetileno, E: ajuste vertical e F: ajuste horizontal. ¹⁶

Hausknecht *et al.*¹⁷ compararam três métodos de preparação de amostra de tinta para a determinação de Pb por F AAS. O primeiro método consistiu na queima da tinta por uma hora a 500 °C e dissolução do resíduo com HNO₃ (1:1), em copo aberto; o segundo método consistiu na decomposição da tinta com HNO₃ (1:1), com aquecimento em torno de 80 °C, mas sem a etapa prévia de queima. O terceiro método consistiu na queima da tinta a 300 °C e dissolução do resíduo com HNO₃ (1:1). Os resultados obtidos mediante a utilização do terceiro método foram melhores, ou seja, a recuperação de Pb foi melhor, pois ocorria a destruição da matriz sem a perda do analito, diferentemente do que ocorria mediante o primeiro método.

Corl¹⁸ também determinou Pb em tinta por F AAS. Ele comparou diferentes métodos de decomposição da amostra, utilizando HNO₃ em copo aberto e aquecimento convencional e em copo fechado e aquecimento em forno de microondas. Os resultados obtidos foram concordantes, porém a exatidão daqueles obtidos mediante a decomposição da amostra em copo fechado e aquecimento por microondas foi superior, além da maior rapidez da análise. Binstock¹⁹ e Guerrero e Todoli²⁰ também utilizaram a digestão ácida assistida por microondas para a decomposição de tinta, obtendo boa recuperação de Pb, na determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Paudyn *et al.*²¹, empregando digestão ácida (adição das misturas HNO₃/HF e HNO₃/HCl) assistida por microondas, determinaram Pb, Ba, Zn, Ca, Ti, S, Mg, Al, Cu, Sb, Mn em amostra certificada de tinta (NIST SRM 1579) por ICP OES. A análise por ativação neutrônica (NAA) foi utilizada como método de referência. As concentrações de Pb, Ba, Zn, Ca, Ti, S, Mg, Al, Cu, Sb e Mn medidas por ambas as técnicas foram concordantes, quando a amostra foi decomposta com a mistura HNO₃/HF. Entretanto, quando eles utilizaram a mistura HNO₃/HCl as concentrações de Ba, Ti, Cu e Sb foram significativamente diferentes.

Em outro trabalho, Paudyn e Smith²² determinaram Pb, Ca, Cr, Co, Al, Zn, Mn, Mg e Fe por ICP OES, empregando diferentes métodos de decomposição da amostra. Utilizaram as misturas HNO₃/HCl na proporção de 1:3, HNO₃/HClO₄ na proporção de 5:1 e somente HNO₃, para decompor a tinta em copo aberto sob aquecimento convencional. Já para a decomposição assistida por microondas foi usado apenas o HNO₃. De maneira geral, as melhores recuperações dos analitos foram obtidas quando aplicada a decomposição em forno de microondas. As piores recuperações foram obtidas mediante a adição da mistura HNO₃/HCl.

Sadiq *et al.*²³ compararam 3 procedimentos de preparo de tinta para uso marítimo e determinaram Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn por ICP OES. O primeiro procedimento foi por via seca, empregando água-régia para a decomposição. Já o segundo e terceiro procedimentos foram por via úmida, utilizando as misturas HNO₃/HClO₄ e HNO₃/H₂SO₄, respectivamente. As concentrações de Cd, Co, Mn e Ni determinadas mediante os diferentes procedimentos foram similares. No entanto, quando foi utilizada a mistura HNO₃/HClO₄ foram obtidos melhores resultados para Cr e Cu. Para Ba e Zn, as maiores concentrações foram encontradas quando utilizada a decomposição por via seca. Entretanto, as concentrações de Pb e V encontradas foram menores mediante esse procedimento.

Vicián e colaboradores²⁴, empregando digestão ácida (adição das misturas HNO₃/HF/HClO₄, HNO₃/HCl, HNO₃/H₂O₂ e somente HNO₃ ou HCl) assistida por microondas, determinaram Pb em amostra certificada de tinta (NIST SRM 1579) por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os valores obtidos foram concordantes com o certificado, quando empregaram apenas HNO₃ ou combinado com outros ácidos. Entretanto, quando utilizaram somente HCl, os valores encontrados foram menores que os certificados, possivelmente por causa da precipitação do Pb.

Na literatura também são encontrados trabalhos reportando a análise de pigmentos inorgânicos encontrados nas tintas, que são, em muitos casos, os constituintes mais difíceis de serem solubilizados ou decompostos. Korn *et al.*²⁵ compararam quatro procedimentos de decomposição de TiO₂ (pigmento amplamente utilizado em tintas), usando as misturas (NH₄)₂SO₄/H₂SO₄, HF/H₂SO₄, HCl/HNO₃/HF, e somente H₃PO₄. A mistura (NH₄)₂SO₄/H₂SO₄ decompôs completamente a amostra sob aquecimento a 250 °C por 30 minutos; com a mistura HF/H₂SO₄ o tempo necessário foi 4 horas, e com aquecimento a 200 °C em forno de microondas e adição de HCl/HNO₃/HF o tempo necessário foi de apenas 20 minutos. Quando foi utilizado H₃PO₄ e aquecimento a 250 °C, 15 minutos foram suficientes para a decomposição da amostra. Contudo o H₃PO₄ não se mostrou viável devido à alta viscosidade da solução resultante da amostra, que interferia no transporte da solução e sua nebulização, na determinação de Al, Cd, Cr, Fe, Mn, P, Zn e Zr por ICP OES.

Goltz *et al.*²⁶ identificaram pigmentos presentes na pintura de quadros artísticos, retirando pequena quantidade de material através de um cotonete de algodão, que foi levemente passado sobre a superfície pintada. Posteriormente, o algodão foi colocado em um frasco de poliestireno ao qual foram adicionados entre 100 - 400 µL de HNO₃ e a mistura deixada em repouso durante 2 - 10 minutos. Em seguida, o volume da mistura foi elevado a 1,5 mL e os elementos Cd, Cr, Fe e Zn determinados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Embora as intensidades dos sinais dos metais fossem altas, os pigmentos presentes, CdS, Cr₂O₃, Fe₂O₃ e ZnO, somente puderam ser identificados mediante espectroscopia Raman.²⁷

Em outro trabalho, Goltz e colaboradores²⁸ identificaram pigmentos (que com o passar do tempo haviam escurecido) em dois objetos artísticos (uma pintura em tela e um mapa). A amostragem foi realizada conforme ilustrada na Figura 2; o cotonete foi passado levemente na superfície pintada e após isso colocado em um copo Becker de poliestireno com capacidade para 2 mL, sendo adicionados 500 µL de HNO₃. Depois de uma hora de repouso e aquecimento brando, o algodão foi removido e o volume da solução elevado com água desionizada até a diluição desejada. Os metais presentes nos pigmentos (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn) foram determinados por GF AAS e também por espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). Na região da tela que era originalmente branca foram encontradas altas intensidades dos sinais de Ba e Zn, indicando que o pigmento branco era, provavelmente, BaSO₄ e ZnS. O escurecimento

foi atribuído à redução do ZnS a Zn elementar, que resultou em uma aparência escurecida na superfície da pintura. Na tinta retirada do mapa, na região vermelha, a intensidade do sinal do Pb era alta, enquanto que os sinais de Cr e Mn eram menores. Através de análise por espectroscopia Raman, foi concluído que a coloração vermelha era dada pelo Pb_3O_4 .

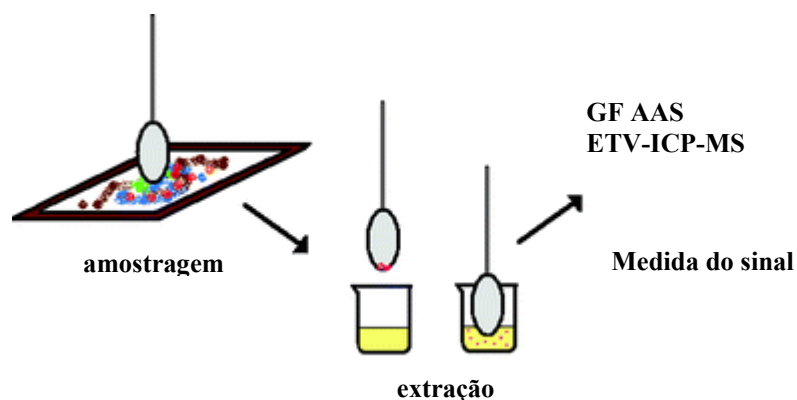


Figura 2. Esquema de amostragem e preparo da amostra para a identificação dos pigmentos em obras artísticas.

Além disso, foram encontrados trabalhos que reportam à possível contaminação de pintores e trabalhadores de fábricas de tintas por metais tóxicos como Pb, Cd e Cr. Pimenta e colaboradores²⁹ determinaram Pb, Cd e Zn em tinta, em cabelo de pintores profissionais e em cabelo de indivíduos que não trabalhavam no setor, por F AAS. Nesse estudo foi utilizado HCl, HNO₃ e H₂O₂ para a decomposição das amostras de tinta, sendo o método uma adaptação da Norma Internacional (ISO) n° 6713.³⁰ A concentração de Pb nas tintas variou de 0,004 a 9,04% (m/m), dependendo da cor e do tipo da tinta. As concentrações de Cd e de Zn não excederam a 0,004% (m/m) e 0,84% (m/m), respectivamente. Já nas amostras de cabelo dos pintores e não pintores as concentrações médias de Pb foram 24,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 6,97 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Esses resultados indicaram a contaminação dos pintores por Pb.

Tsai *et al.*³¹ determinaram Pb, Cr, Mn e Fe por GF AAS, em amostras de cabelo de trabalhadores de fábricas de tintas e de pessoas que não exerciam essa profissão. Constataram que as concentrações de Pb e Mn nas amostras de cabelo dos trabalhadores foram mais altas, aproximadamente 3 vezes maior, em comparação às dos outros profissionais. Entretanto, as concentrações de Cr e Fe foram semelhantes. Esses resultados demonstram a contaminação dos trabalhadores em fábricas de tinta por Pb e Mn.

1.5 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TINTA

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a determinação de metais e metalóides em tintas, dentre as quais podem ser citadas a F AAS^{17,18,32}, ICP OES¹⁹⁻²³, espectrometria de absorção atômica por geração de hidreto (HG AAS)²⁰, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS)²⁰ e com forno de grafite (GF AAS)^{26,28,33}, além da espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS)²⁷.

Enquanto isso, a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)³⁴, a espectrometria de difração de raios-X (XRD)^{34,35}, a espectrometria Raman^{26,28,34}, a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)^{34,35} e a microscopia eletrônica de varredura (SEM)³⁵ foram utilizadas para a identificação da estrutura química de pigmentos presentes nas tintas em diversas obras de arte.

Por exemplo, Ferrero e colaboradores³⁶ fizeram a identificação de um pigmento amarelo presente em pinturas artísticas, dos séculos XV e XVI, por XRF. Através dessa técnica foi possível identificar a composição do pigmento, formado basicamente por óxidos de Pb e Sn.

Também há trabalhos relacionados com análise de superfícies pintadas, feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, com ablação a laser (LA-ICP-MS)³⁷, focados em Química Forense. Hobbs e Almirall³⁸ fizeram determinação semiquantitativa de 16 elementos traço em fragmentos de tintas automotivas, por LA-ICP-MS. Foi possível fazer uma análise quantitativa do Pb, na maioria das amostras, mas os valores ficaram abaixo do limite de detecção (0,012 mg cm⁻²). Essa técnica pode ser considerada essencialmente não destrutiva, pois o material removido é muito pequeno (em torno de 500 ng), tempo de análise reduzido e a amostra não requer manipulação, além de alta sensibilidade e precisão. Entretanto, essa técnica possui algumas limitações, quanto à calibração, por tratar-se de amostragem direta de sólidos.

Até o presente momento, foram encontrados poucos trabalhos reportando a utilização da espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)²³, para a quantificação de metais em tintas. Muito embora essa técnica seja amplamente empregada na análise de diversos tipos de materiais,³⁹ tendo-se em vista a alta sensibilidade e caráter multielementar, presume-se que um dos motivos seja a

complexidade da matriz da tinta, que pode interferir na análise, uma vez que, em ICP-MS têm-se interferências isobáricas e físicas. As interferências isobáricas são causadas por íons atômicos ou moleculares, que têm a mesma massa nominal do analito, originando um sinal maior da razão massa/carga (m/z) de interesse. As interferências físicas, ditas interferências não espectrais, são exemplificadas pela redução do sinal por supressão de ionização ou por efeito espaço-carga, alteração das condições de nebulização, flutuações do plasma, deposição de material sobre os orifícios dos cones de amostragem (alto conteúdo de sólidos dissolvidos na amostra), entre outros.³⁹

O método oficial reportado na *American Society For Testing Materials* (ASTM)¹³ para a determinação de Pb, Cd e Co em tintas recomenda a utilização da F AAS, que detecta elementos presentes na tinta na ordem de mg kg^{-1} . Assim sendo, esse método é recomendado para a determinação de concentrações mais altas de Pb, Cd e Co (0,01 a 5 % (m/m) de Pb, 50 a 150 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cd e 50 a 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Co). Limites de detecção (LDs) relativamente mais baixos podem ser obtidos mediante a utilização de ICP OES, principalmente quando a emissão da radiação do analito é focada axialmente⁴⁰. Contudo, os LDs para a maioria dos elementos traço presentes nas tintas são maiores, se comparados aos da técnica de ICP-MS, mesmo que as interferências não espectrais sejam menos severas nas determinações por ICP OES.

A amostragem direta de sólidos por GF AAS, denominada DS-GF AAS (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos), já foi utilizada para análise direta de diversos materiais sólidos, tais como carvão, solo e sedimentos⁴¹, vitaminas⁴², catalisadores⁴³, entre outros. No entanto, não foram encontrados na literatura trabalhos que reportam a utilização dessa técnica para a análise de tintas. A DS-GF AAS é uma técnica promissora para a determinação de metais em tinta, pois além de boa sensibilidade e seletividade, a amostra não necessita de manipulação e preparo, sendo introduzida diretamente no forno de grafite e, conseqüentemente, o risco de contaminação é menor. Entretanto, possui algumas limitações, tais como calibração mais difícil, quantidade limitada de amostra que pode ser introduzida no tubo de grafite e, devido a sua elevada sensibilidade, as análises são restritas para amostras que apresentam uma baixa concentração de analito.⁴⁴

Em GF AAS, um tema de grande relevância é o uso de modificadores químicos, que permitem um aumento da temperatura de pirólise para que ocorra uma maior vaporização e eliminação dos componentes da matriz durante esta etapa, além de fixar o analito no tubo de grafite até a etapa de atomização (medição do sinal). O modificador

pode ser adicionado sobre a amostra quando essa já estiver na plataforma de grafite, antes de ser submetida ao programa de aquecimento. Ou ainda, pode estar presente no tubo, na forma de um depósito (modificador permanente), eliminando a necessidade de mistura com a amostra. Dentre os principais modificadores utilizados podem ser citados o Pd, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e NH_4NO_3 . Diferentes elementos são também empregados como modificadores permanentes, entre os quais: W, Ru, Rh e Pd.⁴⁵

Em resumo, pode-se afirmar que a escolha de uma ou outra técnica vai depender do analito, da concentração deste na tinta e da complexidade da matriz. A escolha dos reagentes e o método de decomposição da amostra também vão depender da técnica escolhida. Por exemplo, o HF ataca o vidro, enquanto que o HCl, o H_2SO_4 e o H_3PO_4 causam interferências espectrais nas determinações por ICP-MS.³⁹

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de métodos de análise de tintas, visando a determinação de metais e metalóides. Para isso, são investigados três métodos de preparo de amostra: 1) decomposição da tinta em copo fechado com aquecimento em forno de microondas; 2) decomposição da tinta com ácido nítrico em copo aberto e aquecimento convencional, seguindo o método oficial da ASTM D 3335-85a ¹³, recomendado para a determinação de Pb, Cd e Co e 3) decomposição da tinta com ácido fluorídrico em cadinho de Pt e aquecimento convencional. Elementos minoritários e majoritários são determinados por ICP OES e os elementos traço por ICP-MS, nas soluções das amostras obtidas mediante a utilização dos métodos 1, 2 e 3 acima. O segundo objetivo é avaliar as potencialidades da técnica DS-GF AAS para a determinação de elementos traço em tinta, além de desenvolver metodologias de análise mediante o uso dessa técnica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos elementos majoritários e minoritários foi realizada utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica (ICP OES) modelo Optima™ 2000 DV, da PerkinElmer. Argônio comercial (White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Como gás de purga do sistema óptico do equipamento foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996 %, da White Martins/Praxair. Os parâmetros instrumentais usados estão listados na Tabela IV.

Tabela IV. Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP OES.

| | |
|-----------------------------|---|
| Potência de radiofrequência | 1500 W |
| Vazão do gás principal | 15 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás auxiliar | 0,2 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás de nebulização | 0,8 L min ⁻¹ |
| Nebulizador | GemCone® |
| Câmara de nebulização | Scott Rytton® |
| Vista de observação | Axial e Radial |
| Resolução | Alta |
| Tempo de integração | Automático, 2,5 s a 5,0 s |
| Vazão da amostra | 2,0 mL min ⁻¹ |
| Comprimentos de onda, nm | Al(I) (396,153), Ba(II) (233,527), Ca(II) (317,933), Cr(II) (267,716), Cu(I) (327,393), Mg(I) (285,213), Pb(II) (220,353), Sr(II) (407,771), Ti(II) (334,940) e Zn(II) (206,20) |
| Replicatas | 2 |

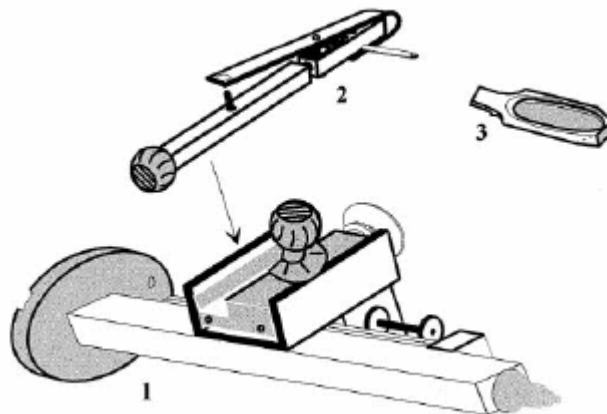
Para a determinação dos elementos traço foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da PerkinElmer/SCIEX (modelo ELAN[®] DRC II), cujos principais parâmetros instrumentais estão listados na Tabela V. Argônio comercial (White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar.

Tabela V. Parâmetros instrumentais selecionados pra as determinações por ICP-MS.

| | |
|-------------------------------|--|
| Potência do Plasma | 1300 W |
| Vazão do gás do Plasma | 15 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás auxiliar | 1,2 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás de nebulização | 1,16 L min ⁻¹ |
| Cone de amostragem e “skimer” | Pt |
| Resolução | 0,7 u, a 10 % da altura do pico |
| Modo de Leitura | “peak hopping” |
| Replicatas | 3 |
| Detector | dual |
| Isótopos | ⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd, ⁶⁰ Co, ⁵³ Cr, ⁶⁵ Cu, ⁵⁵ Mn, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹²¹ Sb e ¹²⁰ Sn |

Os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb foram também determinados por DS-GF AAS, utilizando-se um equipamento da Analytikjena, modelo ZEE nit[®] 60, equipado com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, amostrador de sólidos, tubos e plataforma recobertos com grafite pirolítico, especiais para amostras sólidas. O espectrômetro é conectado a uma balança eletromecânica (Sartorius M500P), com resolução de 0,001 mg e tara máxima de 2 g. Utilizou-se como gás de purga argônio comercial da White Martins/Praxair. O arranjo do sistema de amostragem direta de sólidos é mostrado na Figura 3. O comprimento de onda, a abertura da fenda do monocromador e a corrente da fonte de radiação são mostrados na Tabela VI. Nesse equipamento, com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, o campo magnético pode ser variado de 0,4 a 0,8 T, alterando a sensibilidade, que pode ser mais alta ou mais baixa.⁴⁶ Dessa forma, a faixa de concentração dinâmica da curva de calibração pode ser ampliada. Esse recurso foi utilizado porque as concentrações dos elementos investigados eram diferentes nas amostras de tinta analisadas.

(a)



(b)



Figura 3. Sistema de introdução de amostras sólidas. (a) 1 – módulo principal fixado no compartimento do forno de grafite, 2 – pinça metálica conectada no módulo principal, 3 – plataforma de grafite e (b) sistema instalado.⁴⁷

Tabela VI. Parâmetros instrumentais para as determinações dos respectivos elementos por DS-GF AAS e GF AAS.

| Parâmetros | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Comprimento de onda (nm) | 228,8 | 240,7 | 357,9 | 324,8 | 232,0 | 283,3 |
| Corrente de lâmpada (mA) | 4,0 | 5,0 | 4,0 | 3,0 | 4,0 | 8,0 |
| Fenda espectral (nm) | 0,8 | 0,2 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,5 |

As medidas foram baseadas nos valores de absorbância integrada, sendo a calibração do instrumento feita a partir de solução aquosa, seguindo-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela VII. Os parâmetros mostrados nas Tabelas VI e VII foram também selecionados nas determinações por GF AAS, esta utilizada para comprovação da metodologia desenvolvida por DS-GF AAS.

Tabela VII. Programa de aquecimento do tubo de grafite utilizado nas determinações por DS-GF AAS e GF AAS.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C s ⁻¹) | Tempo de permanência (s) |
|------------|--|-----------------------------|--------------------------|
| Secagem | 110 | 10 | 30 |
| Pirólise | 700 (a,f) 1100 (e) 1200 (c,d) 1400 (b) | 30 | 60 |
| Atomização | 1900 (f) 2100 (a) 2500 (b,c,d,e) | 1900-2500 | 6 (a,b,f) 8 (c,d) 10 (e) |
| Limpeza | 2500 (a,f) 2550 (b,c,d,e) | 2500-2550 | 4 |

a: Cd; **b:** Co; **c:** Cr; **d:** Cu; **e:** Ni; **f:** Pb.

Para a decomposição das amostras em sistema fechado foi utilizado forno de microondas (modelo Multiwave 3000[®] da Anton Paar) equipado com rotor específico e tubos de quartzo. O programa utilizado é mostrado na Tabela VIII.

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m) e ácido fluorídrico (HF) 48% (m/m) de grau analítico, procedentes da Merck. Para preparar as amostras e as soluções analíticas, o HNO₃ foi purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição, em um destilador de quartzo (Hans Küner). As soluções foram preparadas com água desionizada, com resistividade de 18,2 MΩ cm, purificada em sistema Milli-Q[®].

As soluções de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v), a partir de diluições adequadas de soluções estoque multielementares: ICP VI da Merck (contendo 10 mg L⁻¹ de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, 100 mg L⁻¹ de As e Zn e 1000 mg L⁻¹ de Ca) e CLMS-3 da SPEX (contendo 10 mg L⁻¹ de Sb e Sn). Para o Ti foi utilizada solução estoque Titrisol[®] da Merck, contendo 1000 mg L⁻¹ de Ti. Essas soluções foram utilizadas para a calibração dos instrumentos de ICP-MS e ICP OES. A faixa de concentração utilizada foi de 1-100 µg L⁻¹ para os elementos traço, 100-500 µg L⁻¹ para os minoritários e 500-2000 µg L⁻¹ para os majoritários.

Para a calibração do espectrômetro de GF AAS foram utilizadas soluções monoelementares de Cr, Ni e Pb, cada uma delas contendo 500 µg L⁻¹ do analito; de Co e Cu, contendo 200 µg L⁻¹ dos elementos e de Cd, contendo 50 µg L⁻¹ do elemento. Essas soluções foram preparadas a partir de soluções estoque monoelementares da Merck (Titrisol[®]), contendo 1000 mg L⁻¹ do elemento. As soluções dos modificadores químicos usados, Pd a 10 mg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v) e Mg(NO₃)₂ a 100 mg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v) foram preparados por diluições das soluções estoque da Merck, contendo 1000 mg L⁻¹ de Pd e 10 g L⁻¹ de Mg(NO₃)₂. Também foi utilizado pó de carbono de alta pureza, para recobrir a plataforma de grafite, fornecido pela SGL Carbon, Werk Ringsdorff (Bonn, Alemanha).

Todos os frascos e vidraria utilizados, seja para o armazenamento das amostras ou preparo das soluções de calibração, foram previamente descontaminados em solução de HNO₃ 10% (v/v) por 48 horas. Os cadinhos de Pt foram descontaminados com solução de HCl 50% (v/v) sob aquecimento a 90 °C por 6 horas. Após, o período de contato com as soluções ácidas os frascos e os cadinhos de Pt foram lavados e enxaguados com água desionizada. Os frascos do forno de microondas também foram devidamente descontaminados, seguindo o programa de limpeza recomendado pelo fabricante do equipamento.

3.3 AMOSTRAS

Foram analisados quatro tipos de tinta com diferentes tonalidades: tinta de cor branca, preta, azul, vermelha, verde e amarela para uso em serigrafia, acrílica (de cor roxa) para pintura de madeira, esmalte (de cor branca, verde e amarela) e para tatuagem (de cor preta, vermelha, verde e amarela). Essas tintas foram adquiridas no comércio

local. Antes da pesagem, as amostras de tinta foram manualmente agitadas a fim de ocorrer a homogeneização da tinta.

3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS

As amostras de tinta foram decompostas mediante três diferentes métodos. No primeiro, utilizou-se forno microondas, sendo pesados cerca de 0,200 g de amostra em frasco de quartzo, ao qual foram adicionados 8 mL de HNO₃ concentrado e a mistura aquecida, conforme o programa mostrado na Tabela VIII. Após o devido resfriamento, a solução da amostra foi transferida quantitativamente para frasco de polipropileno graduado e o volume das soluções completado a 50 mL com água.

Tabela VIII. Programa de aquecimento do forno de microondas.

| Etapas | Tempo (min) | Potência (W) |
|----------------------|-------------|--------------|
| Rampa | 5 | 0 - 700 |
| Tempo de permanência | 1 | 700 |
| Rampa | 2 | 700 - 1400 |
| Tempo de permanência | 20 | 1400 |
| Resfriamento | 20 | 0 |

O segundo método seguiu o procedimento descrito na ASTM D335-85a¹³, com algumas modificações (a quantidade de amostra utilizada foi reduzida de 2,000 g para 0,200 g). Pesou-se aproximadamente 0,200 g de amostra em um copo Becker, adicionando-se a seguir 5 mL de HNO₃ (1:1) e o copo colocado em uma chapa de aquecimento para levar a mistura até a secura, sem ferver. Na etapa seguinte, a mistura seca foi queimada em forno mufla a 500 °C por 2 horas. A cinza resultante foi solubilizada com 10 mL de HNO₃ (1:1), sob aquecimento brando, em chapa metálica até a obtenção de um volume final de 5 mL. Essa solução foi transferida quantitativamente para frasco de polipropileno graduado e o volume elevado a 50 mL com água.

O terceiro procedimento consistiu em pesar aproximadamente 0,200 g de amostra em cadinho de Pt, adicionando-se em seguida 3 mL de HNO₃ concentrado e a mistura levada à secura em chapa de aquecimento. Depois, a mistura foi queimada em forno mufla a 600 °C por 2 horas e a cinza resultante solubilizada com 2 mL de HF e 4

mL de HNO₃ concentrado, sob aquecimento brando também em chapa metálica, até obtenção de um volume final de 3 mL. Essa solução foi transferida quantitativamente para frasco de polipropileno e o volume elevado a 50 mL com água. Esse método não foi utilizado para decompor as amostras de tinta para tatuagem.

Para as determinações por DS-GF AAS, as amostras foram pesadas diretamente na plataforma de grafite e introduzidas manualmente no forno de grafite, com auxílio de uma pinça, conforme ilustrado na Figura 3 (a). A quantidade máxima de amostra pesada variou de acordo com o elemento e a amostra analisada, sendo a quantidade máxima introduzida 3,000 mg. As curvas de calibração foram feitas a partir de soluções padrão aquosas dos analitos, sendo pipetados volumes variados dessas soluções, conforme a massa desejada do analito, que foram dispensadas diretamente na plataforma de grafite. Quando foi utilizado modificador químico (Pd para determinação de Pb, Cd e Cu e Mg(NO₃)₂ para a determinação de Co), foram manualmente pipetados 5 µL de solução de modificador, que foram adicionados diretamente sobre a amostra já pesada na plataforma, ou solução analítica já presente na plataforma. Nas determinações de Ni, a plataforma de grafite foi revestida com pó de carbono espectral de alta pureza, sendo utilizado em torno de 2 a 3 mg desse material. O revestimento foi feito manualmente com auxílio de uma pequena espátula.

Nas determinações por GF AAS foram utilizados 10 µL da solução da amostra decomposta em forno de microondas, sendo dispensados diretamente na plataforma de grafite. O programa de aquecimento, as curvas de calibração e os modificadores foram os mesmos que aqueles utilizados nas determinações por DS-GF AAS.

A Figura 4 mostra um fluxograma geral dos métodos e das técnicas empregados neste trabalho.

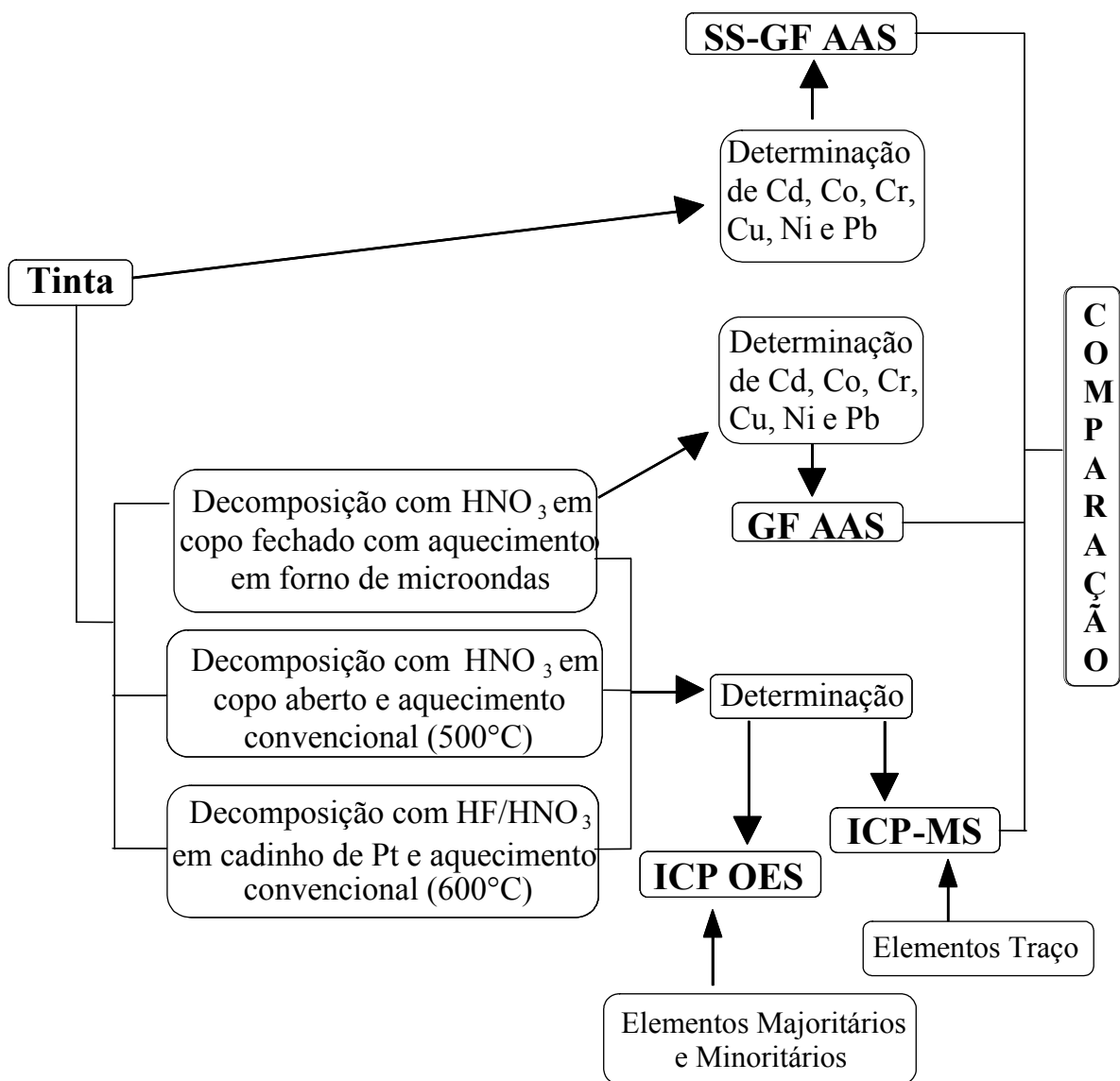


Figura 4. Fluxograma dos métodos e das técnicas empregados para a determinação de metais e metalóides em tinta.

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A fim de verificar se os resultados obtidos na determinação dos elementos mediante diferentes métodos e técnicas tinham ou não diferenças significativas dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), empregou-se a análise de variância, conhecida como ANOVA (*Analysis of Variance*). O princípio da ANOVA é verificar se as médias de um conjunto de dados são estatisticamente iguais ou não (se $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, aceita-se a hipótese de igualdade entre as médias e se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, rejeita-se). F , denominada de distribuição F de Snedecor, é a razão da variância entre os grupos e a variância dentro dos grupos. Ao se fazer a análise de variância, é usual dispor os cálculos segundo o chamado “Quadro da análise de variância”, conforme mostrado na Tabela IX.^{48, 49}

Tabela IX: Quadro da análise de variância.⁴⁹

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Média de quadrados | $F_{\text{calculado}}$ | $F_{\text{crítico}}$ |
|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|
| Entre grupos | SQE | $k - 1$ | $s^2_E = \text{SQE}/(k-1)$ | $F = s^2_E/s^2_D$ | $*F_{k-1, k(n-1), \alpha}$ |
| Dentro dos grupos | SQD | $k(n - 1)$ | $s^2_D = \text{SQD}/(k(n-1))$ | | |
| Total | SQT | $nk - 1$ | | | |

* n é o número de medidas de cada grupo k e α é o nível de significância do teste.

A soma dos quadrados entre grupos (SQE), dentro dos grupos (SQD) e totais (SQT) são definidas como:

$$SQE = n(\bar{x}_{k1} - \bar{x})^2 + n(\bar{x}_{k2} - \bar{x})^2 + n(\bar{x}_{k3} - \bar{x})^2 + \dots + n(\bar{x}_{kn} - \bar{x})^2$$

$$SQD = \sum_{gp1} (\bar{x}_{k1} - x)^2 + \sum_{gp2} (\bar{x}_{k2} - x)^2 + \sum_{gp3} (\bar{x}_{k3} - x)^2 + \dots + \sum_{gpn} (\bar{x}_{kn} - x)^2$$

$$SQT = SQE + SQD$$

onde: \bar{x} é a média total; \bar{x}_k é a média em cada grupo; x é o valor de cada medida em cada grupo, n é o número de medidas de cada grupo k e gp indica os grupos.

Quando as médias foram significativamente diferentes, fez-se um teste de comparações múltiplas (teste de *Tukey*), a fim de verificar quais médias estavam mais próximas e quais realmente eram responsáveis pela diferença observada. O teste de

Tukey utiliza valores críticos da *amplitude studentizada*, denotada por q , conforme a fórmula abaixo, o qual é comparado com o valor de q crítico, $q_{k, k(n-1), \alpha}$.⁴⁹

$$q = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{s^2_D / n}}$$

onde: \bar{x}_1 e \bar{x}_2 são as médias dos grupos, s^2_D é a média dos quadrados dentro dos grupos e n é o número de medidas de cada grupo k .

No teste de comparações múltiplas de Tukey aceita-se a hipótese de igualdade entre as médias se $q_{\text{calculado}} < q_{\text{crítico}}$, caso contrário rejeita-se.

Os cálculos de q e F , a partir dos dados obtidos, foram feitos através do programa "Statistical Package of the Social Sciences", versão 10.

Também foi empregado o teste t (de *student*), que compara as médias de duas medidas. O valor do t crítico (t_c) é tabelado⁵⁰ conforme o nível de confiança desejado e o número de graus de liberdade ($n - 1$). Quando o valor de t_e calculado excede o valor de t crítico, esses valores podem ser considerados significativamente diferentes, para um determinado nível de confiança, geralmente de 95%.

As fórmulas abaixo foram aplicadas para o cálculo de t experimental, t_e , o qual foi comparado com o valor de t crítico, t_c .

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t_e = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s\sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

onde: s_1 e s_2 são os desvios padrão, n_1 e n_2 , o número de medidas, \bar{x}_1 e \bar{x}_2 , as médias dos grupos e s , o desvio padrão combinado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS MINORITÁRIOS E MAJORITÁRIOS

As concentrações dos elementos minoritários e majoritários, que foram determinadas por ICP OES, são mostradas na Tabela X. Nessa tabela pode-se notar que as concentrações dos elementos majoritários (concentrações em %), determinadas mediante os três métodos de decomposição são, de maneira geral, concordantes. Com base nos resultados obtidos no teste ANOVA e/ou no teste Tukey, mostrados na Tabela XI, verifica-se que as médias não são significativamente diferentes, com nível de confiança de 95% ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$). Há exceções, como é o caso do Ti na maioria das tintas, Al, Cr e Pb na tinta esmalte amarela, Pb nas tintas vermelha e amarela ambas para serigrafia e Mg na tinta amarela também para serigrafia. As concentrações de Al, Cr, Pb e Mg determinadas mediante as decomposições em sistema aberto foram menores e significativamente diferentes ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$), em relação ao sistema fechado. Possivelmente houve perdas dos analitos durante a queima, pois, as concentrações determinadas mediante os dois procedimentos em sistema aberto foram concordantes entre si, de acordo com o teste de Tukey ($q_{\text{calculado}} < q_{\text{crítico}}$). Em relação ao Ti, o método que utiliza HF para decompor as amostras se mostrou mais eficiente em relação aos demais, uma vez que as concentrações obtidas foram mais altas e significativamente diferentes ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ e/ou $q_{\text{calculado}} > q_{\text{crítico}}$) daquelas obtidas mediante os demais métodos, em todas as amostras de tinta analisadas. Esse fato também foi evidenciado no trabalho realizado por Paudyn *et al*²¹, o qual reporta concentrações mais baixas de Ti na amostra decomposta sem adição de HF.

Para os elementos minoritários (concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$), observa-se que as concentrações de Pb na tinta azul, Ca nas tintas branca e preta, todas para serigrafia, e Cu na tinta esmalte verde são maiores nas amostras decompostas em sistema aberto. Os resultados encontrados mediante as decomposições em sistema aberto são significativamente diferentes ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$) daqueles encontrados mediante decomposição em sistema fechado. Nesse caso, pode ter havido contaminação, uma vez que, Ca, Cu e Pb são elementos geralmente presentes no ambiente do laboratório. Entretanto, de acordo com o teste de Tukey, as concentrações determinadas mediante os dois procedimentos em sistema aberto são significativamente iguais $q_{\text{calculado}} < q_{\text{crítico}}$.

As concentrações de Mg, Sr e Zn determinadas através dos procedimentos de decomposição em copo fechado com aquecimento em forno de microondas e decomposição com HNO₃ em copo aberto e aquecimento convencional são estatisticamente iguais ($q_{\text{calculado}} < q_{\text{crítico}}$), para a maioria das tintas analisadas. No entanto, a concentração de Ba na tinta roxa é estatisticamente diferente de acordo com a ANOVA e teste de Tukey. A diferença pode ser atribuída à contaminação que ocorre em copo aberto, que influencia mais quando são determinadas baixas concentrações de um determinado elemento.

Em relação às tintas amarela e verde para uso em serigrafia a adição de HF foi pior para alguns elementos, pois as concentrações encontradas de Al, Ca, Mg e Sr na tinta verde e de Ca, Cr, Mg e Sr na amarela, foram menores e significativamente diferentes ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$) em relação aos demais métodos. Presume-se que ocorreram perdas dos analitos, que dependem da forma em que os mesmos são encontrados nas tintas.

Quanto às tintas para tatuagem, foram detectados apenas os elementos Ca (em todas as tintas), Cu (na tinta verde) e Zn (nas tintas preta e vermelha). As concentrações encontradas mediante os procedimentos de decomposição em copo fechado com aquecimento em forno de microondas e decomposição com HNO₃ em copo aberto e aquecimento convencional foram concordantes. Os valores não apresentam diferenças significativas ao nível de confiança de 95 % (o valor de t_e experimental é menor que o valor de t_c crítico, conforme mostrado na Tabela XI). Em virtude da concordância dos resultados obtidos mediante ambos os métodos de decomposição, e também da não detecção de Ti nas tintas para tatuagem, não foi investigado o procedimento de decomposição com HF em sistema aberto.

Na Tabela X observa-se também, que em algumas tintas, na vermelha, amarela e verde para serigrafia e na amarela esmalte a concentração de Pb é alta, variando de 2,5 % a 7,8 % (m/m), demonstrando que ainda são usadas tintas à base de Pb. Nota-se que a concentração de Pb nas amostras de tinta citadas anteriormente é mais elevada que o limite permitido para Pb (0,06%), reportado na Lei N° 5.334/2005¹². No entanto, como a lei foi recentemente aprovada, presume-se que o teor de Pb seja menor nas tintas agora comercializadas.

As concentrações de Cr, Cu, e Pb, que não são informadas na Tabela X, não foram determinadas por ICP OES por serem muito baixas. Elas foram determinadas por ICP-MS e são mostradas na Tabela XII.

Tabela X. Concentrações dos elementos majoritários e minoritários nas tintas, expressas em % (m/m), determinadas por ICP OES. M: decomposição ácida em copo fechado com aquecimento em forno de microondas, A: decomposição com HNO₃ em copo aberto e aquecimento convencional e F: decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).

| Tinta | | Al | Ba | Ca | Cr | Cu | Mg | Pb | Sr | Ti | Zn |
|-------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|--------------|
| Serigrafia | | | | | | | | | | | |
| Branca | M | 0,31 ± 0,01 | 2,70 ± 0,42 | 206 ± 12* | - | - | 217 ± 2* | - | 446 ± 5* | 4,41 ± 0,13 | 1,34 ± 0,02* |
| | A | 0,30 ± 0,01 | 2,45 ± 0,21 | 237 ± 13* | - | - | 221 ± 3* | - | 339 ± 26* | 1,64 ± 0,22 | < 3,2* |
| | F | 0,26 ± 0,04 | 2,23 ± 0,43 | 213 ± 9* | - | - | 190 ± 11* | - | 293 ± 34* | 9,23 ± 0,41 | < 0,3* |
| Preta | M | 160 ± 40* | < 0,2* | 29 ± 6* | - | - | 26 ± 6* | - | < 0,02* | < 0,3* | 0,44 ± 0,33* |
| | A | 89 ± 27* | < 0,9* | 78 ± 3* | - | - | 25 ± 4* | - | < 0,8* | < 0,7* | < 3,2* |
| | F | 236 ± 10* | < 0,3* | 73 ± 2* | - | - | 36 ± 1* | - | < 0,01* | < 0,5* | < 0,3* |
| Azul | M | 0,13 ± 0,01 | < 0,2* | 42 ± 13* | - | 0,46 ± 0,07 | 35 ± 1* | 27 ± 2* | < 0,02* | 1,91 ± 0,01 | 4,75 ± 0,22* |
| | A | 0,12 ± 0,01 | < 0,9* | 62 ± 6* | - | 0,41 ± 0,06 | 32 ± 1* | 81 ± 29* | < 0,8* | 1,63 ± 0,14 | < 3,2* |
| | F | 0,12 ± 0,02 | < 0,3* | 56 ± 1* | - | 0,48 ± 0,07 | 18 ± 2* | 66 ± 20* | < 0,01* | 2,95 ± 0,21 | < 0,3* |
| Vermelha | M | 754 ± 23* | 0,30 ± 0,05 | 810 ± 14* | 1,12 ± 0,11 | - | 52 ± 2* | 5,60 ± 0,04 | 219 ± 6* | 18 ± 1* | 3,12 ± 0,40* |
| | A | 671 ± 26* | 0,35 ± 0,03 | 657 ± 63* | 0,95 ± 0,14 | - | 53 ± 1* | 4,90 ± 0,42 | 212 ± 10* | 17 ± 5* | 4,51 ± 1,05* |
| | F | 780 ± 34* | 0,40 ± 0,05 | 811 ± 33* | 1,02 ± 0,04 | - | 34 ± 5* | 5,45 ± 0,21 | 289 ± 20* | 40 ± 7* | < 0,3* |
| Amarela | M | 0,14 ± 0,01 | 0,40 ± 0,02 | 7,51 ± 0,09 | 0,58 ± 0,02 | - | 0,41 ± 0,02 | 2,70 ± 0,01 | 373 ± 1* | 0,26 ± 0,01 | 28 ± 3* |
| | A | 0,13 ± 0,01 | 0,41 ± 0,01 | 7,50 ± 0,21 | 0,56 ± 0,01 | - | 0,27 ± 0,07 | 2,62 ± 0,04 | 372 ± 5* | 0,21 ± 0,05 | 23 ± 2* |
| | F | 0,12 ± 0,01 | 0,38 ± 0,02 | 5,40 ± 0,32 | 0,45 ± 0,06 | - | 0,11 ± 0,09 | 2,15 ± 0,33 | 329 ± 20* | 0,28 ± 0,12 | 21 ± 4* |
| Verde | M | 875 ± 40* | 0,12 ± 0,01 | 9,81 ± 0,30 | 0,44 ± 0,02 | 0,25 ± 0,01 | 397 ± 2* | 2,52 ± 0,01 | 539 ± 8* | 113 ± 14* | 26 ± 3* |
| | A | 833 ± 34* | 0,11 ± 0,01 | 9,62 ± 0,22 | 0,44 ± 0,02 | 0,23 ± 0,07 | 375 ± 29* | 2,41 ± 0,07 | 510 ± 25* | 148 ± 45* | 24 ± 1* |
| | F | 501 ± 22* | 0,11 ± 0,05 | 6,74 ± 0,51 | 0,41 ± 0,03 | 0,22 ± 0,02 | 245 ± 23* | 2,30 ± 0,15 | 458 ± 30* | 370 ± 33* | 23 ± 2* |
| Acrílica | | | | | | | | | | | |
| Roxa | M | 0,15 ± 0,01 | 11 ± 0,5* | 10,5 ± 0,1 | - | - | 658 ± 7* | - | 680 ± 7* | 2,23 ± 0,09 | 7,80 ± 1,64* |
| | A | 0,13 ± 0,01 | 8 ± 0,2* | 10,8 ± 0,9 | - | - | 663 ± 39* | - | 690 ± 25* | 2,46 ± 0,01 | 7,72 ± 0,61* |
| | F | 0,13 ± 0,01 | 23 ± 0,7* | 10,2 ± 0,3 | - | - | 618 ± 28* | - | 651 ± 8* | 3,77 ± 0,14 | 4,52 ± 0,87* |

Continuação Tabela X

| Tinta | | Al | Ba | Ca | Cr | Cu | Mg | Pb | Sr | Ti | Zn |
|-----------------|----------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Esmalte | | | | | | | | | | | |
| Branca | M | 0,24 ± 0,01 | 71 ± 31* | 65 ± 10* | - | - | 27 ± 4* | - | 823 ± 15* | 2,53 ± 0,02 | 785 ± 47* |
| | A | 0,26 ± 0,04 | 69 ± 3* | 75 ± 19* | - | - | 24 ± 2* | - | 969 ± 20* | 2,35 ± 0,03 | 712 ± 34* |
| | F | 0,21 ± 0,06 | 34 ± 6* | 74 ± 2* | - | - | < 0,6* | - | 894 ± 30* | 8,05 ± 0,35 | 649 ± 13* |
| Verde | M | 642 ± 4* | 40 ± 1* | 219 ± 5* | 107 ± 1* | 87 ± 3* | 75 ± 3* | 394 ± 6* | 0,10 ± 0,01 | 0,28 ± 0,03 | 804 ± 18* |
| | A | 227 ± 19* | 38 ± 2* | 107 ± 25* | 109 ± 5* | 94 ± 2* | 31 ± 12* | 362 ± 4* | 0,11 ± 0,01 | 0,15 ± 0,01 | 631 ± 86* |
| | F | 217 ± 21* | 45 ± 20* | 162 ± 12* | 102 ± 3* | 104 ± 8* | 32 ± 4* | 355 ± 29* | 0,12 ± 0,01 | 0,75 ± 0,06 | 624 ± 4* |
| Amarela | M | 0,11 ± 0,01 | 0,20 ± 0,02 | 97 ± 13* | 1,40 ± 0,03 | - | 25 ± 1* | 7,82 ± 0,01 | 903 ± 5,1* | 0,40 ± 0,04 | 748 ± 76* |
| | A | 0,07 ± 0,01 | 0,18 ± 0,01 | 121 ± 18* | 0,88 ± 0,23 | - | 29 ± 8* | 6,78 ± 0,02 | 868 ± 36* | 0,10 ± 0,03 | 753 ± 75* |
| | F | 0,07 ± 0,01 | 0,15 ± 0,03 | 110 ± 5* | 1,13 ± 0,03 | - | 23 ± 2* | 6,62 ± 0,14 | 932 ± 31* | 0,43 ± 0,04 | 723 ± 35* |
| Tatuagem | | | | | | | | | | | |
| Preta | M | < 0,74* | < 0,20* | 184 ± 1* | < 0,06* | < 0,35* | < 0,15* | < 1,43* | < 0,02* | < 0,42* | 0,45 ± 0,10 |
| | A | < 0,25* | < 0,13* | 189 ± 3* | < 0,11* | < 0,29* | < 0,08* | < 1,28* | < 0,03* | < 0,64* | 0,37 ± 0,05 |
| Verde | M | < 0,74* | < 0,20* | 70 ± 4* | < 0,06* | 0,45 ± 0,06 | < 0,15* | < 1,43* | < 0,02* | < 0,42* | < 0,28* |
| | A | < 0,25* | < 0,13* | 78 ± 7* | < 0,11* | 0,45 ± 0,01 | < 0,08* | < 1,28* | < 0,03* | < 0,64* | < 0,25* |
| Amarela | M | < 0,74* | < 0,20* | 13 ± 1* | < 0,06* | < 0,35* | < 0,15* | < 1,43* | < 0,02* | < 0,42* | < 0,28* |
| | A | < 0,25* | < 0,13* | 14 ± 1* | < 0,11* | < 0,29* | < 0,08* | < 1,28* | < 0,03* | < 0,64* | < 0,25* |
| Vermelha | M | < 0,74* | < 0,20* | 145 ± 6* | < 0,06* | < 0,35* | < 0,15* | < 1,43* | < 0,02* | < 0,42* | 8,01 ± 0,80* |
| | A | < 0,25* | < 0,13* | 149 ± 18* | < 0,11* | < 0,29* | < 0,08* | < 1,28* | < 0,03* | < 0,64* | 8,09 ± 1,31* |

*Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$; os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

Tabela XI: Valores de F , q e t , calculados a partir dos dados mostrados na Tabela X, com o nível de significância de 95 %. $F_{\text{crítico}} = 5,14$; $q_{\text{crítico}} = 4,34$ e $t_{\text{crítico}} = 2,78$; nc significa não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção, ou detectadas mediante somente um dos métodos.

| Tinta | Al | Ba | Ca | Cr | Cu | Mg | Pb | Sr | Ti | Zn |
|-------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Serigrafia | | | | | | | | | | |
| Branca | $F = 3,50$ | $F = 1,23$ | $F = 6,04$ $q = 3,63$ (A-F) | - | - | $F = 19,1$ $q = 1,04$ (M-A) | - | $F = 29,9$ $q = 3,20$ (A-F) | Rejeitado q, F | nc |
| Preta | $F = 20,0$ $q = 4,33$ (M-A) | nc | $F = 133$ $q = 2,14$ (A-F) | - | - | $F = 6,28$ $q = 0,41$ (M-A) | - | nc | nc | nc |
| Azul | $F = 0,50$ | nc | $F = 4,60$ | - | $F = 0,87$ | $F = 123$ $q = 3,70$ (M-A) | $F = 5,61$ $q = 1,27$ (A-F) | nc | $F = 68,2$ $q = 3,30$ (M-A) | nc |
| Vermelha | $F = 12,3$ $q = 1,60$ (M-F) | $F = 3,81$ | $F = 13,4$ $q = 0,04$ (M-F) | $F = 1,97$ | - | $F = 34,3$ $q = 0,55$ (M-A) | $F = 5,50$ $q = 3,5$ (A-F) | $F = 30,4$ $q = 0,90$ (M-A) | $F = 20,3$ $q = 0,35$ (M-A) | $t = 2,14$ |
| Amarela | $F = 3,00$ | $F = 2,33$ | $F = 86,0$ $q = 0,07$ (M-A) | $F = 10,7$ $q = 1,00$ (M-A) | - | $F = 15,1$ $q = 3,50$ (M-A) | $F = 7,18$ $q = 4,27$ (A-F) | $F = 13,3$ $q = 0,14$ (M-A) | $F = 3,90$ | $F = 4,03$ |
| Verde | $F = 166$ $q = 2,21$ (M-A) | $F = 0,11$ | $F = 66,8$ $q = 0,90$ (M-A) | $F = 1,59$ | $F = 0,40$ | $F = 44,2$ $q = 1,78$ (M-A) | $F = 3,96$ | $F = 9,54$ $q = 2,18$ (M-A) | $F = 52,8$ $q = 1,82$ (M-A) | $F = 1,50$ |
| Acrílica | | | | | | | | | | |
| Roxa | $F = 4,00$ | Rejeitado q, F | $F = 0,79$ | - | - | $F = 1,01$ | - | $F = 5,00$ | $F = 233$ $q = 4,18$ (M-A) | $F = 8,25$ $q = 0,12$ (M-A) |
| Esmalte | | | | | | | | | | |
| Branca | $F = 0,39$ | $F = 3,87$ | $F = 0,64$ | - | - | - | - | Rejeitado q, F | $F = 163$ $q = 1,50$ (M-A) | $F = 11,8$ $q = 3,65$ (M-A) |
| Verde | $F = 647$ $q = 1,05$ (A-F) | $F = 0,29$ | Rejeitado q, F | $F = 3,34$ | $F = 8,53$ $q = 3,42$ (A-F) | $F = 33,6$ $q = 0,23$ (A-F) | $F = 4,33$ | $F = 3,00$ | Rejeitado q, F | $F = 12,1$ $q = 0,23$ (A-F) |
| Amarela | $F = 16,0$ $q = 0,0$ (A-F) | $F = 4,07$ | $F = 2,51$ | $F = 11,1$ $q = 3,12$ (A-F) | - | $F = 1,22$ | $F = 190$ $q = 3,20$ (A-F) | $F = 4,05$ | $F = 73,1$ $q = 1,51$ (M-A) | $F = 0,18$ |
| Tatuagem | | | | | | | | | | |
| Preta | nc | nc | $t = 2,73$ (M-A) | nc | nc | nc | nc | nc | nc | $t = 1,24$ (M-A) |
| Verde | nc | nc | $t = 1,71$ (M-A) | nc | $t = 0,00$ (M-A) | nc | nc | nc | nc | nc |
| Amarela | nc | nc | $t = 1,22$ (M-A) | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc |
| Vermelha | nc | nc | $t = 0,36$ (M-A) | nc | nc | nc | nc | nc | nc | $t = 0,09$ (M-A) |

M: decomposição ácida em copo fechado com aquecimento em forno de microondas, A: decomposição com HNO₃ em copo aberto e aquecimento convencional e F: decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional. As letras entre parênteses indicam a concordância entre os dois métodos.

4.2 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO

Além da determinação dos elementos minoritários e majoritários por ICP OES, foram também determinados os elementos traço por ICP-MS, cujos resultados são mostrados na Tabela XII e os valores obtidos mediante o tratamento estatístico (teste ANOVA, teste Tukey e teste t) são mostrados na Tabela XIII. Na tabela XII observa-se que as concentrações de Co e Cu, para todas as tintas analisadas, Cr na tinta azul e Cd na vermelha, ambas para serigrafia, determinadas mediante os três procedimentos de decomposição empregados, são concordantes; elas não têm diferenças significativas, com nível de confiança de 95% ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$).

Já as concentrações de Pb determinadas nas tintas branca e azul, ambas para serigrafia, Ni nas tintas azul para serigrafia e verde esmalte e Mn em quase todas as tintas analisadas, são maiores e estatisticamente diferentes ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$) quando a amostra é decomposta em sistema aberto. Entretanto, as concentrações determinadas mediante os dois procedimentos em sistema aberto são concordantes entre si, de acordo com o teste de Tukey ($q_{\text{calculado}} < q_{\text{crítico}}$). Acredita-se que possa ter havido contaminação, uma vez que também foi observada contaminação das provas em branco.

Nota-se também que as concentrações de As em todas as tintas, Ni e Pb na tinta preta para serigrafia e Cr nas tintas branca e preta, ambas para serigrafia, não foram detectadas nas amostras decompostas em sistema aberto. Possivelmente tenham ocorrido perdas dos analitos. Em virtude da não detecção de As em todas as amostras decompostas em sistema aberto, o tratamento estatístico não foi possível para esse elemento (não mostrado na Tabela XIII).

As concentrações de Sb e Sn, determinadas mediante os três métodos de decomposição não foram concordantes para a maioria das amostras analisadas. Através dos resultados obtidos no teste ANOVA (Tabela XIII) foi verificado que as médias apresentaram diferenças significativas, com nível de confiança de 95% ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$). Elas são também diferentes de acordo com o teste de Tukey ($q_{\text{calculado}} > q_{\text{crítico}}$). Isso leva a crer, que as metodologias de decomposição utilizadas não são apropriadas para a determinação de Sb e Sn em tintas. Esses elementos são voláteis e precipitam em meio contendo HNO_3 , o qual é recomendado para melhor decompor a tinta.

Em relação às tintas para tatuagem, os valores obtidos mediante ambos os procedimentos foram concordantes, a um nível de confiança de 95%. Não foram verificadas diferenças significativas entre os resultados, pois o valor de t_e experimental

foi menor que o valor de t_c crítico. Porém, as concentrações de Mn (nas tintas verde e vermelha) obtidas mediante procedimento em sistema aberto foram mais elevadas em relação ao sistema fechado, e isso pode ser atribuído a melhor decomposição da tinta mediante calcinação.

Na Tabela XII pode também ser observado que a concentração de Sb é relativamente alta na tinta amarela esmalte, e se acredita que nessa tinta haja algum pigmento à base de Sb,²¹ elemento bastante tóxico, dependendo do estado de oxidação. O Cd foi encontrado em apenas duas amostras, e em baixa concentração, na tinta vermelha para serigrafia e na tinta preta para tatuagem, evidenciando que pigmentos à base de Cd³³ não estão mais sendo utilizados.

As concentrações de Cr, Cu, e Pb, que não são informadas na Tabela XII, não foram determinadas por ICP-MS por serem muito altas. Elas foram determinadas por ICP OES e são mostradas na Tabela X.

Tabela XII. Concentrações dos elementos traço nas tintas, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinadas por ICP-MS. M: decomposição ácida em copo fechado com aquecimento em forno de microondas, A: decomposição com HNO_3 em copo aberto e aquecimento convencional e F: decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional. As incertezas são os desvios padrão de três determinações ($n = 3$).

| Tinta | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Sb | Sn |
|-------------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Serigrafia | | | | | | | | | | | |
| Branca | M | $0,13 \pm 0,04$ | $< 0,002$ | $< 0,006$ | $1,50 \pm 0,04$ | $18,7 \pm 0,4$ | $1,55 \pm 0,04$ | $< 0,004$ | $2,56 \pm 0,30$ | $2,10 \pm 0,51$ | $< 0,002$ |
| | A | $< 0,006$ | $< 0,003$ | $< 0,02$ | $< 0,01$ | $20,1 \pm 2,2$ | $1,90 \pm 0,07$ | $< 0,03$ | $4,51 \pm 1,02$ | $3,82 \pm 0,13$ | $< 0,1$ |
| | F | $< 0,001$ | $< 0,007$ | $< 0,02$ | $< 0,8$ | $17,4 \pm 0,9$ | $2,20 \pm 0,20$ | $< 0,02$ | $4,45 \pm 0,63$ | $2,23 \pm 0,41$ | $< 0,06$ |
| Preta | M | $< 0,004$ | $< 0,002$ | $< 0,006$ | $0,68 \pm 0,14$ | $4,10 \pm 0,90$ | $0,82 \pm 0,05$ | $0,23 \pm 0,05$ | $1,23 \pm 0,21$ | $0,14 \pm 0,02$ | $33,1 \pm 0,7$ |
| | A | $< 0,006$ | $< 0,003$ | $< 0,02$ | $< 0,01$ | $5,11 \pm 1,40$ | $1,25 \pm 0,07$ | $< 0,03$ | $< 0,3$ | $4,21 \pm 0,30$ | $41,2 \pm 0,7$ |
| | F | $< 0,001$ | $< 0,007$ | $< 0,02$ | $< 0,8$ | $5,04 \pm 0,31$ | $1,13 \pm 0,15$ | $< 0,02$ | $< 0,2$ | $0,73 \pm 0,41$ | $34,0 \pm 0,6$ |
| Azul | M | $0,52 \pm 0,17$ | $< 0,002$ | $< 0,006$ | $10,4 \pm 0,2$ | - | $0,82 \pm 0,02$ | $0,70 \pm 0,07$ | $42,5 \pm 0,7$ | $0,32 \pm 0,02$ | $20,1 \pm 1,1$ |
| | A | $< 0,006$ | $< 0,003$ | $< 0,02$ | $8,9 \pm 0,8$ | - | $1,32 \pm 0,12$ | $1,30 \pm 0,33$ | $124,2 \pm 10,1$ | $1,81 \pm 0,23$ | $12,4 \pm 0,1$ |
| | F | $< 0,001$ | $< 0,007$ | $< 0,02$ | $10,1 \pm 0,8$ | - | $1,63 \pm 0,20$ | $1,62 \pm 0,10$ | $97,1 \pm 21,0$ | $1,02 \pm 0,24$ | $27,0 \pm 2,4$ |
| Vermelha | M | $2,30 \pm 0,11$ | $9,60 \pm 0,21$ | $< 0,006$ | - | $8,00 \pm 0,80$ | $0,85 \pm 0,07$ | $< 0,004$ | - | $61,1 \pm 0,9$ | $6,12 \pm 0,05$ |
| | A | $< 0,006$ | $8,85 \pm 0,62$ | $< 0,02$ | - | $8,05 \pm 2,11$ | $0,82 \pm 0,05$ | $< 0,03$ | - | $50,2 \pm 3,2$ | $6,70 \pm 0,71$ |
| | F | $< 0,001$ | $8,26 \pm 1,36$ | $< 0,02$ | - | $8,32 \pm 2,00$ | $0,73 \pm 0,15$ | $< 0,02$ | - | $46,4 \pm 2,1$ | $7,73 \pm 0,08$ |
| Amarela | M | $0,16 \pm 0,01$ | $< 0,002$ | $< 0,006$ | - | $12,7 \pm 1,2$ | $6,42 \pm 0,40$ | $2,42 \pm 0,42$ | - | $14,1 \pm 0,2$ | $< 0,002$ |
| | A | $< 0,006$ | $< 0,003$ | $< 0,02$ | - | $11,9 \pm 4,6$ | $7,65 \pm 0,05$ | $2,84 \pm 0,21$ | - | $3,8 \pm 1,6$ | $< 0,1$ |
| | F | $< 0,001$ | $< 0,007$ | $< 0,02$ | - | $13,4 \pm 0,6$ | $7,45 \pm 0,08$ | $2,90 \pm 0,16$ | - | $17,2 \pm 0,8$ | $< 0,06$ |
| Verde | M | $0,14 \pm 0,02$ | $< 0,002$ | $1,35 \pm 0,09$ | - | - | $5,60 \pm 0,22$ | $< 0,004$ | - | $7,2 \pm 0,1$ | $81,1 \pm 4,2$ |
| | A | $< 0,006$ | $< 0,003$ | $1,45 \pm 0,15$ | - | - | $7,71 \pm 0,40$ | $< 0,03$ | - | $17,1 \pm 5,0$ | $121,2 \pm 2,3$ |
| | F | $< 0,001$ | $< 0,007$ | $1,23 \pm 0,13$ | - | - | $5,05 \pm 0,50$ | $< 0,02$ | - | $8,7 \pm 0,9$ | $76,2 \pm 5,1$ |
| Acrílica | | | | | | | | | | | |
| Roxa | M | $1,11 \pm 0,20$ | $< 0,002$ | $0,23 \pm 0,07$ | $0,66 \pm 0,25$ | $2,17 \pm 0,76$ | $8,0 \pm 0,1$ | $< 0,004$ | $< 0,2$ | $0,20 \pm 0,01$ | $< 0,002$ |
| | A | $< 0,006$ | $< 0,003$ | $< 0,02$ | $< 0,01$ | $1,90 \pm 1,71$ | $11,2 \pm 0,5$ | $< 0,03$ | $< 0,3$ | $0,32 \pm 0,02$ | $< 0,1$ |
| | F | $< 0,001$ | $< 0,007$ | $0,25 \pm 0,02$ | $0,96 \pm 0,22$ | $< 0,03$ | $10,4 \pm 0,6$ | $< 0,02$ | $< 0,2$ | $0,70 \pm 0,15$ | $< 0,06$ |

Continuação Tabela XII

| Tinta | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Sb | Sn |
|-----------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Esmalte | | | | | | | | | | | |
| Branca | M | < 0,004 | < 0,002 | 238 ± 34 | < 0,002 | < 0,13 | 0,33 ± 0,09 | 1,12 ± 0,21 | 3,02 ± 0,53 | 0,45 ± 0,01 | < 0,002 |
| | A | < 0,006 | < 0,003 | 195 ± 18 | < 0,01 | < 0,12 | 0,52 ± 0,09 | 1,70 ± 0,19 | 3,49 ± 1,13 | < 0,04 | 4,83 ± 0,48 |
| | F | < 0,001 | < 0,007 | 210 ± 3 | < 0,8 | < 0,03 | 0,60 ± 0,04 | 1,23 ± 0,90 | 3,32 ± 0,92 | 0,80 ± 0,02 | 4,63 ± 0,12 |
| Verde | M | 0,92 ± 0,07 | < 0,002 | 306 ± 6 | - | - | 0,22 ± 0,01 | 0,65 ± 0,04 | - | 8,32 ± 0,33 | < 0,002 |
| | A | < 0,006 | < 0,003 | 336 ± 44 | - | - | 1,61 ± 0,50 | 1,52 ± 0,18 | - | 2,64 ± 0,08 | 1,80 ± 0,91 |
| | F | < 0,001 | < 0,007 | 284 ± 27 | - | - | 1,54 ± 0,15 | 0,89 ± 0,41 | - | 10,1 ± 0,8 | 1,34 ± 0,42 |
| Amarela | M | 1,05 ± 0,11 | < 0,002 | 206 ± 3 | - | 12 ± 0,3 | 0,64 ± 0,12 | 1,15 ± 0,12 | - | 0,12 ± 0,03* | < 0,002 |
| | A | < 0,006 | < 0,003 | 159 ± 44 | - | 13 ± 0,6 | 1,41 ± 0,70 | 1,12 ± 0,07 | - | 0,12 ± 0,02* | 1,14 ± 0,31 |
| | F | < 0,001 | < 0,007 | 194 ± 4 | - | 15 ± 2 | 1,74 ± 0,43 | 1,29 ± 0,36 | - | 0,13 ± 0,06* | 1,18 ± 0,11 |
| Tatuagem | | | | | | | | | | | |
| Preta | M | < 0,002 | 0,04 ± 0,01 | 4,94 ± 0,10 | 0,82 ± 0,01 | 11,7 ± 0,2 | 0,62 ± 0,13 | 0,56 ± 0,03 | 5,20 ± 0,09 | < 0,002 | < 0,002 |
| | A | < 0,004 | 0,03 ± 0,02 | 5,40 ± 0,69 | 0,77 ± 0,11 | 13,8 ± 1,8 | 1,34 ± 0,51 | 0,70 ± 0,10 | 5,29 ± 0,41 | < 0,007 | < 0,03 |
| Verde | M | < 0,002 | < 0,004 | < 0,003 | 1,20 ± 0,21 | - | 0,33 ± 0,02 | < 0,03 | < 0,01 | < 0,002 | < 0,002 |
| | A | < 0,004 | < 0,005 | < 0,007 | 0,94 ± 0,03 | - | 0,60 ± 0,04 | < 0,04 | < 0,14 | < 0,007 | < 0,03 |
| Amarela | M | < 0,002 | < 0,004 | < 0,003 | < 0,02 | < 0,13 | 0,32 ± 0,04 | < 0,03 | < 0,01 | < 0,002 | < 0,002 |
| | A | < 0,004 | < 0,005 | < 0,007 | < 0,04 | < 0,66 | 0,30 ± 0,03 | < 0,04 | < 0,14 | < 0,007 | < 0,03 |
| Vermelha | M | < 0,002 | < 0,004 | < 0,003 | 0,25 ± 0,01 | < 0,13 | 1,02 ± 0,03 | < 0,03 | < 0,01 | < 0,002 | < 0,002 |
| | A | < 0,004 | < 0,005 | < 0,007 | 0,20 ± 0,07 | < 0,66 | 2,10 ± 0,13 | < 0,04 | < 0,14 | < 0,007 | < 0,03 |

* Concentrações em % (m/m); os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

Tabela XIII: Valores de F , q e t , calculados a partir dos dados mostrados na Tabela XII, com o nível de significância de 95 %. $F_{\text{crítico}} = 5,14$; $q_{\text{crítico}} = 4,34$ e $t_{\text{crítico}} = 2,78$; nc significa não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção, ou detectadas mediante somente um dos métodos.

| Tinta | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Sb | Sn |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Serigrafia | | | | | | | | | |
| Branca | nc | nc | nc | $F = 2,85$ | $F = 20,5$ $q = 4,16$ (A-F) | nc | $F = 7,25$ $q = 0,15$ (A-F) | $F = 18,5$ $q = 0,59$ (M-F) | nc |
| Preta | nc | nc | nc | $F = 1,00$ | $F = 14,8$ $q = 2,00$ (A-F) | nc | nc | Rejeitado q, F | $F = 132$ $q = 2,25$ (M-F) |
| Azul | nc | nc | $F = 4,30$ | - | $F = 21,2$ $q = 3,81$ (A-F) | $F = 15,8$ $q = 2,66$ (A-F) | $F = 28,7$ $q = 3,5$ (A-F) | Rejeitado q, F | Rejeitado q, F |
| Vermelha | $F = 1,78$ | nc | - | $F = 0,03$ | $F = 1,17$ | nc | - | $F = 33,9$ $q = 2,9$ (A-F) | $F = 11,6$ $q = 4,30$ (A-F) |
| Amarela | nc | nc | - | $F = 0,22$ | $F = 23,2$ $q = 1,40$ (A-F) | $F = 2,50$ | - | Rejeitado q, F | nc |
| Verde | nc | $F = 2,29$ | - | - | $F = 38,7$ $q = 2,50$ (M-F) | nc | - | $F = 9,9$ $q = 0,9$ (M-F) | Rejeitado q, F |
| Acrílica | | | | | | | | | |
| Roxa | nc | $t = 0,47$ (M-F) | $t = 1,56$ (M-F) | $t = 0,25$ (M-A) | $F = 40,3$ $q = 3,07$ (A-F) | nc | nc | Rejeitado q, F | nc |
| Esmalte | | | | | | | | | |
| Branca | nc | $F = 2,87$ | nc | nc | $F = 9,72$ $q = 1,82$ (A-F) | $F = 0,96$ | $F = 0,21$ | $t = 2,00$ (M-F) | $t = 0,70$ (A-F) |
| Verde | nc | $F = 2,27$ | - | - | $F = 20,2$ $q = 0,41$ (A-F) | $F = 9,00$ $q = 4,20$ (A-F) | - | Rejeitado q, F | $t = 0,79$ (A-F) |
| Amarela | nc | $F = 2,74$ | - | $F = 4,72$ | $F = 4,16$ | $F = 0,47$ | - | $F = 0,06$ | $t = 0,21$ (A-F) |
| Tatuagem | | | | | | | | | |
| Preta | $t = 1,55$ (M-A) | $t = 1,14$ (M-A) | $t = 0,78$ (M-A) | $t = 2,00$ (M-A) | $t = 2,37$ (M-A) | $t = 2,32$ (M-A) | $t = 0,37$ (M-A) | nc | nc |
| Verde | nc | nc | $t = 2,12$ (M-A) | - | Rejeitado t | nc | nc | nc | nc |
| Amarela | nc | nc | nc | nc | $t = 0,69$ (M-A) | nc | nc | nc | nc |
| Vermelha | nc | nc | $t = 1,22$ (M-A) | nc | Rejeitado t | nc | nc | nc | nc |

M: decomposição ácida em copo fechado com aquecimento em forno de microondas, A: decomposição com HNO₃ em copo aberto e aquecimento convencional e F: decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional. As letras entre parênteses indicam a concordância entre os dois métodos.

4.3 ANÁLISE POR SS–GF AAS

4.3.1 Temperaturas de pirólise e de atomização

Uma vez conhecidas as concentrações dos elementos pesquisados nas amostras, a possibilidade da análise direta das mesmas foi estudada. Para tanto, foi utilizada a DS-GF AAS, sendo investigados os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb. Nesta etapa do trabalho as tintas esmalte (nas cores branca, verde e amarela) não foram analisadas por DS-GF AAS devido à presença de altas concentrações desses elementos.

Inicialmente foram otimizadas as temperaturas de pirólise e de atomização de cada analito, obtendo-se as curvas de temperatura mostradas a seguir. Como pode ser visto na Figura 5, as curvas de temperatura de pirólise do Cd em solução aquosa e na amostra têm perfis semelhantes. Então, foi escolhida a temperatura 700 °C, uma vez que em temperaturas mais altas há maior perda do analito. No entanto, os perfis das curvas de atomização são diferentes, observando-se a influência da matriz, pois à medida que aumenta a temperatura há um decréscimo da absorvância do Cd na solução, enquanto que há um aumento do sinal do Cd na amostra, até a temperatura de 2100 °C. Contudo, a temperatura de atomização escolhida foi 2100 °C, pois nessa temperatura, os resultados obtidos foram mais exatos e precisos e, além disso, os perfis dos sinais do Cd na tinta e na solução aquosa eram semelhantes.

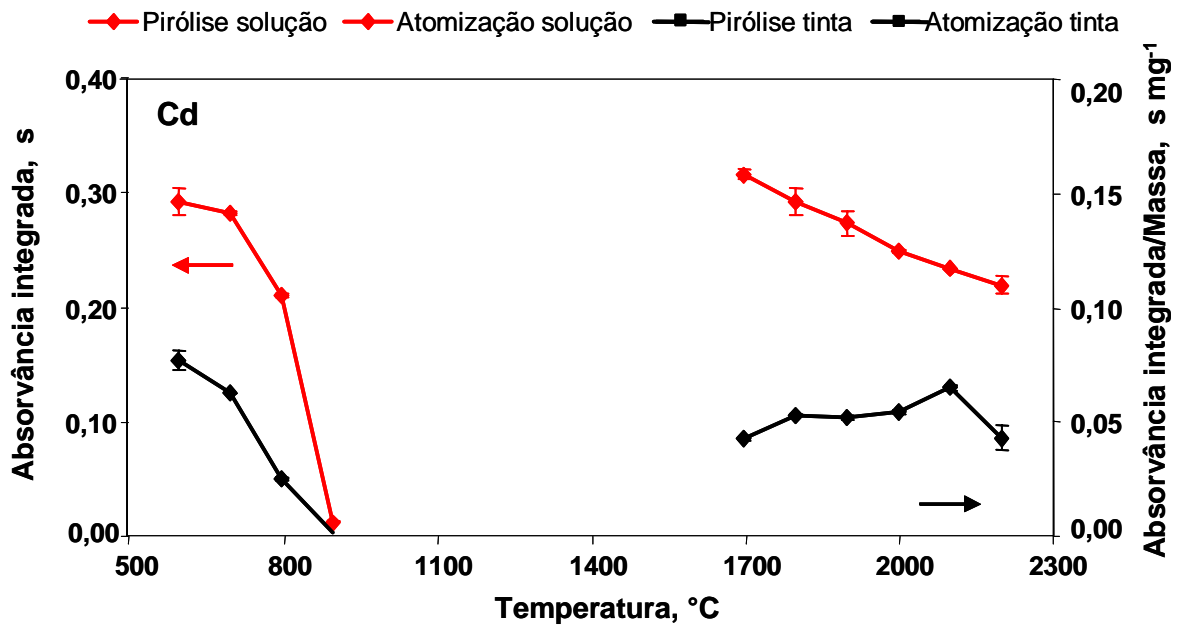


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 0,15 ng de Cd em solução aquosa e de Cd em 0,500 a 1,500 mg de tinta preta para tatuagem, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cd na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Cd em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações.

Em relação ao Co, como pode ser visto na Figura 6, as curvas de temperatura de pirólise têm perfil semelhante. No entanto, observou-se que em temperaturas inferiores a 1400 °C o sinal atômico do Co na amostra não retornava à linha base. Assim sendo, a temperatura de pirólise escolhida foi 1400 °C. A temperatura de atomização escolhida para esse elemento foi 2500 °C, devido aos resultados serem mais exatos e precisos. Além disso, observou-se que a precisão dos resultados era ruim na ausência de modificador químico e por isso foi adicionado $Mg(NO_3)_2$, o qual é também recomendado para Co.

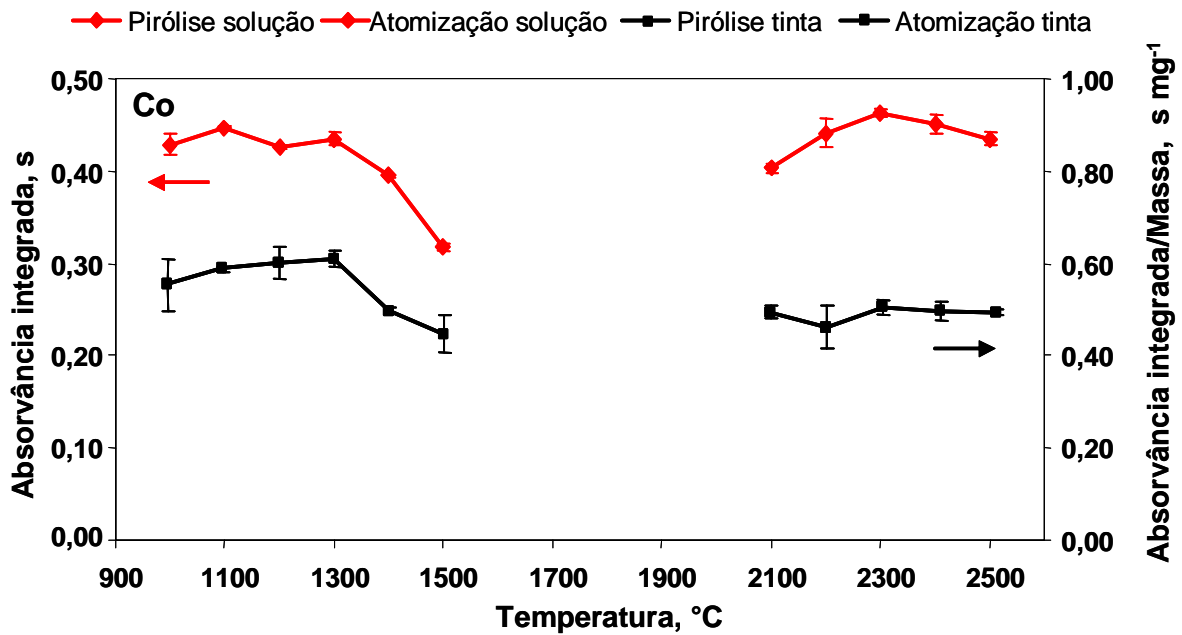


Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 0,8 ng de Co em solução aquosa e de Co em 0,300 a 0,800 mg de tinta verde para serigrafia, em presença de 500 ng de $Mg(NO_3)_2$. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Co na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Co em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações.

Na Figura 7, onde são mostradas as curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cr, pode-se notar que os sinais são maiores em 1200 °C e 2500 °C, respectivamente, e esse critério foi adotado para a escolha dessas temperaturas. Contudo, pode-se perceber, através das curvas de temperatura de atomização do Cr, a influência da matriz da amostra, pois o sinal do analito na solução aumenta em função do aumento da temperatura, se comparado com o sinal do analito na amostra. Para tentar contornar o efeito da matriz foi utilizado $Mg(NO_3)_2$ como modificador químico, mas na presença desse os resultados foram piores, conforme mostrado na Figura 8. Por isso, o uso do modificador foi descartado. Na presença do modificador o sinal de memória é alto e a atomização do Cr parece ser incompleta.

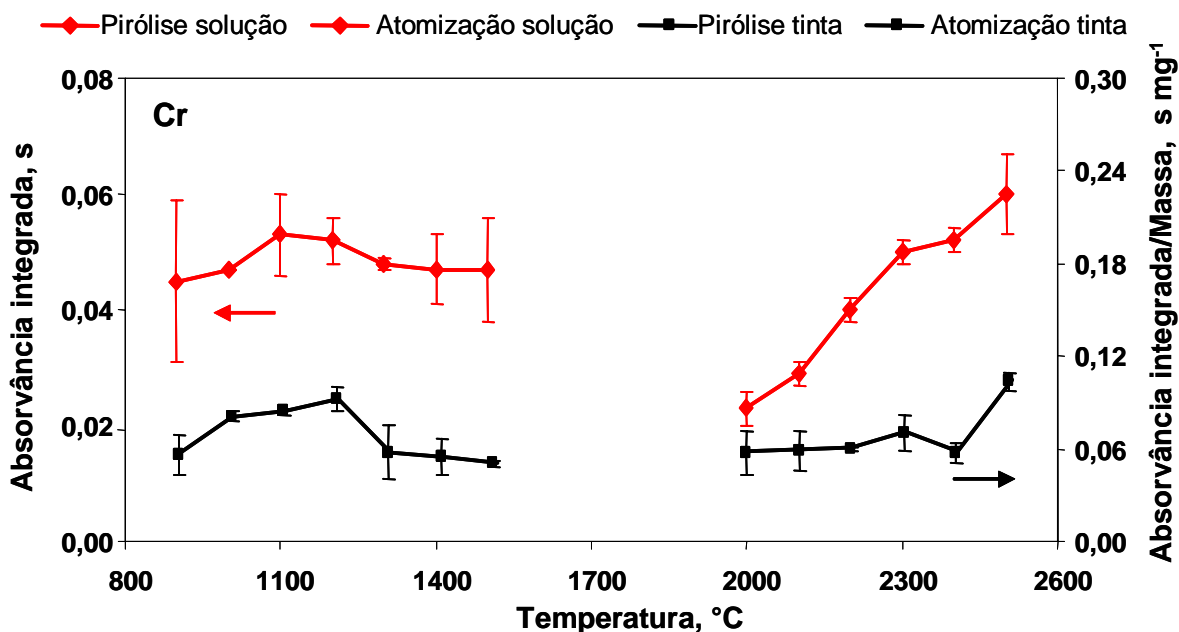


Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 2 ng de Cr em solução aquosa e de Cr em 0,300 a 1,000 mg de tinta preta para serigrafia. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cr na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Cr em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações.

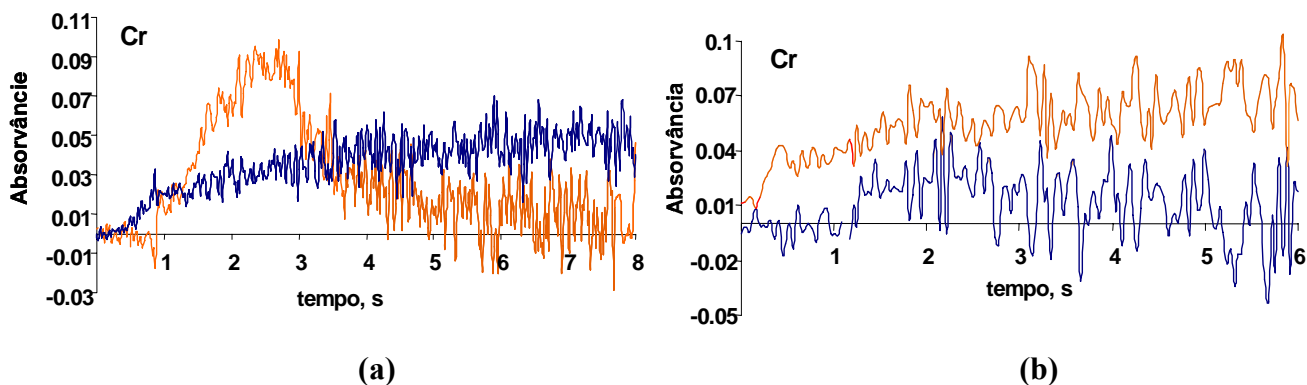


Figura 8. Perfis dos sinais atômicos (—) do Cr na tinta azul para serigrafia e dos sinais de fundo (---). Em (a) são mostrados os sinais na ausência de modificador ($Mg(NO_3)_2$) e em (b) na presença de $Mg(NO_3)_2$. Temperatura de pirólise: 1200 °C e de atomização: 2500 °C.

No caso do Cu (Figura 9), as temperaturas escolhidas foram aquelas em que se observou maior intensidade do sinal do analito, ou seja, 1200 °C e 2500 °C. Observa-se que os perfis das curvas de temperatura de pirólise são bastante semelhantes. No entanto, os perfis das curvas de temperatura de atomização são diferentes, mas têm a

mesma tendência em temperaturas mais altas. Para contornar a pequena influência da matriz da amostra, foi utilizado Pd como modificador químico, sendo observada melhor precisão dos resultados na presença desse.

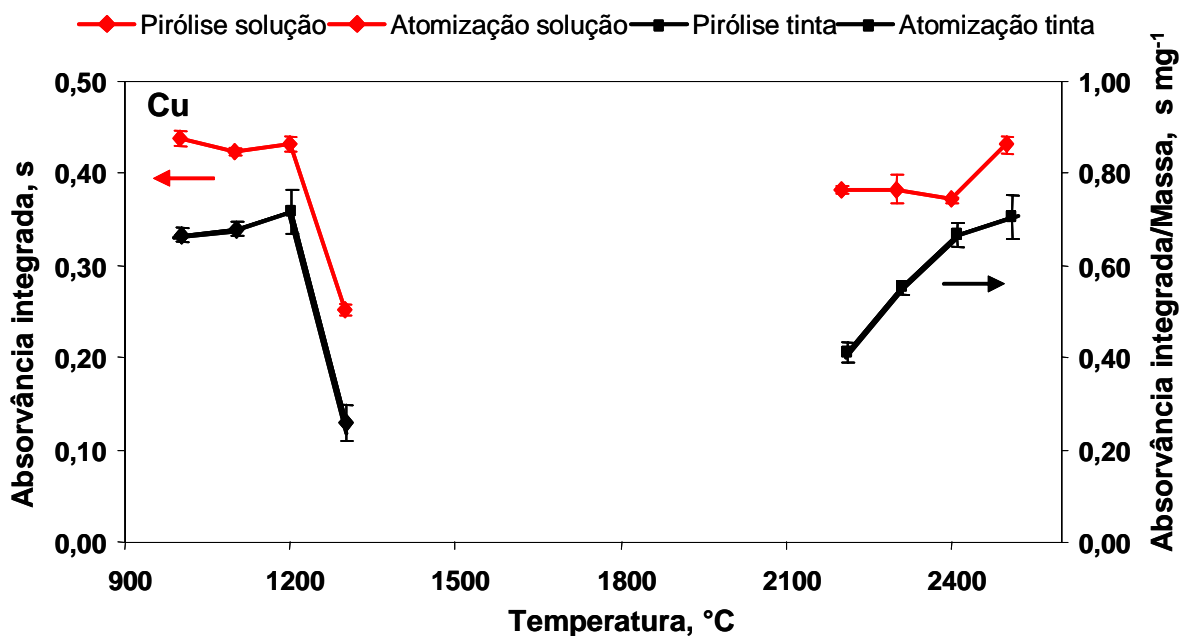


Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 1 ng de Cu em solução aquosa e de Cu em 0,400 a 1,000 mg de tinta roxa acrílica, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Cu na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Cu em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações.

Na Figura 10 podem ser observadas as curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Pb, as quais têm um perfil semelhante. Da mesma forma que o Cu, a temperatura de pirólise foi escolhida em função da máxima intensidade de sinal do Pb, tanto em solução aquosa como na amostra. Entretanto, o mesmo critério não pôde ser utilizado para a escolha da temperatura de atomização. Isto porque o sinal atômico do Pb na amostra não retornava à linha base em temperaturas inferiores a 1900 °C para a tinta azul para serigrafia. Dessa forma, as temperaturas de pirólise e de atomização escolhidas foram 700 °C e 1900 °C, respectivamente. Nessas temperaturas os sinais de Pb nas tintas azul, preta e branca para serigrafia e o sinal de fundo são aqueles mostrados na Figura 11. Pode-se notar nessa figura, que o Pb, diferentemente do Cr (Figura 7), é mais facilmente atomizado, independentemente da tonalidade da tinta.

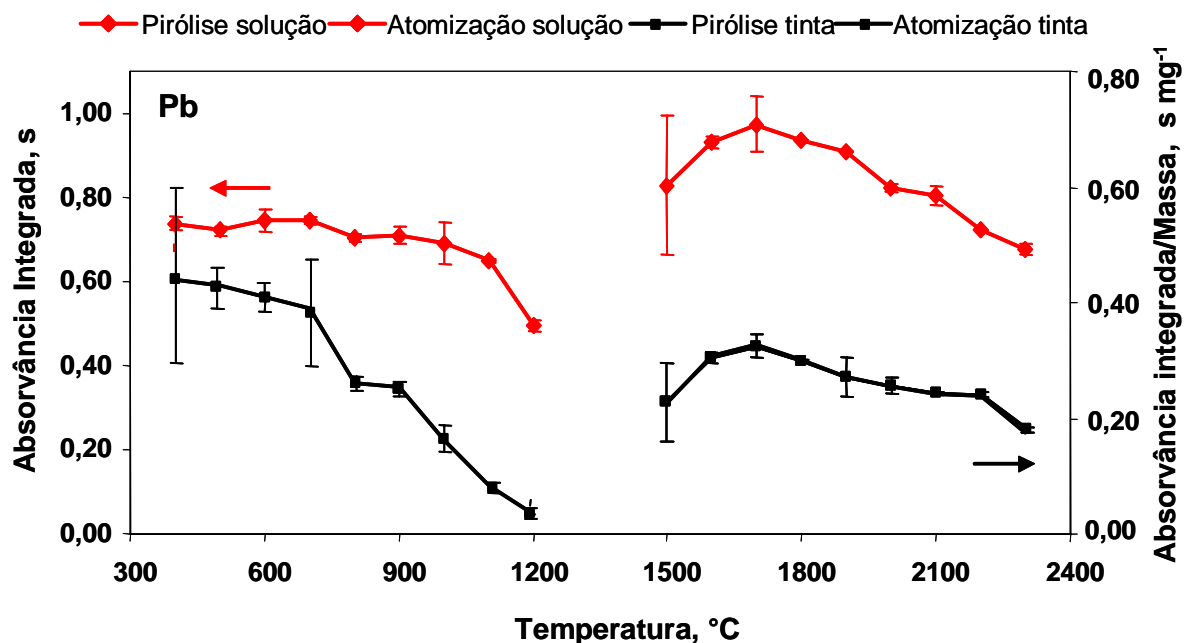


Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 4 ng de Pb em solução aquosa e de Pb em 0,300 a 0,800 mg de tinta azul para serigrafia, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Pb na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Pb em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações.

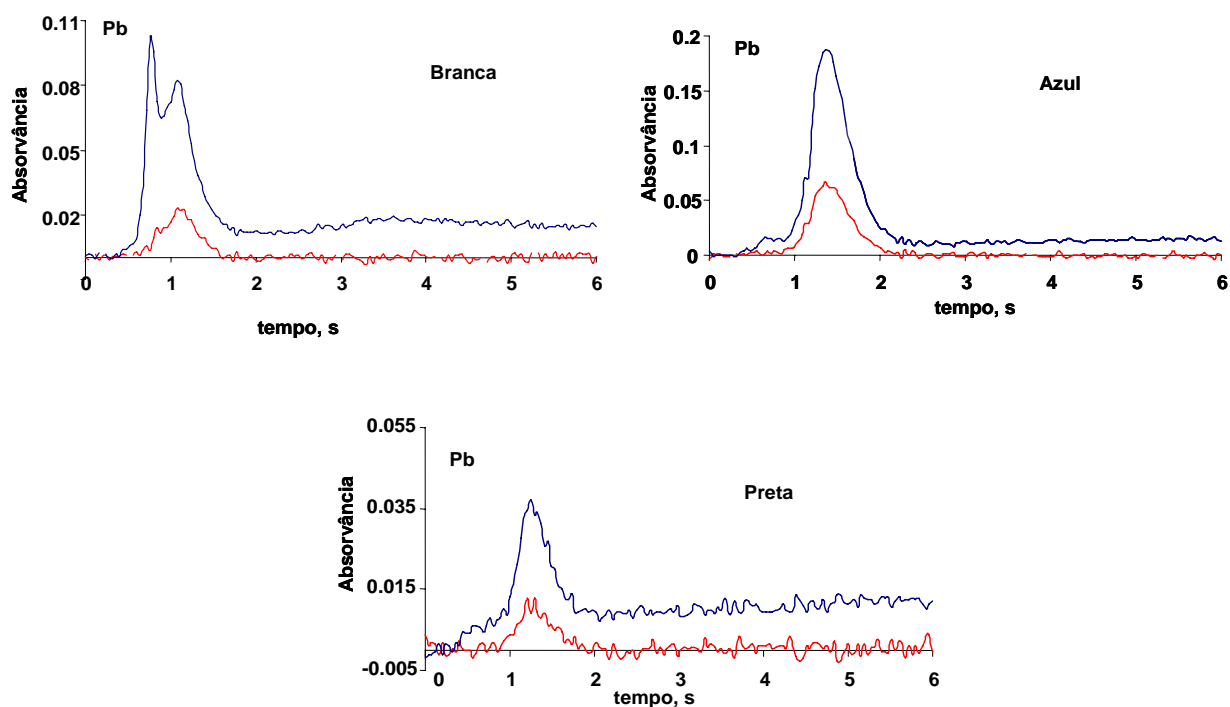


Figura 11. Perfis dos sinais atômicos (—) de Pb e dos sinais de fundo (—), nas tintas azul, branca e preta para serigrafia, em presença de 50 ng de Pd; temperatura de pirólise: 700 °C e de atomização: 1900 °C.

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização de Ni são mostradas na Figura 12. Como pode ser visto nessa figura, as curvas de temperatura de pirólise do Ni em solução aquosa e na amostra têm perfis semelhantes. Sendo assim, foi escolhida a temperatura de pirólise de 1100 °C em função da máxima intensidade do sinal. Porém, não foi observada semelhança entre as curvas de atomização do Ni, havendo um aumento da absorvância integrada do Ni na solução, em função do aumento da temperatura, diferentemente do que é observado para o analito na amostra. Além disso, observou-se que o sinal atômico do Ni na amostra não retornava à linha base em todas as temperaturas testadas. Então, como recomenda a literatura⁵¹, a plataforma de grafite foi revestida com pó de carbono, com a finalidade de reduzir o efeito de memória. Com isso o sinal melhorou, conforme mostra a Figura 13. Porém, mesmo com esse revestimento, observou-se que o sinal atômico do Ni somente retornava à linha base em temperaturas superiores a 2400 °C. Assim sendo, a temperatura de atomização do Ni escolhida foi 2500 °C, sendo utilizado pó de carbono para revestir a plataforma de grafite. Na presença de pó de carbono os resíduos da matriz são mais facilmente removidos da plataforma, diminuindo o efeito de memória.

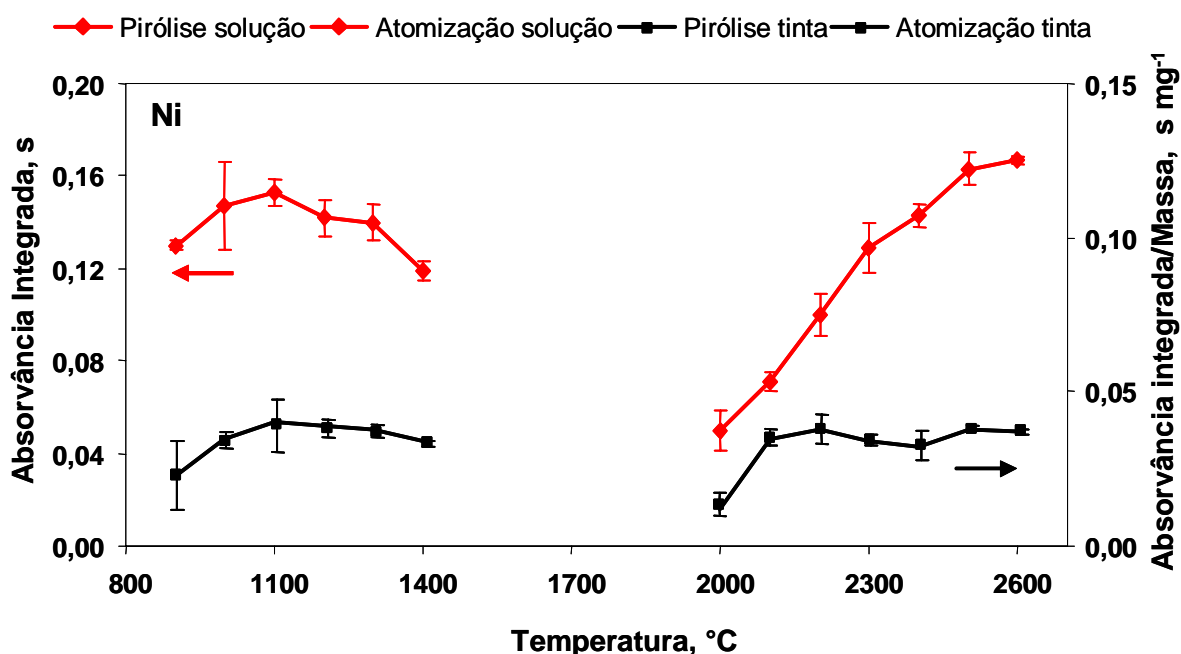


Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de 2 ng de Ni em solução aquosa e de Ni em 0,300 a 1,000 mg de tinta azul para serigrafia, em plataforma revestida com pó de carbono. A escala da direita refere-se às curvas de temperatura de pirólise e de atomização do Ni na amostra e a escala da esquerda refere-se ao Ni em solução aquosa. Cada ponto das curvas é a média e o desvio padrão de 3 determinações.

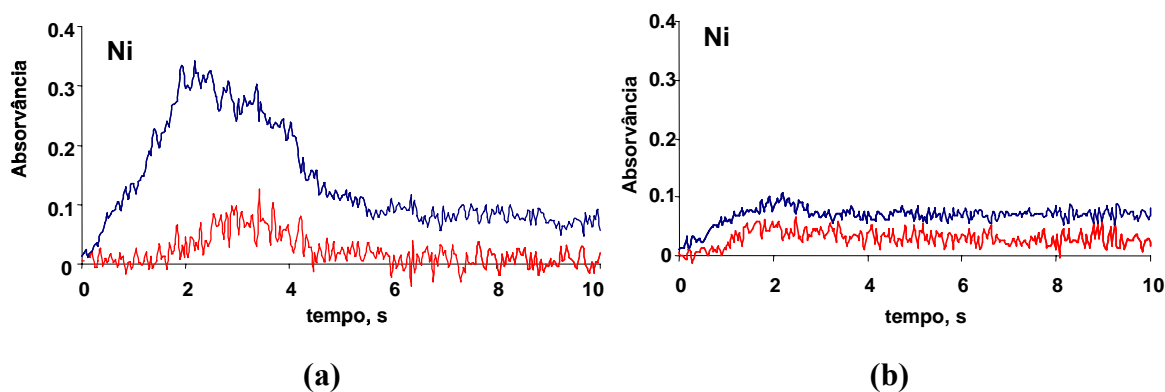


Figura 13. Perfil dos sinais atômicos (—) do Ni na tinta azul para serigrafia e dos sinais de fundo (—). Em (a) são mostrados os sinais do Ni e do fundo na presença do modificador (pó de carbono) e em (b) os sinais na ausência de pó de carbono. Temperatura de pirólise: 1100 °C e de atomização: 2500 °C.

4.3.2 Massa de amostra

Nas determinações por DS-GF AAS é importante considerar a massa de amostra representativa, a fim de se obter valores mais precisos e exatos. Belarra *et al.*⁵² investigaram a influência da quantidade de amostra, concluindo que o uso de pequena ou grande quantidade de amostra pode levar à obtenção de resultados inexatos. Para tanto, foi realizado estudo da quantidade de amostra de tinta que pode ser introduzida no atomizador, para se obter resultados mais exatos e precisos.

Como pode ser visto na Figura 14, para a tinta preta usada em serigrafia a faixa de massa de amostra que pode ser utilizada varia de 0,100 a 1,100 mg ou mais. Já para a tinta azul, também para serigrafia, o intervalo é menor, variando de 0,300 a 0,600 mg, isso porque a concentração de Pb é 20 vezes maior nessa tinta e a partir de 15 ng de Pb a curva de calibração não é mais linear. Assim sendo, quando a concentração de Pb é relativamente alta na amostra a determinação quantitativa do elemento não é mais possível por DS-GF AAS.

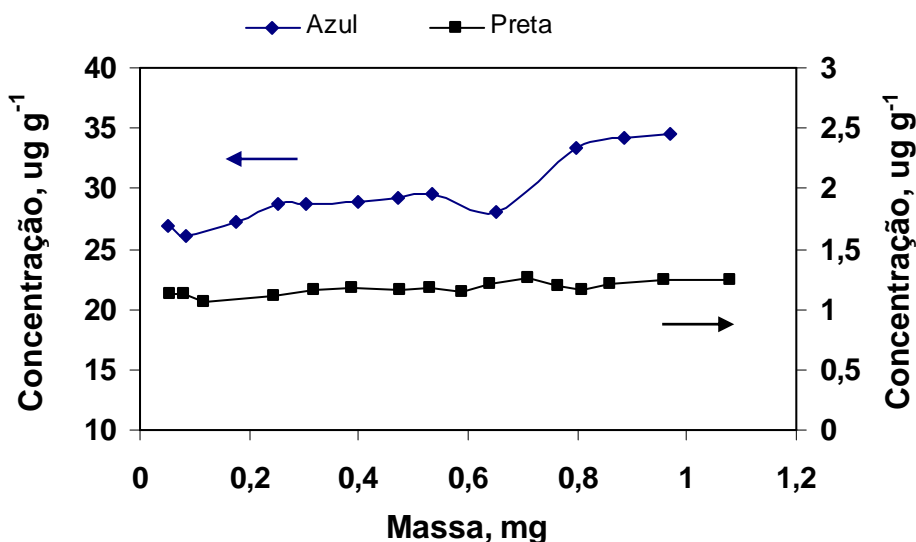


Figura 14. Concentração de Pb medida em função da massa de amostra introduzida no atomizador, em presença de 50 ng de Pd. A escala da direita refere-se à tinta preta para serigrafia e a escala da esquerda refere-se à tinta azul para serigrafia.

Em relação ao Co, como pode ser observado na Figura 15, o intervalo de massa em que se obtêm valores de concentração constantes situa-se entre 0,500 a 1,250 mg, pois abaixo de 0,500 mg e acima de 1,250 mg há um decréscimo da concentração de Co determinada na tinta preta para tatuagem. Nesse caso, a limitação quanto à quantidade de amostra é possivelmente devida à insuficiente homogeneidade, quando a massa é menor que 0,500 mg, ou interferência da matriz, quando a massa é maior que 1,250 mg. Observou-se resíduos da matriz constituinte da tinta preta após a etapa de limpeza do tubo de grafite. Um aumento da quantidade de amostra introduzida no atomizador pode inibir a difusão do vapor atômico durante a atomização. Adicionalmente, o gás produzido durante a vaporização ou a decomposição térmica da matriz pode comprimir o sinal do analito diminuindo o tempo de residência dos átomos no atomizador.⁵²

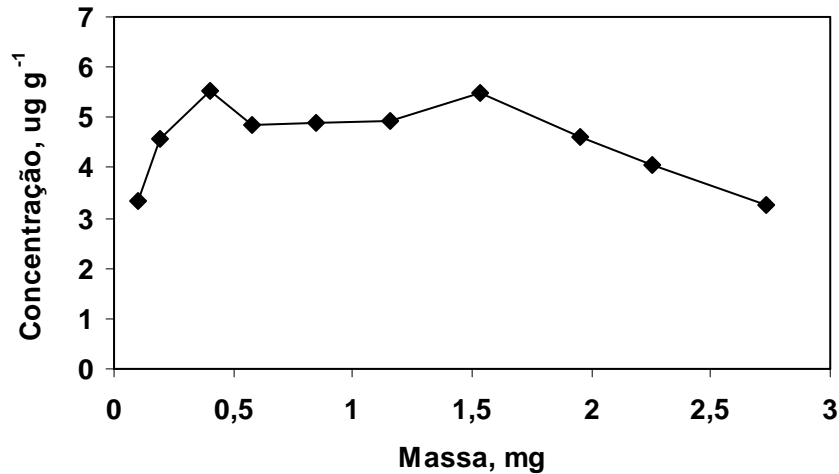


Figura 15. Concentração de Co determinada na tinta preta para tatuagem em função da massa de amostra introduzida no atomizador, em presença de 500 ng de $Mg(NO_3)_2$.

Como é visto na Figura 16, para o Cu, o intervalo de massa apropriado para a tinta roxa acrílica é entre 0,700 a 1,500 mg, pois nesse intervalo a variação da concentração de Cu é baixa. Este estudo também foi feito, utilizando-se outra amostra de tinta, a preta para tatuagem, mostrada na Figura 17. Nesse caso pode-se observar que a massa de amostra que pode ser utilizada é menor, variando de 0,050 a 0,200 mg. As concentrações de Cu determinadas foram significativamente mais baixas quando quantidades de tinta preta superiores a 0,200 mg foram utilizadas, o que demonstra a interferência da matriz na determinação.

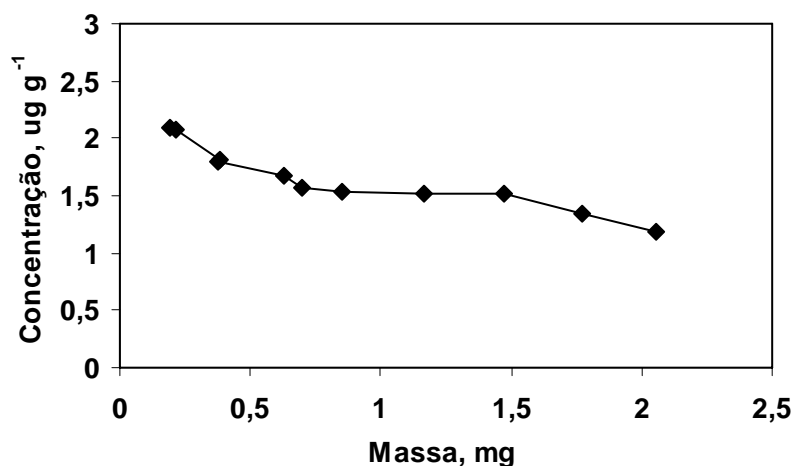


Figura 16. Concentração de Cu determinada na tinta roxa acrílica, em presença de 50 ng de Pd e em função da massa amostrada introduzida no atomizador.

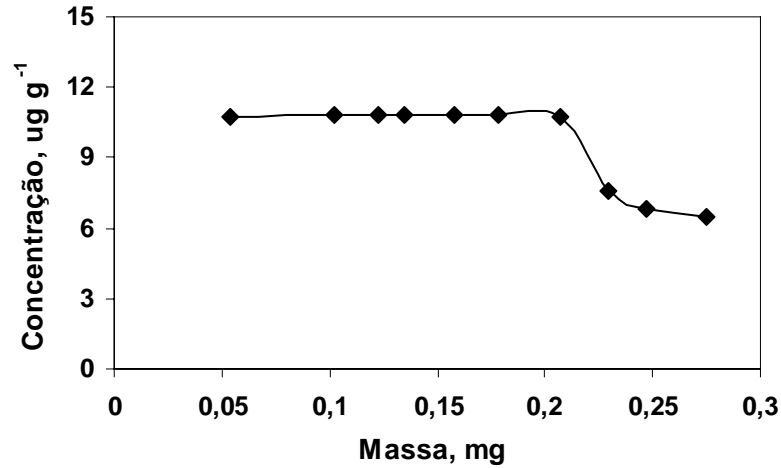


Figura 17. Concentração de Cu determinada na tinta preta tatuagem, em presença de 50 ng de Pd e em função da massa amostrada introduzida no atomizador.

Na Figura 18 são mostradas as concentrações de Cr determinadas na tinta verde para tatuagem e na tinta roxa acrílica em função da massa de amostra introduzida no atomizador. Pode ser observado que o intervalo de massa apropriado para a tinta verde para tatuagem é entre 0,300 a 0,700 mg, pois abaixo de 0,300 mg e acima de 0,700 mg há um decréscimo da concentração de Cr determinada nessa tinta. Essa mesma tendência é observada para o Co na tinta preta (Figura 15), que é de tonalidade diferente, mas também para tatuagem. Já em relação à tinta roxa acrílica, pode-se verificar na Figura 18, que a faixa de amostra é maior, variando de 0,100 a 0,800 mg. Conclui-se, então, que a quantidade apropriada de massa de tinta a ser introduzida no atomizador depende do tipo de amostra.

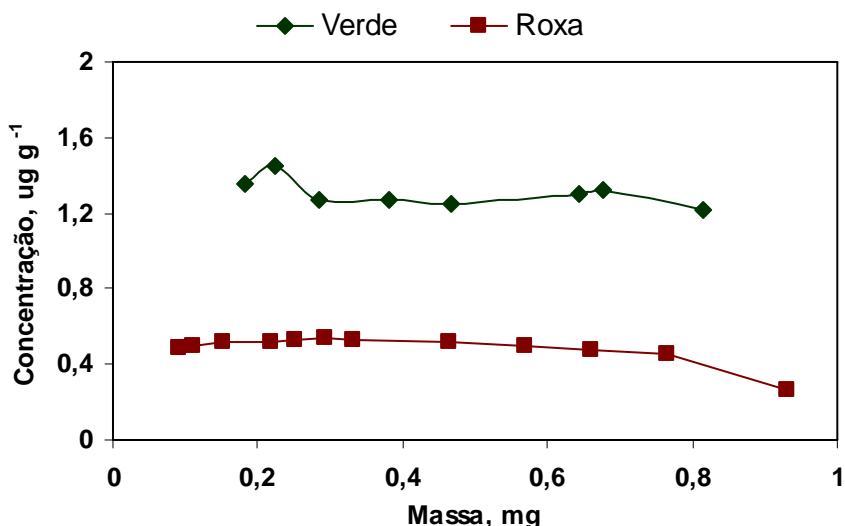


Figura 18. Concentração de Cr determinada nas tintas verde para tatuagem e roxa acrílica, em função da massa de amostra introduzida no atomizador.

Na Figura 19 nota-se que o melhor intervalo de massa de amostra para a determinação de Ni na tinta preta para tatuagem é de 0,300 a 0,500 mg, pois abaixo de 0,300 mg e acima de 0,500 mg há um decréscimo da concentração de Ni. Comportamento semelhante também é evidenciado para o Co (Figura 15), nessa mesma tinta.

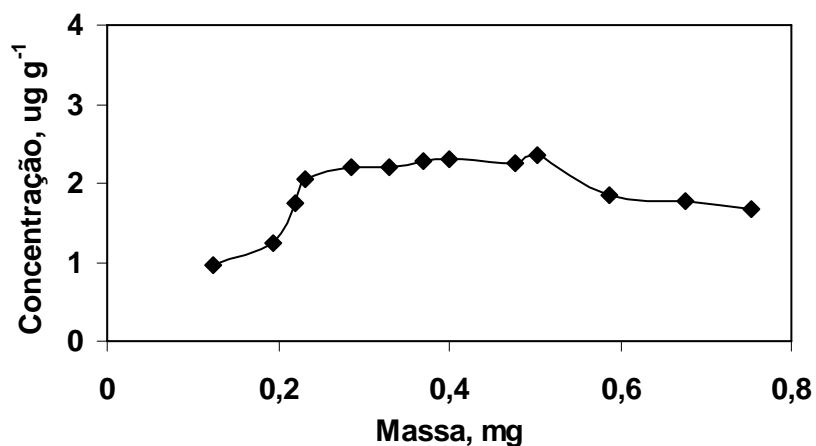


Figura 19. Concentração de Ni determinada na tinta preta para tatuagem, em plataforma revestida com pó de carbono e em função da massa de amostra introduzida no atomizador.

Quanto ao Cd, como pode ser visto na Figura 20, a massa de tinta preta para tatuagem que pode ser introduzida no atomizador é muito pequena, que varia de 0,010 a

0,100 mg. Essa tendência também foi observada para o Cu (Figura 17), nessa mesma tinta, o que demonstra o efeito de matriz nas determinações de Cd e Cu.

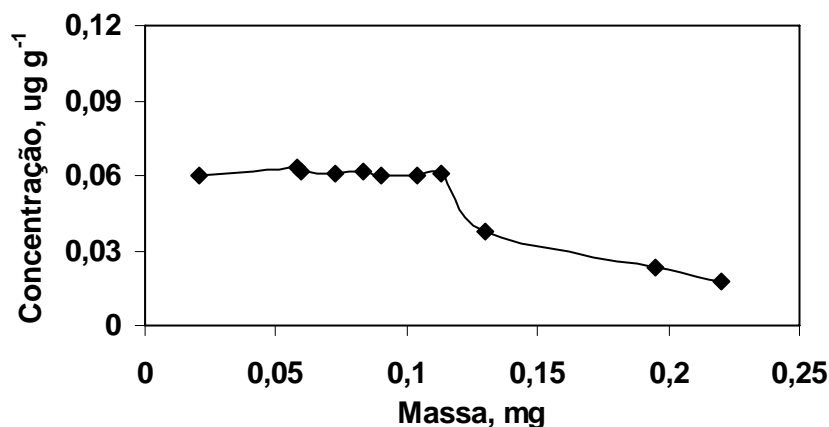


Figura 20. Concentração de Cd determinada na tinta preta para tatuagem, em presença de 50 ng de Pd e em função da massa de amostra introduzida no atomizador.

Com base nesse último estudo feito, pode-se afirmar que a massa de amostra a ser introduzida no atomizador irá depender de vários fatores como, por exemplo, o elemento determinado, o tipo de tinta e a concentração do analito na amostra de tinta analisada.

4.3.3 Parâmetros de Mérito

Os parâmetros de mérito do método utilizando a DS-GF AAS para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb são apresentados na Tabela XIV. O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da equação: $LD = 3 \cdot s_{\text{branco}}$, onde s é o desvio padrão de 10 leituras consecutivas do sinal branco ($n = 10$). A massa característica (m_0) é a massa de analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s, sendo calculada a partir da equação: $m_0 = (\text{volume da solução aquosa ou massa de amostra} \cdot \text{concentração do analito} \cdot 0,0044) / \text{absorvância integrada corrigida com o sinal do branco}$. A prova em branco consistiu na leitura do sinal do elemento presente na plataforma vazia, ou contendo somente modificador químico.

Como esperado, os limites de detecção dos elementos são relativamente baixos. Os valores de m_0 para a amostra e padrão aquoso são semelhantes, o que indica a

possibilidade de se utilizar padrões aquosos na calibração. A massa de amostra utilizada varia conforme o elemento, como foi anteriormente discutido. A faixa da curva de calibração, cuja faixa de concentração dinâmica varia conforme o campo magnético aplicado é maior para o campo magnético que proporciona sensibilidade mais baixa. E essas curvas de calibração obtidas com soluções de referência demonstraram uma boa linearidade, com um coeficiente de correlação linear (R^2) maior que 0,998.

Tabela XIV. Parâmetros de mérito do método para a determinação dos elementos em tinta por DS-GF AAS; LD: limite de detecção, m_0 : massa característica e R^2 : coeficiente de correlação linear.

| Elemento | Parâmetros de mérito | | | | | | | |
|----------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------|------------------------|--------|
| | LD, $\mu\text{g g}^{-1}$ | m_0 padrão aquoso, pg | m_0 amostra sólida, pg | Massa de amostra, mg | Faixa da Curva de Calibração, ng | | | |
| | | | | | Alta sensibilidade | R^2 | Baixa sensibilidade | R^2 |
| Cd | 0,45* | 1,36 | 1,21 | 0,01 - 0,10 | 0,002 - 0,02 | 0,9986 | 0,02 - 0,2 | 0,9991 |
| Co | 0,11 | 9,65 | 10,9 | 0,50 - 1,25 | 0,4 - 4,0 | 0,9992 | 4,0 - 10,0 | 0,9985 |
| Cr | 0,03 | 7,85 | 7,45 | 0,30 - 0,70 | 0,2 - 1,0 | 0,9989 | 1,0 - 2,5 | 0,9983 |
| Cu | 0,21 | 12,5 | 10,7 | 0,05 - 0,20 0,70 - 1,50 | 0,4 - 2,0 | 0,9990 | 2,0 - 3,2 | 0,9989 |
| Ni | 0,03 | 20,5 | 19,6 | 0,30 - 0,50 | 0,5 - 2,0 | 0,9984 | 2,0 - 8,0 | 0,9985 |
| Pb | 0,06 | 22,5 | 21,8 | 0,30 - 0,60 | 0,5 - 4,0 | 0,9995 | 4,0 - 12,0 | 0,9990 |

* valor em ng g^{-1}

4.3.4 Análise das amostras

Na Tabela XV são mostradas as concentrações dos elementos determinadas por DS-GF AAS. Para efeito de comparação, são novamente mostradas as concentrações dos elementos traço determinadas por ICP-MS, além daquelas determinadas por GF AAS. As concentrações de Cr, Cu, e Pb não informadas na Tabela XV não foram determinadas mediante as técnicas ICP-MS, DS-GF AAS e GF AAS, por serem altas nas amostras. Elas são mostradas na Tabela X, onde constam concentrações determinadas por ICP OES. Não foi possível determinar a concentração de Cu na tinta branca para serigrafia, pela técnica de DS-GF AAS, devido à alta concentração do

elemento na tinta. Os LDs dos elementos determinados por GF AAS e ICP-MS foram calculados a partir de $3s$, sendo s o desvio padrão de 10 leituras consecutivas do branco da amostra decomposta em forno de microondas. Para o cálculo dos LDs a diluição e a massa da amostra também foram levados em conta. Os resultados obtidos mediante o tratamento estatístico (teste ANOVA, teste Tukey e teste t) são mostrados na Tabela XVI. O teste ANOVA foi utilizado para comparar os valores de concentração obtidos mediante as três técnicas de medição, enquanto que o teste t foi aplicado nos casos em que as concentrações foram detectadas somente por duas das três técnicas. Quando a hipótese de igualdade foi rejeitada através do teste F , o teste q foi, então, aplicado.

De acordo com a Tabela XVI, nos casos em que os elementos são detectados por duas ou três técnicas, as médias não são significativamente diferentes, com nível de confiança de 95% ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, ou $q < q_{\text{crítico}}$, ou $t < t_{\text{crítico}}$). As exceções são as concentrações de Ni na tinta preta para tatuagem e Pb na tinta azul para serigrafia, cujos valores obtidos pelas técnicas DS-GF AAS e GF AAS são semelhantes ($q_{\text{calculado}} < q_{\text{crítico}}$), mas diferem da concentração determinada por ICP-MS ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$). Certamente, houve interferência da matriz nas determinações por ICP-MS, uma vez que as concentrações de diversos elementos eram altas (Tabela X). As concentrações de Cr na tinta preta para serigrafia e na tinta vermelha para tatuagem, Co na tinta acrílica roxa e Ni nas tintas preta e azul, ambas para serigrafia, não foram detectados por GF AAS. No entanto, os valores obtidos mediante as técnicas de DS-GF AAS e ICP-MS foram concordantes.

O Cd foi detectado em apenas duas tintas, sendo as concentrações determinadas mediante as técnicas de ICP-MS, DS-GF AAS e GF AAS concordantes. Pode-se notar também que, conforme esperado, as concentrações dos elementos são relativamente baixas nas tintas para tatuagem, ou não detectadas, com exceção do Cu na tinta verde, onde foi encontrada uma concentração relativamente alta (Tabela X). Acredita-se que essa tinta contenha pigmento à base de Cu, ainda que de origem natural, conforme indicado no rótulo.

Tabela XV: Concentrações dos elementos, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores relacionados com as técnicas de ICP-MS e GF AAS são referentes à decomposição da amostra em forno de microondas. As incertezas são os desvios padrão de três determinações ($n = 3$).

| Tinta | Técnica | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb |
|-------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Serigrafia | | | | | | | |
| Preta | DS-GFAAS | < 0,45† | < 0,11 | 0,70 ± 0,03 | 4,94 ± 0,40 | 0,27 ± 0,04 | 1,22 ± 0,32 |
| | ICP-MS | < 0,002 | < 0,006 | 0,68 ± 0,14 | 4,10 ± 0,90 | 0,23 ± 0,05 | 1,23 ± 0,21 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | < 0,11 | 5,34 ± 0,23 | < 0,20 | 1,15 ± 0,21 |
| Branca | DS-GFAAS | < 0,45† | < 0,11 | 1,32 ± 0,22 | - | < 0,03 | 2,41 ± 0,44 |
| | ICP-MS | < 0,002 | < 0,006 | 1,50 ± 0,04 | 18,7 ± 0,4 | < 0,004 | 2,56 ± 0,30 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | 1,52 ± 0,10 | 16,2 ± 1,5 | < 0,20 | 2,71 ± 0,12 |
| Azul | DS-GFAAS | < 0,45† | < 0,11 | 9,80 ± 0,40 | - | 0,78 ± 0,07 | 29,5 ± 2,1 |
| | ICP-MS | < 0,002 | < 0,006 | 10,4 ± 0,2 | - | 0,70 ± 0,07 | 42,5 ± 0,7 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | 11,3 ± 1,5 | - | < 0,20 | 31,7 ± 0,2 |
| Verde | DS-GFAAS | < 0,45† | 1,30 ± 0,10 | - | - | < 0,03 | - |
| | ICP-MS | < 0,002 | 1,35 ± 0,09 | - | - | < 0,004 | - |
| | GF AAS | < 4 † | 1,05 ± 0,52 | - | - | < 0,20 | - |
| Vermelha | DS-GFAAS | 8,62 ± 2,53 | < 0,11 | - | 7,80 ± 0,43 | < 0,03 | - |
| | ICP-MS | 9,60 ± 0,21 | < 0,006 | - | 8,00 ± 0,80 | < 0,004 | - |
| | GF AAS | 7,75 ± 0,61 | < 0,25 | - | 8,20 ± 0,65 | < 0,20 | - |
| Tatuagem | | | | | | | |
| Preta | DS-GFAAS | 0,06 ± 0,01 | 4,88 ± 0,10 | 1,07 ± 0,64 | 10,8 ± 0,3 | 2,20 ± 0,09 | 5,45 ± 0,55 |
| | ICP-MS | 0,04 ± 0,01 | 4,94 ± 0,10 | 0,82 ± 0,01 | 11,7 ± 0,2 | 0,56 ± 0,03 | 5,20 ± 0,09 |
| | GF AAS | 0,05 ± 0,01 | 4,80 ± 0,58 | 0,84 ± 0,35 | 10,2 ± 1,5 | 2,08 ± 0,16 | 5,65 ± 0,66 |
| Amarela | DS-GFAAS | < 0,45† | < 0,11 | < 0,03 | < 0,21 | < 0,03 | < 0,06 |
| | ICP-MS | < 0,004 | < 0,003 | < 0,02 | < 0,13 | < 0,03 | < 0,01 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | < 0,11 | < 0,25 | < 0,20 | < 0,13 |
| Verde | DS-GFAAS | < 0,45† | < 0,11 | 1,32 ± 0,08 | - | < 0,03 | < 0,06 |
| | ICP-MS | < 0,004 | < 0,003 | 1,20 ± 0,21 | - | < 0,03 | < 0,01 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | 1,27 ± 0,12 | - | < 0,20 | < 0,13 |
| Vermelha | DS-GFAAS | < 0,45† | < 0,11 | 0,28 ± 0,02 | < 0,21 | < 0,03 | < 0,06 |
| | ICP MS | < 0,004 | < 0,003 | 0,25 ± 0,01 | < 0,13 | < 0,03 | < 0,01 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | < 0,11 | < 0,25 | < 0,20 | < 0,13 |
| Acrílica | | | | | | | |
| Roxa | DS-GFAAS | < 0,45† | 0,22 ± 0,04 | 0,50 ± 0,04 | 1,55 ± 0,06 | < 0,03 | 0,29 ± 0,02 |
| | ICP-MS | < 0,002 | 0,23 ± 0,07 | 0,66 ± 0,25 | 2,17 ± 0,76 | < 0,004 | < 0,2 |
| | GF AAS | < 4 † | < 0,25 | 0,56 ± 0,02 | 1,91 ± 0,42 | < 0,20 | 0,30 ± 0,07 |

† valores em ng g^{-1} ; os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

Tabela XVI: Valores de F , q e t , calculados a partir dos resultados obtidos na Tabela XIV, com nível de significância de 95 %. $F_{\text{crítico}} = 5,14$; $q_{\text{crítico}} = 4,34$ e $t_{\text{crítico}} = 2,78$; nc significa não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção.

| Tinta | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb |
|-------------------|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Serigrafia | | | | | | |
| Preta | nc | nc | $t = 0,24$ (D-I) | $F = 3,52$ | $t = 1,08$ (D-I) | $F = 0,09$ |
| Branca | nc | nc | $F = 1,82$ | $t = 2,78$ (I-G) | nc | $F = 0,71$ |
| Azul | nc | nc | $F = 2,1$ | - | $t = 1,40$ (D-I) | $F = 88,2$ |
| | | | | | | $q = 2,9$ (D-G) |
| Verde | nc | $F = 0,81$ | - | - | nc | - |
| Vermelha | $F = 1,13$ | nc | - | $F = 0,29$ | nc | - |
| Tatuagem | | | | | | |
| Preta | $F = 3,00$ | $F = 0,12$ | $F = 0,32$ | $F = 2,15$ | $F = 13,3$ | $F = 0,57$ |
| | | | | | $q = 0,95$ (D-G) | |
| Amarela | nc | nc | nc | nc | nc | nc |
| Verde | nc | nc | $F = 0,56$ | - | nc | nc |
| Vermelha | nc | nc | $t = 2,32$ (D-I) | nc | nc | nc |
| Acrilica | | | | | | |
| Roxa | nc | $t = 0,21$ (D-I) | $F = 0,91$ | $F = 1,15$ | nc | $t = 0,24$ (D-G) |

D: DS-GF AAS; I: ICP-MS e G: GF AAS. As letras entre parênteses indicam a concordância entre os dois métodos.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o método de decomposição de amostras em copo fechado com aquecimento em forno de microondas pode ser utilizado para a determinação de elementos minoritários e majoritários em tintas, uma vez que, na maioria das amostras, foram obtidos resultados concordantes, em relação às decomposições em sistema aberto. Entretanto, o método de decomposição com HF em cadinho de Pt e aquecimento convencional se mostrou mais eficiente para o Ti, pois as concentrações encontradas mediante esse método foram muito mais altas em todas as amostras analisadas.

Já para os elementos traço, houve diferenças entre os resultados obtidos para alguns elementos (Mn, Pb e Ni), principalmente por causa da contaminação que ocorre em sistema aberto, ou a decomposição da tinta é melhor quando a tinta é queimada. Entretanto, as concentrações de As em todas as tintas analisadas não foram detectadas nas amostras decompostas em sistema aberto, devido a possíveis perdas do analito.

No caso do Sb e Sn, as concentrações determinadas mediante os três métodos de decomposição não foram concordantes para a maioria das amostras analisadas. Isso demonstra que as metodologias de decomposição investigadas não foram apropriadas para a determinação desses elementos nas amostras de tintas. Esses elementos são voláteis e podem ser perdidos em frasco aberto. Além disso, precipitam em meio contendo HNO_3 , o qual é necessário para decompor a tinta.

Em relação às tintas para tatuagem, baixas concentrações dos elementos investigados foram encontradas, ou não detectadas. Há exceções, como é o caso do Zn e do Cu nas tintas preta e verde, respectivamente, onde foram encontradas concentrações relativamente altas desses elementos (em torno de 0,45%). Possivelmente, os pigmentos utilizados na produção dessas tintas sejam à base de Zn e Cu.

As concentrações de Pb encontradas em algumas tintas para uso em serigrafia (vermelha, verde e amarela) são mais elevadas que o limite permitido para o Pb (0,06%), reportado na Lei N° 5.334/2005¹². Acredita-se que o teor de Pb nas tintas agora comercializadas seja menor, uma vez que, a lei foi aprovada recentemente.

A análise por DS-GF AAS mostrou-se adequada para a determinação de elementos traço em tinta, uma vez que, os resultados obtidos foram concordantes em relação aos valores determinados pelas técnicas de ICP-MS e GF AAS. Porém, devido à alta sensibilidade e não diluição da amostra, não foi possível determinar elementos

minoritários e majoritários. Mesmo sem a disponibilidade de padrões sólidos de tinta, a calibração do equipamento pode ser realizada com padrões aquosos, o que facilita a análise. Nas determinações com amostragem direta da tinta, é importante considerar a homogeneidade da amostra, pois são utilizadas quantidades muito baixas da mesma e, além disso, há uma quantidade máxima e mínima que pode ser utilizada. Assim sendo, a quantidade de tinta utilizada na análise por DS-GF AAS precisa ser avaliada para cada elemento e tipo de amostra.

Considerando-se as técnicas de medição investigadas (ICP-MS, ICP OES, GF AAS e DS-GF AAS), a utilização de uma ou outra, bem como do método de preparação da amostra, para a determinação de metais e metalóides em tintas, irá depender da faixa de concentração do analito e das características de cada amostra. No entanto, a interferência da matriz é mais pronunciada nas determinações por ICP-MS. Assim sendo, a solução da amostra precisa ser bastante diluída para diminuir esses efeitos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barnett, J.R.; Miller, S.; Pearce, E.; *Optics & Laser Technology* **2006**, 38, 445.
2. Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas; <http://www.abrafati.com.br>, acessado em 21/05/2007.
3. Michelangelo - Distribuidora de Materiais Artísticos e Técnicos Ltda; <http://www.emporiomichelangelo.com.br/pigmentos.htm>, acessado em 23/10/2006.
4. Portal de Pesquisas Temáticas; <http://www.suapesquisa.com/biografias.htm>, acessado em 23/10/2006.
5. Fazenda, J. M. R., Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. 2º Ed., Vol. 1 e 2; Ed. Abrafati - Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas, São Paulo, **1995**.
6. Saron, C.; Felisberti, M. I.; *Quim. Nova* **2006**, 29(1), 124.
7. Tavares, M.T.; Carvalho, F.M.; *Quim. Nova* **1992**, 15(2), 147.
8. Seguridad y Salud Laboral – Prevención de riesgos laborales; <http://www.elergonomista.com/toxicologia.htm>, acessado em 23/10/2006
9. WORLD HEALTH ORGANIZATION IPCS. Environmental health criteria 85 – lead – environmental aspects. Geneva, **1989**, 106.
10. Kunert, H. J.; Wiesmüller, G. A.; Röbbcke, R. S.; Ebel, H.; Küppers, M. M.; Podoll, K.; *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2004**, 207, 521.
11. Clark, C. S.; Rampal, K. G.; Truppil, V.; Chen, C. K.; Clark, R.; Roda, S.; *Environ. Res.* **2006**, 102, 9.
12. BRASIL, Lei n. 5.334, de 2005. Fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 6 de fevereiro de **2007**, p. 569.
13. ASTM. (American Society For Testing Materials) D 3335-85a. *Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium and Cobalt in Paints by Atomic Absorption Spectroscopy*, **2005**.
14. ISO. (International Organization for Standardization) 6503; Paints e Varnishes – Determination of total lead – Flame atomic absorption spectrometric method, **1984**.
15. Lau, O. W.; Li, K. L.; *Analyst* **1975**, 100, 430.
16. Delves, H. T.; *Analyst* **1970**, 95, 431.
17. Hausknecht, K.A.; Ryan, E.A.; Leonard, L.P.; *At. Spectrosc.* **1982**, 3, 53.

18. Corl, W.E.; *At. Spectrosc.* **1991**, 6, 40.
19. Binstock, D.A., *Anal. Lett.* **2000** 33, 3397.
20. Guerrero, M., Todoli, J.L.; *Anal. Lett.* **1999**, 32, 771.
21. Paudyn, A. M.; Smith, R. G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 345, 695.
22. Paudyn, A. M.; Smith, R. G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 523.
23. Sadiq, M.; Zaidi, T. H.; Sheikheidin, S. Y.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1995**, 54, 451.
24. Viczián, M.; Lásztity, A.; Barnes, R. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 293.
25. Korn, M. G. A.; Ferreira, A. C.; Costa, A. C. S.; Nóbrega, J. A.; Silva, C. R.; *Microchem. J.* **2002**, 71, 41.
26. Goltz, D. M.; Coobs, J.; Marion, C.; Cloutis, E.; Gibson, J.; Attas, M.; Choo-Smith, L.; Collins, C.; *Talanta* **2004**, 63, 609.
27. Laserna, J. J. *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, Inglaterra, **1996**, p 427.
28. Goltz, D. M.; Charleton, K.; Cloutis, E.; Grinberg, P.; Collins, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 140.
29. Pimenta, A. S.; Vital, B. R.; Nunes, G. S.; Jordão, C. P.; *Quim. Nova* **1994**, 17(4) 227.
30. ISO. (International Organization for Standardization) 6713; Paints e Varnishes – Preparation of acid extracts from paints in liquid or powder form. **1984**.
31. Tsai, Y. Y.; Wang, C. T.; Chang, W. T.; Huang, C. W.; *Anal. Scienc.* **1997**, 13, 447.
32. Molinero, A. L.; Cebrian, M. A.; Castillo, J. R.; *At. Spectrosc.* **2004**, 25, 44.
33. Wang, Z.; Wang, S.; Cai, M.; *Talanta* **2007**, 72, 1723.
34. Desnica, V.; Furic, K.; Hochleitner, B.; Mantler, M.; *Spectrochim. Acta Part B.* **2003**, 58, 681.
35. Mazzocchin, G. A.; Agnoli, F.; Mazzocchin, S.; Colpo, I.; *Talanta* **2003**, 61, 565.
36. Ferrero, J. L.; Roldán, C.; Navarro, E.; Ardid, M.; Almirante, J.; Ineba, P.; Vergara, J.; Mata, C.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, 240, 523.
37. Deconinck, I.; Latkoczy, C.; Günther, D.; Govaert, F.; Vanhaecke, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 279.
38. Hobbs, A. L.; Almirall, J. R.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 373, 1265.
39. Pozebon, D. Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS. UFSC. **1998**, *Tese de Doutorado*.

40. Petry, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. UFRGS. **2005**, *Dissertação de Mestrado*.
41. Vale, M. G. R.; Oleszczuk, N.; Santos, W. N. L.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, 41, 377.
42. Coskun, N.; Akman, S.; *Talanta*, **2004**, 64, 496.
43. Rodrigues, L. F.; Mattos, J. C. P.; Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Flores, E. M. M.; *Spectrochim. Acta Part B.* **2007**, no prelo.
44. Nomura, C. S.; Oliveira, P. V.; *Quim. Nova* **2006**, 29(2), 234.
45. Damin, I. C. F. Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de níquel e vanádio em petróleo por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. UFRGS. **2005**, *Dissertação de Mestrado*.
46. Gleisner, H.; Eichardt, K.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta Part B.*, **2003**, 58, 1663.
47. Nowka, R.; Marr, I. L.; Ansari, T. M.; Müller, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 533.
48. Silveira, M. M. Alternativas para ANOVA e para comparações múltiplas em modelos normalmente distribuídos com fatores fixos que apresentam problema de heterogeneidade de variâncias. UFRGS. **1999**, *Monografia para obtenção do grau de Bacharel em Estatística*.
49. Costa Neto, P. L. O. *Estatística*. Edgard Blücher Ltd: São Paulo, Brasil, **2002**, p.266.
50. Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Ltd: Chichester, Inglaterra, **1986**, p 202.
51. Dong, H. M.; Krivan, V.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 367.
52. Belarra, M. A.; Crespo, M. P. M.; Garbayo, J. R.; *Spectrochim. Acta Part B.* **1997**, 52, 1855.