



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Analítica

Tese de Doutorado

**“Otimização Multivariada para a Determinação
Direta de Ni Utilizando Voltametria de Redissolução
Anódica em um Sistema Homogêneo de
Solventes”**

Gyda Marie May

Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

**Campinas – SP
Junho / 2006**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

May, Gyda.

M368o Otimização multivariada para a determinação direta de Ni utilizando voltametria de redissolução anódica em um sistema homogêneo de solventes / Gyda May. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: João Carlos de Andrade.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Voltametria. 2. Níquel. 3. Sistema ternário. 4. Planejamento *split-plot*. I. Andrade, João Carlos de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Multivariate optimization for the direct determination of Ni using anodic stripping voltammetry in a homogeneous solvent system

Palavras-chaves em inglês: Voltammetry, Nickel, Ternary systems, Split-plot design

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: João Carlos de Andrade (orientador), Mônica Ferreira de Abreu, Pedro Sérgio Fadini, Adriana Vitorino Rossi, Ivo Milton Raimundo Júnior, Roy Edward Bruns, José Alberto Fracassi da Silva

Data de defesa: 28/06/2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Carlos de Andrade (Orientador)



Dra. Mônica Ferreira de Abreu (IAC)



Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini (PUCCAMP)



Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi (IQ-UNICAMP)



Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Júnior (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **GYDA MARIE MAY**, aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de junho de 2006.



Prof. Dr. João Carlos de Andrade
(Presidente da Banca)

Dedico

Aos meus pais Karen e Larry

Aos meus irmãos Tobias, Maria Vitória e Marcelo

e à minha sobrinha Kalina

"We have a hunger of the mind which asks for knowledge of all around us, and the more we gain, the more is our desire; the more we see, the more we are capable of seeing."

Maria Mitchell

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade, pela orientação, estímulo, paciência e amizade.

À Dra. Mônica de Abreu, Profa. Dra. Susanne Rath e Prof. Dr. Roy Edward Bruns pela amizade e colaboração.

À Aline, que sempre esteve disposta a ajudar.

À Janaína, Audrey, Terezinha, Elaine, Alessandra, e Carolina pela amizade.

A todos do Lab B200 que compartilharam os bons momentos e deram apoio nas horas difíceis.

Ao Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo (*in memoriam*), pela amizade e apoio na etapa inicial deste trabalho.

À Capes pela bolsa de estudos de doutorado.

A todos do Instituto de Química, que de alguma forma ajudaram a concretizar este trabalho, pelo apoio e pela fé.

Curriculum vitae resumido

Nome: Gyda Marie May
Nacionalidade: norte-americana
Data de nascimento: 28/09/1974
Local de nascimento: Bergen, Noruega

Formação acadêmica

- Mestrado em Química ambiental (1998-2000)
Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia (NTNU), Noruega
- Bacharelado em Química Ambiental (1993-1998)
Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia (NTNU), Noruega

Atuação profissional

- Estágio no Centro de Solos e Recursos Agroambientais (pesquisa feita sobre a otimização de métodos de digestão de material orgânica.)
Instituto Agrônomo de Campinas, (IAC) – SP (7-12/2002)

Trabalhos publicados em periódicos

- Coscione, A. R., Andrade, J. C. e May, G. M. “O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica”. *Quím. Nova*, Dez 2005, vol.28, no.6, p.1116-1122.
- Andrade, J. C. ; Coscione, A. R.; Falcão, A. A. e May, G. M. “Modeling a new fixed-time batch approach for Mo(VI) determination”. *Anal. Letters*, Sep 2006, vol. 39, no.12

Outros

Trabalhos resumidos publicados em anais de eventos:

- May, G. M. ; Coscione, A. R. ; Andrade, J. C. “Um Experimento Didático para o Modelamento de Misturas.” In: 2º Simpósio Brasileiro de Educação Química - SIMPEQUI, 2004, Rio de Janeiro. 2º Simpósio Brasileiro de Educação Química - Livro de Programa e Resumos. Petrópolis : 2004. p. 40

- May, G. M. ; Andrade, J. C. ; Coscione, A. R. “Otimização das variáveis de mistura num sistema de solventes para a determinação de níquel utilizando voltametria de redissolução anódica.” In: XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003, Ouro Preto. XLIII Congresso Brasileiro de Química- Livro de Resumos, 2003.
- May, G. M. ; Almeida, A. M. ; Andrade, J. C. . “Determinação catalítica de Mo(VI) em plantas, usando medidas espectrofotométricas do iodo extraído in situ.” In: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, Poços de Caldas. Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. p. QA059.
- May, G. M. ; Steinnes, E. “Binding Mechanisms of Metals in Moss” In: International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2000, Ann Arbor. 11th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment. Ann Arbor : J. Nriago, 2000.

Resumo

A busca por alternativas práticas para a análise de amostras de controle de efluentes industriais resultou na modelagem e otimização de um sistema ternário homogêneo de solventes (STHS), composto por N,N-dimetilformamida (DMF), etanol e água, para a determinação de Ni^{2+} por voltametria de varredura anódica com pulso diferencial (DPASV), usando acetato de amônio e HCl como eletrólitos de suporte. Como o Ni^{2+} apresenta sinais DPASV nulos ou quase nulos em soluções aquosas e em misturas binárias etanol-água, foi necessário modelar e otimizar o sistema de análise como um todo, usando o planejamento estatístico multivariado “split-plot”. Com a adição de N,N-dimetilformamida à mistura, observou-se um pico voltamétrico bem definido para o níquel em 250 mV. Por esses estudos, o sistema de mistura mais favorável para a determinação de níquel é composto por 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água. Sob essas condições, obteve-se uma faixa linear de resposta para a concentração entre 30 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons níquel, com um limite de detecção calculado de 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e limite de quantificação de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estudos univariados adicionais mostraram que apenas cobalto e cobre interferem de maneira significativa na determinação de níquel por DPASV-STHS, quando as razões de Co / Ni e de Cu / Ni estiverem acima de 0,5 e 7, respectivamente. Níveis elevados de ferro e zinco em relação ao níquel (Fe / Ni e Zn / Ni maiores que 1000) também podem afetar o pico do Ni^{2+} . Dos quatro elementos investigados para a determinação simultânea com o níquel por DPASV-STHS (cobre, chumbo, cádmio e zinco), o cádmio foi o que apresentou uma sensibilidade mais próxima a do níquel, além dos picos associados aos dois elementos serem bem definidos e separados. O método DPASV-STHS foi aplicado na determinação de cobre e de níquel em amostras de águas residuárias (efluentes) industriais, verificando-se que o procedimento proposto pode ser usado em rotina, para o controle do nível desses elementos (“screening”) em processos de tratamentos de efluentes industriais. Os resultados das medidas voltamétricas foram comparados com os obtidos por absorção atômica, mostrando que o método voltamétrico proposto pode ser usado em controle ambiental, com um custo bem menor.

Abstract

The search for alternative practices for the analysis of control samples of industrial wastewater resulted in the modeling and optimization of a Homogeneous Ternary Solvent System (HTSS), composed of N,N-dimethylformamide (DMF), ethanol and water, for the determination of Ni²⁺ by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), using ammonium acetate and HCl as supporting electrolytes. As Ni²⁺ presents no or low DPASV signals in aqueous solutions and in binary mixtures of ethanol-water, it was necessary to model and optimize the system of analysis as a whole, using the multivariate “split-plot” statistical design. With the addition of N,N-dimethylformamide to the mixture, a well defined voltammetric peak for nickel at 250 mV was observed. By these studies, the most favorable mixture system for the determination of nickel is composed of 80% m/m DMF, 10% m/m ethanol and 10% m/m water. Under these conditions, a linear response range for the concentrations between 30 and 1000 µg L⁻¹ of nickel ions, with a calculated detection limit of 4,0 µg L⁻¹, and quantification limit of 40 µg L⁻¹ was obtained. Additional univariate studies showed that only cobalt and copper interfere in a significant way in the determination of nickel by DPASV-STHS, when the ratios of Co / Ni and of Cu / Ni are above 0,5 and 7, respectively. Elevated levels of iron and zinc in relation to nickel (Fe / Ni and Zn / Ni larger than 1000) may also affect the peak of Ni²⁺. Of the four elements investigated for simultaneous determination with nickel by DPASV-STHS (copper, iron, cadmium and zinc), cadmium presented a sensibility closest to that of nickel, besides the peaks associated with both elements being well defined and separate. The DPASV-STHS method was applied to the determination of copper and of nickel in industrial wastewater samples, verifying that the proposed procedure can be used in screening processes of industrial wastewater. The results of the voltammetric measurements were compared with those obtained by atomic absorption, showing that the proposed voltammetric method can be used in environmental management control, with a much lower cost.

Sumário

Lista de abreviaturas.....	xxi
Índice de tabelas.....	xxiii
Índice de figuras.....	xxv
1. Introdução.....	1
1.1 <i>Níquel</i>	1
1.2 <i>Métodos analíticos utilizados para a determinação de níquel</i>	1
1.3 <i>Voltametria: fundamentos</i>	3
1.3.1 Voltametria de Redissolução Anódica.....	4
1.3.1.1 Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (DPASV).....	7
1.4 <i>Determinação voltamétrica de níquel utilizando o reagente N,N-dimetilformamida (DMF)</i>	7
1.5 <i>Tratamento de dados voltamétricos</i>	9
1.6 <i>Planejamentos estatísticos para a otimização de sistemas químicos</i>	10
1.6.1 Modelagem de misturas.....	10
1.6.1.1 Sistemas Ternários Homogêneos de Solventes (STHS).....	11
1.6.2 O planejamento simplex-centróide.....	12
1.6.2.1 Análise de variância para o planejamento simplex-centróide aplicado para misturas.....	14
1.6.2.2 Pseudocomponentes.....	15
1.6.3 O planejamento split-plot.....	16
1.6.3.1 Análise de variância para o planejamento split-plot.....	18
1.7 <i>A validação de métodos analíticos – técnicas e conceitos</i>	20
1.7.1 <i>Precisão e exatidão</i>	20
1.7.1.1 A faixa linear e linearidade de uma curva analítica.....	20
1.7.1.2 Sensibilidade.....	21
1.7.1.3 Limite de detecção	21
1.7.1.4 Seletividade	21

1.8	<i>Determinação de níquel em amostras de resíduos industriais de galvanoplastia</i>	22
1.8.1	A eliminação do cianeto	22
1.8.1.1	Teste pela presença de cianeto	23
2.	Objetivos	24
3.	Parte Experimental	25
3.1	<i>Reagentes</i>	25
3.2	<i>Equipamentos e condições experimentais</i>	25
3.3	<i>Estudos preliminares</i>	27
3.4	<i>Medidas voltamétricas para a determinação de níquel baseados nos planejamentos estatísticos simplex-centróide e split-plot</i>	27
3.4.1	Procedimento do planejamento simplex-centróide	27
3.4.2	Procedimento do planejamento split-plot	28
3.5	<i>Otimização dos parâmetros instrumentais: tempo e potencial de eletrólise</i>	29
3.6	<i>Avaliação do comportamento do sinal de níquel em torno da região de ótimo de mistura</i>	30
3.7	<i>Estudo de interferentes para a determinação de níquel no sistema de mistura</i>	30
3.8	<i>O pico voltamétrico de níquel sem adição de complexante e o efeito de solvatação de DMF</i>	31
3.9	<i>Determinação de Cd, Cu, Zn e Pb na presença de níquel</i>	32
3.10	<i>Determinação de níquel em amostras de resíduos industriais</i>	32
3.10.1	Pré-tratamento para eliminar o cianeto	33
3.10.2	Determinação de níquel nas amostras reais com DPASV e FAAS	35
3.10.3	Cálculo da concentração de níquel nas amostras reais	35
4.	Resultados e Discussão	37
4.1	<i>Estudos preliminares</i>	37
4.2	<i>Planejamentos estatísticos simplex-centróide e split-plot</i>	38
4.2.1	Planejamento simplex-centróide	38
4.2.2	O planejamento split-plot	45
4.3	<i>Otimização dos parâmetros instrumentais: tempo e potencial de eletrólise</i>	53
4.4	<i>Estudo de interferentes para a análise de níquel no sistema de solventes</i>	54

4.5 O pico voltamétrico de níquel sem adição de complexante e o efeito de solvatação da DMF.....	56
4.6 Estudo do comportamento dos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , na presença de Íons níquel no primeiro ponto de ótimo de mistura.....	59
4.7 Estudo do pico voltamétrico de níquel na presença de cobre.....	62
4.7.1 A conseqüente alteração do ponto de ótimo de mistura.....	63
4.8 Observações a respeito do comportamento do sinal de níquel em torno da região de ótimo de mistura.....	67
4.9 Determinação de níquel em amostras de resíduos industriais.....	70
4.9.1 A análise das amostras.....	71
5. Conclusões.....	77
Referências Bibliográficas.....	79
Anexo	84

Lista das Abreviaturas

FAAS : Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês,
Flame Atomic Absorption Spectroscopy

DPASV : Voltametria de Redissolução Anódica, do inglês,
Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

ANOVA : *Analysis of Variance*. (Análise de Variância)

DMF : Abreviatura de N,N-dimetilformamida

DMG : Abreviatura de dimetilglioxima

STHS : Sistema Ternário Homogêneo de Solventes

split-plot : planejamento experimental onde se executam experimentos
com restrição à aleatorização

“main-plot” : unidade principal do split-plot

“sub-plot” : sub-unidades do split-plot

x : relativo às variáveis de mistura

z : relativo às variáveis de processo

DPR : Desvio Padrão Relativo

Índice das Tabelas

Tabela 1: A tabela de análise de variância para o planejamento simplex-centróide.....	14
Tabela 2: Tabela ANOVA para o planejamento split-plot.....	19
Tabela 3: Condições experimentais do FAAS utilizadas para a determinação de níquel neste trabalho.....	26
Tabela 4: Condições de processo utilizados em cada quadrante do planejamento split-plot.....	28
Tabela 5: Fatores de diluição envolvidos no pré-tratamento e análise das amostras por DPASV.....	35
Tabela 6: Fatores de diluição envolvidos no pré-tratamento e nas análises das amostras por FAAS	36
Tabela 7: Porcentagem massa/massa de cada componente das misturas e os seus respectivos valores em pseudocomponentes, as correntes dos picos voltamétricos e os potenciais correspondentes.....	38
Tabela 8: A tabela ANOVA para o modelo linear.....	39
Tabela 9: A tabela ANOVA para o modelo quadrático.....	40
Tabela 10: A tabela ANOVA para o modelo cúbico especial.....	40
Tabela 11: Teste de significância para os coeficientes do modelo quadrático.....	41
Tabela 12: Os sinais de corrente das três curvas analíticas e o desvio padrão entre elas para o níquel no sistema STHS.....	44
Tabela 13: Valores dos sinais de corrente obtidos para o níquel, do valor respectivo de potencial e do pH nominal de cada mistura do sistema STHS.....	45
Tabela 14: Coeficientes da equação do modelo fatorial quadrático, seus erros padrões e a razão entre esses valores.....	47
Tabela 15: A tabela ANOVA do modelo fatorial quadrático.....	48
Tabela 16: Resultados dos testes F dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para cada condição de processo.....	50
Tabela 17: Efeitos interferentes dos metais investigados na determinação de níquel através do método DPASV-STHS com 0,1 mg L ⁻¹ de íons níquel na cela polarográfica.....	55

- Tabela 18:** Valores do pH nominal de uma mistura com 5% m/m DMF, 90% m/m etanol e 5% m/m água (o ponto dois do triângulo menor da Figura 8), da mistura otimizada do sistema STHS e de uma solução aquosa, todos com acetato de amônio ou acetato de sódio como eletrólito de suporte.....59
- Tabela 19:** Composições das misturas dentro e próximos à área de ótimo do planejamento split-plot, utilizadas para o estudo do comportamento do sinal relativo ao níquel.....68
- Tabela 20:** Valores de concentração de níquel e cobre, em mg L^{-1} , nas amostras de efluentes industriais e os seus respectivos erros padrão, obtidas através dos métodos DPASV-STHS e espectrometria de absorção atômica de chama.....75

Índice das Figuras

Figura 1: Foto de uma célula eletroquímica, composta pelo eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contraeletrodo.....	3
Figura 2: Planejamento experimental centróide simplex, onde os pontos representam composições de misturas contendo os componentes X_1, X_2 e X_3	12
Figura 3: Um planejamento experimental combinado simplex-centróide de três componentes por arranjo fatorial 2^2 A) O simplex centróide colocado em cada ponto do arranjo fatorial e B) Um fatorial 2^2 completo para cada um dos 7 pontos do simplex-centróide.....	17
Figura 4: O Analizador Polarográfico e o “Stand” Polarográfico utilizados nas medidas voltamétricas para a determinação de níquel.....	26
Figura 5: Fluxograma do procedimento de pré-tratamento para eliminação de cianeto das amostras de resíduos.....	34
Figura 6: O efeito da concentração do HCl (A) e do acetato de amônio (B) no pico voltamétrico do níquel numa mistura contendo 50% m/m DMF, 40% m/m etanol, 10% m/m água e $300\mu\text{g L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, onde fixou-se as concentrações de acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em (A) e HCl ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$) em (B), respectivamente.....	37
Figura 7: Gráfico dos resíduos para o modelo quadrático.....	40
Figura 8: Superfície de resposta dos componentes principais do sistema STHS DMF-etanol-água. O triângulo menor indica onde os pontos de mistura dos ensaios estão situados no espaço experimental.....	42
Figura 9: A) Curva de calibração do Ni no sistema STHS com 63% m/m DMF, 26% m/m etanol e 11% m/m água e B) os voltamogramas correspondentes aos níveis de concentração.....	43
Figura 10: Curva de calibração com os desvios associados de medidas em triplicata para o níquel no sistema STHS com 63% m/m DMF, 26% m/m etanol e 11% m/m água e.....	44
Figura 11: Superfícies de resposta obtidas através do planejamento split-plot (em termos de componentes principais), onde x_1, x_2 e x_3 são os componentes DMF, etanol e água, respectivamente.....	51
Figura 12: A) Curva de calibração do níquel para o sistema STHS, otimizada através do planejamento split-plot; B) os voltamogramas correspondentes aos níveis de concentração estudados.....	52
Figura 13: Efeito do tempo de eletrólise no sinal de corrente devido ao níquel no sistema STHS para três concentrações de níquel. A composição de mistura era de 83 % m/m DMF, 10 % m/m etanol e 8 % m/m água.....	53

- Figura 14:** Picos voltamétricos devidos ao níquel em um ponto de mistura da região de ótimo do sistema STHS, aplicando diferentes potenciais iniciais (potenciais de deposição) para o método voltamétrico de varredura anódica com pulso diferencial (DPASV), com $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ íons Ni^{2+} e com um tempo de deposição de 120s. A composição de mistura era de 83 % m/m DMF, 10 % m/m etanol e 8% m/m água.....54
- Figura 15:** Efeito da presença de cobalto no sinal voltamétrico do níquel no potencial $-0,25 \text{ V}$, com $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de íons níquel na cela voltamétrica com o sistema STHS.....56
- Figura 16:** Efeito da concentração de ferro no sinal voltamétrico do níquel no potencial $-0,25 \text{ V}$ com $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ íons níquel no sistema STHS56
- Figura 17:** Voltamogramas obtidos na ausência e na presença de íons Ni^{2+} em solução aquosa contendo HCl e acetato de sódio como eletrólitos de suporte. Os picos obtidos no potencial $-0,28 \text{ V}$ são de níquel enquanto o pico no potencial $-0,43 \text{ V}$ é associado ao acetato de sódio.....57
- Figura 18:** Picos voltamétricos devidos ao níquel ($-0,18 \text{ V}$) em uma mistura do sistema STHS com 5% m/m DMF, 90% m/m etanol e 5% m/m água, obtidos através do método DPASV com acetato de amônio ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), HCl ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$) e com $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e na ausência de íons Ni^{2+} na cela voltamétrica.....58
- Figura 19:** A) Curvas analíticas de cádmio, zinco, chumbo e níquel, obtidas através do método DPASV-STHS otimizado e, no caso de cádmio, chumbo e zinco, na presença de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ íons níquel na solução analítica. B) Curvas analíticas de cádmio, chumbo e níquel com uma escala de concentração menor para fins de comparação.....60
- Figura 20:** (A) A curva de calibração de cádmio na presença de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ íons níquel no sistema STHS (B) os voltamogramas correspondentes aos níveis de concentração de níquel escolhidos.....61
- Figura 21:** Deslocamento do ponto de ótimo de mistura sem sair da região de ótimo, através do aumento relativo de DMF na mistura ternária. O primeiro ponto de ótimo de mistura e a nova composição são representados por P_1 e P_2 , respectivamente.....64
- Figura 22:** (A) Curva de calibração de cobre na presença de $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ íons níquel, no sistema STHS otimizado com 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água; (B) voltamogramas correspondentes a cada concentração de cobre.....65
- Figura 23:** (A) Curva de calibração para o níquel no sistema STHS otimizada com 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água; (B) voltamogramas correspondentes a cada concentração de níquel estudada.....65
- Figura 24:** Curva de calibração para o Ni no sistema STHS otimizado, obtida através do método DPASV, e o desvio entre as medidas para cada ponto da curva.....66

Figura 25: Sinal de corrente voltamétrica devido a íons níquel ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) na solução ternária STHS contendo quantidades crescentes de íons cobre	66
Figura 26: Voltamogramas correspondentes a cada concentração de cobre da curva de calibração de cobre na presença de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons níquel, no sistema STHS otimizado 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água.....	67
Figura 27: Curvas de calibração para o níquel utilizando composições de mistura distintas, próximos e dentro da região de ótimo, conforme a Tabela 19.....	68
Figura 28: Espaço experimental do quadrante 4 do planejamento split-plot com os 4 pontos de mistura ao redor da área de ótimo. As composições de mistura, P_1 , P_2 , P_3 , e P_4 , estão descritas na Tabela 19.....	69
Figura 29: Voltamogramas apresentando os sinais de corrente correspondentes às concentrações máximas das curvas de calibração para o níquel, com valores de potencial entre -0,22 e -0,25 V.....	70
Figura 30: Curva analítica para o níquel no sistema STHS utilizada para a determinação de níquel nas amostras de resíduos industriais.....	72
Figura 31: Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 1 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de íons Cu^{2+} (-0,43 V).....	72
Figura 32: Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 2 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) e a ausência de íons Cu^{2+}	73
Figura 33: Voltamograma obtido para uma das replicatas da amostra 3 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de íons Cu^{2+} (-0,43 V).....	73
Figura 34: Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 4 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de íons Cu^{2+} (-0,43 V).....	74
Figura 35: Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 5 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de íons Cu^{2+} (-0,43 V).....	74

1. Introdução

1.1 Níquel

O níquel, presente no aço inoxidável na forma de uma liga com o ferro, tem função importante na indústria. A resistência à corrosão e à temperatura dessa liga faz com que ela seja muito usada em produtos eletrodomésticos e de informática. Em pilhas de Ni-Cd, a combinação desses metais resulta em boas propriedades mecânicas, vida útil longa e baixo custo.¹ Já em alguns microorganismos, o níquel é indispensável², mas em níveis acima de 10 mg níquel por m³ no ar,³ níquel passa a ser considerado carcinogênico para seres humanos. Em 2004, a Associação Européia de Indústrias de Níquel⁴ divulgou, baseado em resultados de pesquisa, que a inalação de compostos solúveis de níquel pode causar câncer. Além disso, contato epidérmico com o níquel pode causar eczema de pele. Por essas razões, há interesse em determinar o níquel em amostras de solo e em águas de origem industrial ou de fontes naturais, para que haja um melhor controle sobre os níveis desse metal no ambiente. Uma fonte de contaminação do meio ambiente causada pelo níquel é o uso e descarte indiscriminado de pilhas Ni-Cd, entrando no solo e águas de rio via aterros sanitários. Para reverter essa situação, existem campanhas governamentais no Brasil e fora^{5,6} para a reciclagem dessas pilhas.

1.2 Métodos analíticos utilizados para a determinação de níquel

Uma análise pode ser dividida, basicamente, em três passos: 1) oxidação ou destruição de material orgânico, 2) pré-concentração e separação, 3) condicionamento do meio (o ajuste do pH, o uso de mascarantes, etc.) e 4) quantificação das espécies de interesse (analito).^{7,8}

O primeiro passo depende da complexidade da amostra. A análise de amostras com matrizes complexas ou com material orgânico, como plantas e solos, exigem pré-tratamentos para destruir a matriz, pois há componentes que podem interferir na análise. A análise de amostras aquosas é mais simples, pela ausência de interferentes, e pode ser realizada em dois passos (oxidação / destruição da matriz e quantificação).

A etapa de pré-concentração pode ser necessária em uma análise onde o analito seja encontrado em níveis de traço por exemplo em amostras ambientais. As separações são importantes sempre que existirem interferentes, que podem interferir na etapa de quantificação, como por exemplo ocorre quando o cobalto interfere na determinação voltamétrica de níquel quando não houver adição de complexantes.⁹

Os complexantes mais usados para a determinação voltamétrica de níquel são a dimetilglioxima e a nioxima.¹⁰ Dos dois, o dimetilglioxima (DMG) é o mais comumente utilizado, que apresenta uma faixa linear mais ampla nas curvas analíticas para o níquel.¹⁰

A etapa de quantificação de níquel pode ser efetuada com utilização de diversas técnicas, tais como a cromatografia, eletroquímica, espectroscopia, fluorescência de raios-X¹¹ e FIA (sistemas de análise por injeção em fluxo),¹² por serem sensíveis e de alta precisão, atingindo um nível de detecção de mg Ni / kg amostra. Tirando as técnicas de cromatografia, que envolvem equipamentos caros, as técnicas de voltametria e espectrometria de absorção atômica (AAS), baseados em medidas de corrente em função do potencial aplicado a um microeletrodo e na atomização do analito, respectivamente, são as mais utilizadas.⁷ Outras técnicas são menos utilizadas para este fim pois apresentam procedimentos mais complicados ou demorados, ou ainda, por utilizarem equipamentos relativamente caros. Para a determinação de traços de metais em amostras biológicas, a técnica de AAS com forno de grafite (utilizando atomizadores eletrotérmicos), é a mais usada, mas a voltametria possui a vantagem de ser mais sensível, rápida (multielementar) e barata.¹³

Como alternativa para a determinação de níquel utilizando o complexante DMG, o uso de uma solução ternária homogênea de solventes compostas por DMF, álcool e água, mostrou-se eficaz na análise de amostras com níveis de Ni²⁺ na ordem de mg / kg, tais como amostras de solo, de minérios e de resíduos de baterias níquel-cádmio.¹⁴⁻¹⁶ Isso porque a menor sensibilidade obtida com a ausência de DMG não é um fator importante para quantificar o níquel nessas amostras. A utilização de métodos analíticos sem o uso de DMG constitui um avanço na busca por métodos competitivos.

1.3 Voltametria: fundamentos

Até a invenção do polarógrafo por Jaroslav Heyrovsky em 1922 e o conseqüente desenvolvimento da polarografia (voltametria utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo gotejante de mercúrio), técnicas voltamétricas eram pouco aplicadas, por serem pouco sensíveis e versáteis, em comparação com outras técnicas disponíveis na época. Nos anos 50, essas técnicas já haviam sofrido avanços na sua sensibilidade, seletividade e na rapidez das medidas, especialmente depois da introdução de análise quantitativa com varredura anódica e do desenvolvimento e prática de polarografia de pulso. No entanto, as técnicas espectroscópicas chamaram mais atenção do mercado internacional na época, por serem mais simples e fáceis de operar. O avanço da tecnologia da informática trouxe grande impulso ao desenvolvimento da polarografia de pulso (e de outros métodos) e esta passou a ser uma das melhores técnicas de análise quantitativa, por ser robusta, barata, e sensível. A voltametria consiste de diversas técnicas eletroquímicas^{12,13,17-18} que envolvem medidas de corrente em função do potencial aplicado ao sistema, baseando-se nessa relação para obter um voltamograma. A corrente a ser medida é criada em uma célula eletroquímica sob condições de polarização e é diretamente proporcional à concentração da espécie em solução. Essa célula eletroquímica é constituída pelo eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contraeletrodo, os quais, imersos em uma solução contendo o analito e o eletrólito de suporte, criam as condições necessárias para os processos químicos envolvidos na voltametria (ver Figura 1).

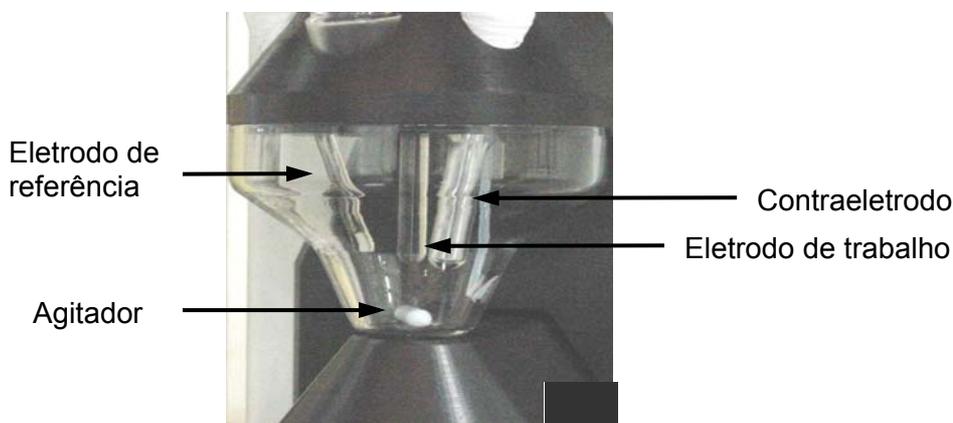


Figura 1. Foto de uma célula eletroquímica, composta pelo eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contraeletrodo.

O eletrodo de trabalho, ou microeletrodo, na maioria dos casos é o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), no qual uma única gota de mercúrio é formada na ponta de um capilar, de tamanho pequeno, para aumentar a sua própria polarização. O eletrodo de referência serve para manter um potencial constante durante aplicação de potencial, enquanto o eletrodo auxiliar atrai para si a corrente que passaria entre o eletrodo de referência e de trabalho, controlando o circuito de corrente através de um amplificador operacional. Processos como eletrólise no eletrodo de referência são assim evitados com a presença do eletrodo auxiliar. Uma concentração alta (em relação à do analito) de um eletrólito de suporte também é necessária no sistema de eletrodos, para diminuir o efeito da corrente conduzida pelo analito, fazendo assim com que a velocidade de migração do analito em direção ao eletrodo de carga oposta seja quase que completamente independente do potencial aplicado.¹⁹

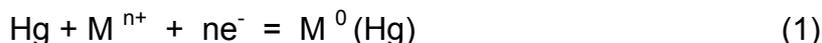
1.3.1 Voltametria de Redissolução Anódica

Nos métodos de redissolução anódica, o analito é inicialmente depositado em um microeletrodo, a partir de uma solução sob agitação e com potencial controlado. Após um determinado período, a eletrólise e a agitação são interrompidas e o analito depositado é redissolvido. Entre a etapa de deposição e a de redissolução, há um período sem agitação que dura alguns segundos, chamado de tempo de espera, onde o equilíbrio do sistema é atingido e os íons metálicos se distribuem uniformemente na superfície do microeletrodo.²⁰ Cada uma das três etapas que ocorre na redissolução anódica tem um tempo programado pelo operador, com o objetivo de permitir que ocorra o maior número das reações envolvidas (de redox, adsorção, complexação, etc.). Por isso, para cada situação analítica, há necessidade de otimizar o tempo de cada etapa, além de outros parâmetros, como o intervalo de potencial aplicado ao sistema. As três etapas estão descritas em maior detalhe a seguir:

Etapa de deposição

Durante o processo de eletrólise, um potencial alto é aplicado na cela voltamétrica e todo o analito é reduzido no seu potencial característico de redução, sendo reduzido e adsorvido diretamente na superfície do microeletrodo ou na forma

de um complexo formado na solução. Um exemplo simples seria a redução de um cátion metálico (M^{n+}) ao metal livre (M) (Equação 1), solúvel em um eletrodo de mercúrio devido à formação de amálgama:



Como a espécie eletroativa tem um potencial de redução específico, o potencial aplicado deve ser maior que esse valor para garantir a redução máxima, e variar de acordo com a facilidade de redução do analito. O tempo programado de deposição varia de acordo com a cinética da redução, que também depende da espécie eletroativa. Valores entre 30 segundos e 2 minutos são comuns. Tempos maiores podem ser usados para concentrações menores, onde a perda na precisão da análise resultando da correlação menor entre corrente e concentração, se justifica com o ganho na sensibilidade. A eletrólise é realizada sob agitação constante para garantir a homogeneização da solução e facilitar a aproximação do analito em solução até a superfície do microeletrodo.

Período de repouso

Depois de completar a eletrólise, a agitação é descontinuada temporariamente, sem alterar o potencial aplicado. Durante esse tempo de espera, o analito amalgamado na superfície da gota de mercúrio entra em equilíbrio com o sistema e passa a ser distribuído de maneira uniforme em toda a superfície da gota. O tempo necessário para esse processo varia, sendo que o intervalo de 15 a 20 segundos é suficiente quando o eletrodo de gota de mercúrio é usado, ocorrendo difusão para dentro da gota.

Etapa de redissolução

A última etapa consiste de um processo onde o analito é redissolvido através de uma varredura de potencial com a aplicação de um potencial com valores cada vez mais positivos, para que os íons previamente reduzidos sejam completamente oxidados. Esse processo pode ser descrito com a equação 2, utilizando o exemplo de um íon metálico:



No seu potencial de oxidação, a espécie eletroativa (M) entra em solução, liberando-se do amalgama com mercúrio ou do complexo formado. O tempo de redissolução é o tempo, em segundos, que leva a varredura. A velocidade de varredura depende do intervalo de potencial usado e da rapidez da varredura. Varreduras rápidas são preferidas pelo analista, mas velocidades acima de 10 mV/s são mais susceptíveis ao risco de perda na definição de picos voltamétricos,²⁰ diminuindo a exatidão da medida. A agitação constante nessa etapa é necessária para manter uma solução homogênea e facilitar a reoxidação do analito, através da retirada de íons do analito da superfície da gota de mercúrio.

O sinal analítico é influenciado não apenas pelo potencial aplicado, mas também por fatores como a duração da deposição, o tamanho do eletrodo e a velocidade de agitação da amostra, pois só uma pequena parte do analito é depositada durante a etapa de eletrodeposição.

Os processos envolvidos na aproximação do analito para a superfície do eletrodo de trabalho durante uma eletrólise são três: migração devido ao campo elétrico, convecção como resultado de agitação ou vibração, e difusão quando a concentração do analito no filme de líquido na superfície do eletrodo é diferente do restante da solução. Dos três processos, apenas a difusão é de interesse analítico, por produzir uma corrente diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa em solução, segundo a Equação 3, do Ikovic:²¹

$$I = 607 nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \quad (3)$$

onde I = corrente média de difusão em microamperes

n = quantidade de matéria do analito (mol)

D = coeficiente de difusão do analito, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

m = fluxo através do capilar, em mg s^{-1}

t = tempo da gota, em segundos

c = concentração do analito, em mmol L^{-1}

Por isso, a corrente de difusão é governada pela lei de Faraday. O efeito de convecção pode ser desconsiderado quando a solução está em repouso (sem agitação) e a presença de eletrólito suporte em excesso elimina a migração.

1.3.1.1 Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (DPASV)

Na ausência de analito, há uma corrente de fundo que é não-faradaica, por não envolver processos de oxidação ou redução. A principal componente desse corrente de fundo é o chamado corrente capacitiva que limita a sensibilidade do método.²⁰ Uma maneira de minimizar a corrente capacitiva em relação à corrente faradaica é a utilização de métodos de pulso diferencial. A corrente é medida duas vezes quando se aplica um pulso de corrente no final da vida de uma gota - primeiro no começo da vida do pulso e novamente no final, antes da corrente cair. A diferença na corrente entre as duas medidas é registrada por variação de pulso (Δi), enquanto o potencial sofre um aumento linear constante. O registro obtido é um voltamograma, com o valor de corrente (em nA) dado em função do potencial aplicado, onde é obtido um máximo valor de corrente (na forma de um pico), correspondente à concentração de analito presente.

O método de DPASV combina as técnicas de pulso diferencial e redissolução anódica, aumentando significativamente a detectabilidade e seletividade do método, portanto é o mais popular dos métodos voltamétricos.

1.4 Determinação voltamétrica de níquel utilizando o reagente *N,N*-dimetilformamida (DMF)

A determinação de níquel através da voltametria é um processo mais complicado do que a de espécies como cádmio e chumbo, pois envolve, na maioria das vezes, a adição de complexante para aumentar a sensibilidade. Em 1975, Bard²² resumiu o conhecimento vigente na época sobre a determinação de níquel e propôs que a formação da corrente anódica referente ao Ni deve-se à oxidação de Ni na superfície do mercúrio, na própria superfície do Ni ou na fase líquida da amálgama.

A partir da criação e de desenvolvimento dos métodos de pulso e de redissolução, tornou-se possível a pré-concentração de níquel, através de sua redução na gota de mercúrio, antes da redissolução do mesmo. Este avanço permitiu a determinação de vários elementos com alta detectabilidade (limite de detecção em níveis de ng L^{-1}). No entanto, Brett e Brett¹⁹ afirmaram em 1993 que a reoxidação de níquel e cobalto em ASV sem a presença de complexante é inviável cineticamente e não leva a picos de redissolução bem-definidos. A procura pela

solução deste problema analítico levou ao presente estudo, utilizando a combinação dos solventes DMF, água e etanol numa mistura ternária de concentração apropriada, com o intuito de obter um pico mais sensível e bem definido relativo ao níquel, sem a adição de complexante.

Há na literatura casos de determinação voltamétrica de níquel em solução pura de DMF²³ ou com água,²⁴ mas não foram encontrados casos utilizando soluções ternárias homogêneas de solventes (STHS)²⁵ contendo água, etanol e DMF. Por ser um fato inédito em ASV até 2004, existem especulações em torno dos mecanismos envolvidos na obtenção do pico voltamétrico de Ni no sistema STHS com voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV) estudado no presente trabalho.

A mistura ternária utilizada apresenta o solvente dipolar aprótico DMF, que é conhecido por ter uma habilidade alta de solvatar cátions em solução pura,²⁶ a qual mostrou-se capaz de aumentar a sensibilidade dos métodos voltamétricos na determinação de metais de transição. A solvatação aumenta as velocidades de reação envolvendo íons reagentes ou espécies intermediárias.²⁷ O potencial de solvatação da DMF se deve ao fato da DMF não formar ligações de hidrogênio por ser um solvente aprótico.²⁶ Etanol e água também solvatam íons de níquel, mas em um grau significativamente menor.²⁶ O processo de redução de íons de níquel é irreversível tanto na presença de DMF pura quanto em solução aquosa,^{22,24} o que indica picos menos definidos de níquel nos voltamogramas.

Outros fatores que afetam a corrente voltamétrica referente ao níquel são a natureza do tampão utilizado e a concentração do mesmo, sendo que esses dois estão relacionados com o grau de reatividade do níquel em solução. Em 1980, Flora e Nieboer²⁸ obtiveram, através do método voltamétrico de pulso diferencial sem adição de complexante, em solução aquosa com tampão de tartarato de amônio, um limite de detecção de níquel de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e com linearidade de até $1500 \mu\text{g L}^{-1}$. Mondragon em 2002²⁹ aumentou a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ citrato de amônio usado por Flora e Nieboer²⁸ para 1 mol L^{-1} , o que resultou em um pico mais definido relativo ao níquel, enquanto a altura permaneceu constante, indicando que a complexação pode aumentar a reversibilidade da reação (picos mais definidos indicam reações mais reversíveis). O efeito do aumento da concentração de acetato foi investigado neste trabalho, utilizando o tampão acetato / ácido acético no sistema STHS.

1.5 Tratamento de dados voltamétricos

Em métodos voltamétricos, como o de pulso diferencial, voltados para análise quantitativa, há diversas maneiras de relacionar a corrente voltamétrica medida à concentração da espécie eletroativa. Os dois métodos mais comuns são descritos a seguir.

Curva analítica

O método da curva analítica (ou curva de calibração), baseia-se em medidas da corrente voltamétrica de soluções padrões com concentrações diferentes do analito sob estudo. Quando o valor obtido de corrente para cada solução padrão é colocado num gráfico de coordenadas cartesianas em função da sua respectiva concentração, o resultado é uma curva linear na região de concentração de interesse. A concentração é calculada através de extrapolação da curva para onde ela corresponde ao valor medido de corrente da amostra. O valor de corrente de cada medida geralmente corresponde à altura do pico voltamétrico onde o valor de corrente atinge um máximo.²⁰

Para matrizes mais simples, esse é o método preferido, mas como em matrizes mais complexas nem sempre são conhecidas as espécies químicas presentes e tem-se o chamado efeito de matriz, fica mais difícil uma análise quantitativa. Uma maneira de compensar o efeito da matriz é usar o método de adição de padrão.²⁰

Método da adição de padrão

O método de adição de padrão serve como uma alternativa ao método da curva de calibração, quando há necessidade de compensar o efeito da matriz. Considerando que amostra complexa muitas vezes contém espécies que alteram as propriedades do analito, a curva analítica é obtida nas mesmas condições da matriz, ou o mais próximo possível.²⁰

Em contraste com o procedimento de uma curva de calibração simples (como uma solução aquosa simples), a solução contendo a matriz da amostra (sem o analito) é adicionada à cela voltamétrica com o eletrólito de suporte. Depois de medir a corrente referente ao analito são adicionadas alíquotas subseqüentes de poucos microlitros da solução padrão do analito, para que o volume total da solução não

seja alterado de maneira significativa, evitando assim o risco de alterar as condições da solução. Depois de cada adição, a corrente é registrada novamente. Como as condições são similares às da amostra real, o efeito da matriz é compensado porque os potenciais interferentes, provenientes da matriz, afetam as medidas da solução sem analito da mesma maneira que afetam as medidas da solução com adições de alíquotas da solução padrão do analito.²⁰

1.6 Planejamentos estatísticos para a otimização de sistemas químicos

Planejamentos estatísticos, através da escolha de modelos, auxiliam na criação de condições ideais para a interpretação correta do comportamento de um determinado sistema.

A escolha do planejamento experimental apropriado depende dos objetivos do estudo e também das limitações e condições experimentais do sistema. A complexidade das condições experimentais, o número de fatores envolvidos e as limitações impostas podem fazer com que certos planejamentos sejam inviáveis ou desnecessários. Já um planejamento construído com cautela pode fornecer mais informações sobre condições de ótimo ou produzir modelos que descrevam melhor o sistema.

Para um sistema no qual se deseja investigar um tipo de variável como as variáveis de mistura, as variáveis de processo (ex: pH, concentração de eletrólito de suporte, etc.) são mantidas constantes, enquanto mudam as condições de mistura (ex: as frações dos componentes de mistura), pode ser usado um planejamento em rede simplex.³⁰ Em casos onde, além das variáveis de mistura, há questões sobre o efeito das variáveis de processo no sistema, é preciso investigar o efeito dos dois tipos de variáveis ao mesmo tempo. Para essa situação, o uso de planejamentos multivariados específicos como o split-plot é mais adequado.³¹

1.6.1 Modelagem de misturas

Experimentos que envolvam a combinação de dois ou mais ingredientes ou componentes são conhecidos como experimentos de misturas.³¹ Dos dois tipos de variáveis que podem influenciar um sistema de misturas, variáveis de processo e de mistura, os de mistura são interdependentes, e as suas propriedades são

determinadas pelas proporções dos componentes e não pelas quantidades de cada um. Como mostra a Equação 4, a soma das frações dos componentes é sempre 1:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + x_3 \dots x_q = 1 \quad (4)$$

onde x_i é a fração de mistura do componente i numa mistura com q componentes. O estudo de sistemas de misturas não é efetuado através de um simples planejamento fatorial ou na análise de uma superfície de resposta e é preciso recorrer a uma alternativa desses métodos para adequá-los à situação analítica. A análise multivariada (onde duas ou mais variáveis são alteradas ao mesmo tempo) torna-se necessária porque em misturas, ao se mudar uma variável, as outras são influenciadas, eliminando a possibilidade de estudar uma variável por vez.

A modelagem de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta que resultou de um planejamento experimental específico para misturas. O número de experimentos é determinado pelo número de componentes da mistura e da complexidade do modelo a ser ajustado, servindo para ajustar o modelo escolhido e obter com precisão os efeitos dos componentes na resposta analítica.

A modelagem de misturas pode levar a ganhos na sensibilidade³²⁻³³ e na seletividade³⁴ de métodos analíticos que usam uma mistura de solventes como meio reacional. As formulações de misturas também são importantes em produtos como alimentos,³⁵ fármacos^{36,37} e novos materiais,³⁸ onde as propriedades podem ser manipuladas com a alteração da composição da mistura.

1.6.1.1 Sistemas Ternários Homogêneos de Solventes (STHS)

Por definição, misturas ternárias homogêneas são misturas de três solventes que juntas formam uma solução homogênea em todas as proporções entre os seus componentes. O sistema de solventes usado neste trabalho é composto por N,N-dimetilformamida (DMF), etanol e água, e baseia-se no sistema testado por Vieira,²⁵ para a determinação voltamétrica de Zn, Cd, Cu e Pb. Como para o sinal voltamétrico de níquel nem as misturas binárias e nem os solventes puros apresentaram a mesma sensibilidade observada anteriormente para os outros metais, decidiu-se modelar a mistura, mantendo-se a massa total fixa e variando-se

os teores dos componentes. A razão para o aumento da sensibilidade do método voltamétrico na determinação do níquel aparenta ser a presença da DMF, a qual é conhecida por seu efeito de solvatação em íons metálicos³⁹ e, assim, apresenta certas vantagens na determinação de níquel.²³

1.6.2 O planejamento simplex-centróide

A forma do planejamento simplex para sistemas com três variáveis é de um triângulo equilátero e para explorar as condições de mistura do espaço inteiro, as misturas usadas são os pontos situados nos vértices e no meio das arestas, onde cada ponto representa uma combinação dos componentes da mistura. O planejamento simplex-centróide (Figura 2) inclui mais um ponto no centro do triângulo (o ponto central), que permite o ajuste do modelo do tipo cúbico especial com um número relativamente baixo de experimentos. Isso significa que a inclusão desse ponto faz possível o estudo dos efeitos de interação entre as três variáveis de mistura.

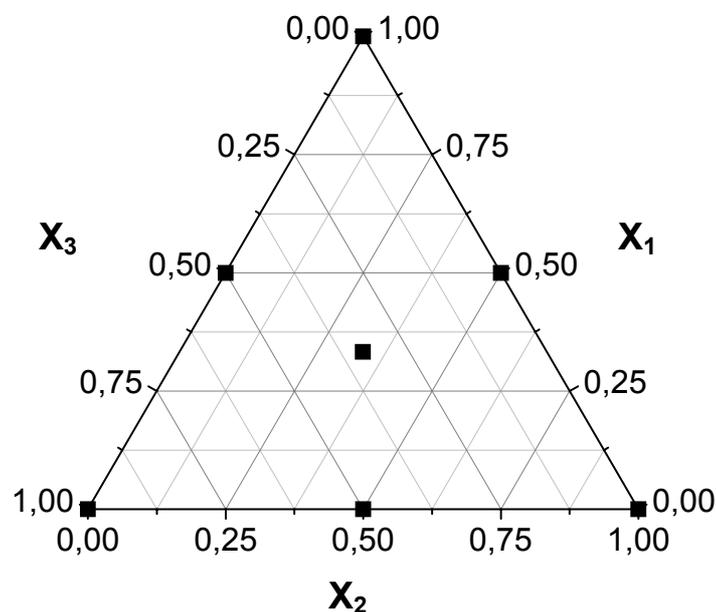


Figura 2. Planejamento experimental simplex centróide, onde os pontos representam composições de misturas contendo os componentes X_1 , X_2 e X_3 .

Para avaliar o erro desse planejamento, todos os ensaios podem ser repetidos, ou repetidos apenas o do ponto central. Uma outra prática é usar pontos de verificação para visualizar melhor o ajuste de cada modelo, normalmente bem espalhados, a não ser em casos onde uma região do espaço seja de interesse

específico. Todos os experimentos são efetuados em ordem aleatória, para evitar resultados tendenciosos. Sistemas de misturas podem ser descritos por modelos de misturas através de equações polinomiais.⁴⁰ As equações 5-7 são dos modelos mais usados- o linear, o quadrático e o cúbico especial:⁴⁰

Equação linear

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (5)$$

Equação quadrático

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (6)$$

Equação cúbico especial

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (7)$$

onde \hat{y} = valor previsto

x_1, x_2 e x_3 = níveis do variável x

x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 e $x_1x_2x_3$ = interação entre os níveis do variável x

b_1, b_2 e b_3 = efeitos associados aos níveis do variável x

e b_{12}, b_{13}, b_{23} e b_{123} = efeitos associados à interação entre os níveis x_1, x_2 e x_3

Com os valores de resposta obtidos pelos experimentos, as equações dos modelos podem ser resolvidas estimando-se os valores dos coeficientes b através da Equação 8, uma relação matricial obtido pelo método de mínimos quadrados:

$$B = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (8)$$

onde y é um vetor coluna de dimensão (N x 1) formado pelos valores de resposta obtidos com as respectivas misturas, representadas por X e formando-se uma matriz de dimensão (N x p), sendo N o número de experimentos e p o número de parâmetros do modelo. Os valores dos coeficientes, resolvidos pela equação, formam o vetor coluna B de dimensão (p x 1).

1.6.2.1 Análise de variância para o planejamento simplex-centróide aplicado para misturas

A avaliação de um modelo estatístico pode ser feita através de uma análise dos desvios das observações em relação à média global. Há duas fontes de variação do sinal analítico num planejamento simplex-centróide aplicado para misturas. O primeiro tipo de variação é explicado pela regressão e medida através do cálculo da soma quadrática entre as misturas, também conhecido como a soma quadrática devida à regressão (ver Tabela 1).

Tabela 1. A tabela de análise de variância para o planejamento simplex-centróide.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	Teste F
Regressão	(p-1)	$SQ_R = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$MQ_R = SQ_R / (p-1)$	
Resíduos	(N-p)	$SQ_r = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$MQ_r = SQ_r / (N-p)$	MQ_R / MQ_r
Falta de ajuste	(m-p)	$SQ_{faj} = \sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / (m-p)$	
Erro puro	(N-m)	$SQ_{ep} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / (N-m)$	MQ_{faj} / MQ_{ep}
Total	(N-1)	$SQ_T = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$		

onde N = número total de experimentos

n_i = número de repetições no nível i

m = número de níveis distintos

p = número de parâmetros do modelo

\bar{y} = média global

y_{ij} = valor observado

\hat{y} = valor previsto

i = número do ensaio

j = número da replicata

MQ_T , MQ_R , MQ_r ,

MQ_{ep} e MQ_{faj} = média quadrática total e devida a regressão, resíduos, erro puro e falta de ajuste, respectivamente

SQ_T , SQ_R , SQ_r ,

SQ_{ep} e SQ_{faj} = soma quadrática total e devida a regressão, resíduos, erro puro e falta de ajuste, respectivamente

A segunda fonte de variação, a das diferenças entre os valores previstos e experimentais, é determinada com o cálculo da soma quadrática residual, sendo que ela não pode ser explicada pelo modelo ajustado (regressão). Através de um Teste-F, comparando os valores da média quadrática dos resíduos e da regressão, é possível avaliar se o modelo escolhido representa bem o sistema de misturas (se ajustando melhor aos dados).³⁰

Para avaliar a falta de ajuste de um modelo ajustado para sistemas de misturas, podem ser feitas replicatas das medidas em um ou vários pontos de mistura do planejamento e/ou podem ser adicionados pontos de verificação diferentes dos pontos do planejamento e de uma distância máxima desses para melhorar o valor do teste. No primeiro caso, a soma quadrática residual pode ser dividida em duas partes. A primeira é a soma quadrática devida à falta de ajuste do modelo e a soma quadrática devida ao erro puro (erro aleatório calculada através das replicatas), os quais são, então, divididos pelos seus respectivos graus de liberdade e comparadas através de um Teste-F. A segunda maneira é ajustar o modelo aos dados obtidos com os pontos de mistura originais do planejamento, coletar observações com os pontos de verificação e posteriormente comparar os resultados obtidos com os pontos de verificação com os valores previstos pelo modelo para esses pontos. Se os valores previstos forem aproximados (determinado através de um teste estatístico) aos valores observados nos pontos de verificação então o modelo é considerado adequado.

1.6.2.2 Pseudocomponentes

Há situações em sistemas de misturas onde não há a possibilidade de se representar todo o espaço experimental, por exemplo, quando não é possível obter um sinal analítico para o sistema em certas condições. Na prática, isso pode ser resolvido através do uso de pseudocomponentes, para poder limitar o espaço experimental, sem perder a distribuição dos pontos de mistura que representam o comportamento do sistema como um todo. Ao limitar os teores máximos e mínimos dos componentes principais, o espaço experimental reduzido passa a ter uma nova escala, baseada em pseudocomponentes, os quais são calculados através de uma equação obtida a partir dos valores dos componentes principais.

Para os componentes originais, representados por X_1, X_2, \dots, X_q , a equação 9 mostra a relação que delimita a região do planejamento:

$$0 \leq l_i \leq X_i \leq S_i \leq 1 \quad (9)$$

onde l é o limite inferior e S é o limite superior e o componente i pode ser igual a 1, 2, ..., q numa mistura de q componentes.⁴⁰ A equação 10 mostra a relação entre os pseudocomponentes e os valores dos componentes:⁴⁰

$$X_i' = (X_i - l_i) / (1 - L) \quad (10)$$

onde X_i' = valor do pseudocomponente

X_i = valor do componente

l_i = valor do limite inferior do componente

L = soma dos limites inferiores ($\sum_{(i=1)}^q l_i < 1$)

O uso de pseudocomponentes permite manter a distribuição dos pontos de mistura, evitando complicar o planejamento experimental. Ao obter a equação do modelo escolhido para o sistema, como passo final da análise estatística, os valores dos efeitos em termos de componentes puros na equação podem ser calculados a partir da relação existente na equação usada inicialmente para determinar os pseudocomponentes. A interpretação do sistema baseado nos modelos obtidos através de pseudocomponentes ou de componentes reais é similar.⁴⁰

1.6.3 O planejamento split-plot

Um planejamento split-plot se diferencia de outros experimentos fatoriais tal como o planejamento de blocos randomizados,⁴¹ porque os conjuntos de blocos (normalmente representando variáveis aleatórias) de experimentos são também identificados com conjuntos de níveis de certos fatores e conjuntos sucessivos de fatores que estão interligados. Ele permite o estudo de interações entre fatores em níveis diferentes da estrutura do planejamento, e cria uma estrutura mais cruzada e de caráter menos hierárquico. O método de randomização dos experimentos, próprio do split-plot, se reflete na análise estatística dos dados experimentais. A Figura 3 mostra um planejamento combinado de simplex-centróide por planejamento fatorial 2^2 , onde a otimização simultânea de variáveis de processo e de mistura é baseada

em estratégias diferentes, de acordo com o objetivo do planejamento, o qual se reflete na forma do modelo. Se o interesse, por exemplo, é pelo efeito das condições de processo nas propriedades de mistura, o planejamento A da Figura 3 é o mais adequado, onde as variáveis de processo são definidas como parâmetros do “main-plot”, ou tratamento principal, e as variáveis de mistura, como parâmetros do “sub-plot”. Nesse caso, por definição, os variáveis de processo são mantidos fixos (um nível para cada grupo de experimentos), enquanto alteram-se os valores dos variáveis de mistura dentro de todos os grupos de experimentos. No planejamento B porém, cada condição do “main-plot”, ou composição de mistura, contém quatro combinações de níveis de variáveis de processo, ou “sub-plots”. Neste trabalho De acordo com o planejamento escolhido, os ensaios são efetuados na ordem definida e os cálculos do erro também variam de acordo com essa definição.

Os planejamentos da Figura 3 ⁴⁰ são produtos de modelos de misturas e modelos de variáveis de processo. Os dois planejamentos podem ser descritos pela mesma combinação de dois modelos simples, desde que esses sejam os modelos mais apropriados e que, em conjunto, descrevem melhor as condições experimentais, considerando os efeitos dos dois tipos de variáveis, sozinhos e por interação.

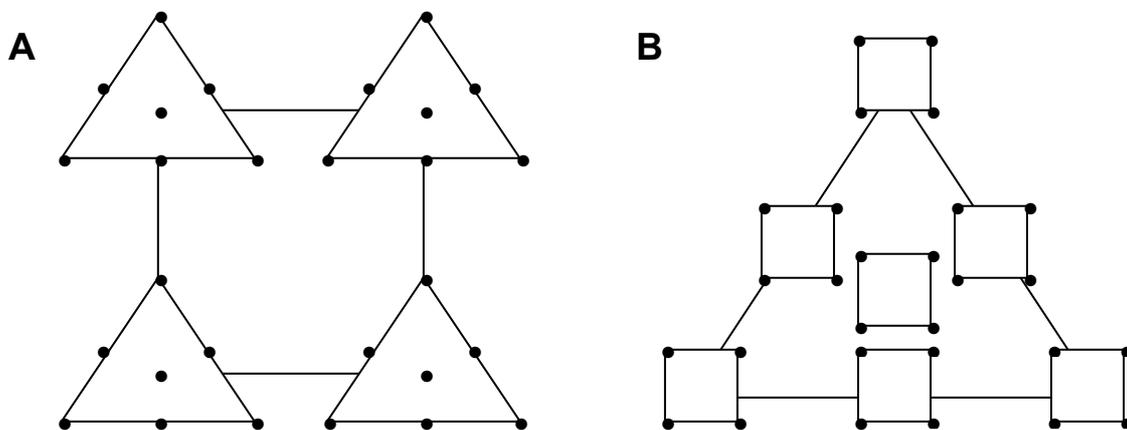


Figura 3. Um planejamento experimental combinado simplex-centróide de três componentes por arranjo fatorial 2^2 . A) O simplex centróide colocado em cada ponto do arranjo fatorial e B) Um fatorial 2^2 completo para cada um dos 7 pontos do simplex-centróide.

Por exemplo, o produto de um modelo quadrático para variáveis de processo, descrito pela equação 11, e um modelo cúbico especial para as condições de

mistura (equação 7 do item 1.6.2), pode representar um planejamento fatorial 2^2 e um planejamento simplex-centróide ao mesmo tempo.

$$Y = a_0 + a_1z_1 + a_2z_2 + a_{12}z_1z_2 \quad (11)$$

onde a_0, a_1, a_2 e a_{12} = efeitos do modelo quadrático

z_1 e z_2 = níveis do variável z

z_1z_2 = interação entre os dois níveis z_1 e z_2

O novo modelo, expresso pela equação 12, combina as equações dos modelos simples x e y , pode ser:

$$Y = \sum b_i (a_0 + a_1z_1 + a_2z_2 + a_{12}z_1z_2) x_i = \sum [b_i^0 x_i + b_i^1 x_i z_1 + b_i^2 x_i z_2 + b_i^{12} x_i z_1 z_2] \quad (12)$$

Os termos cruzados das equações dos modelos simbolizam as contribuições da interação entre as variáveis.

1.6.3.1 Análise de variância para o planejamento split-plot

Existem duas fontes de erro ao se efetuarem experimentos utilizando o método split-plot: 1) o de origem entre os tratamentos do main-plot e 2) entre os tratamentos de sub-plot. A Equação 13, do erro relacionado a um ensaio do planejamento split-plot, expressa o modelo combinado na forma da análise de variância (ANOVA):⁴¹

$$Y_{ijk} = \mu + R_i + Z_j + RZ_{ij} - X_k + ZX_{jk} + \varepsilon_{ijk} \quad (13)$$

onde $i = 1, 2, \dots, r$

$j = 1, 2, \dots, P$ onde P é o número de níveis do main-plot

$k = 1, 2, \dots, m$ onde m é o número de níveis do sub-plot

Y_{ijk} = valor de resposta observada da sub-unidade k tirado da unidade j na replicata i

μ = média global

R_i = efeito da replicata i

Z_j = efeito do tratamento main-plot j

RZ_{ij} = efeito da interação replicata por tratamento main-plot

X_k = efeito do tratamento sub-plot k

ZX_{jk} = efeito de interação main-plot por sub-plot

ε_{ijk} = erro aleatório associado com Y_{ijk}

A análise de variância para o split-plot é feita através da avaliação das fontes de variação contidas na equação 13. Todas são colocadas em uma tabela ANOVA (Tabela 2) e as médias quadráticas dos tratamentos de main-plot e dos tratamentos de sub-plot são calculadas para cada modelo. Depois, as médias de cada tabela ANOVA são comparadas através de testes de significância (testes F).

Tabela 2. Tabela ANOVA para o planejamento split-plot.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Média quadrática
<i>Replicatas (R)</i>	(r-1)	MQR
<i>Main-plot (Z)</i>	(p-1)	MQZ
<i>Erro Main-plot (RZ)</i>	(r-1)(p-1)	MQRZ
<i>Sub-plot (X)</i>	(m-1)	MQX
<i>Interação main- por sub-plot (ZX)</i>	(P-1)(m-1)	MQZX
<i>Erro sub-plot (ϵ)</i>	P(r-1)(m-1)	MQE

* r, P e m correspondem ao número de replicatas, tratamentos main-plot e tratamentos sub-plot, respectivamente

Os gráficos de probabilidade acumulada e de distribuição de resíduos

Existem técnicas para avaliar o ajuste dos modelos e escolher aquele que representa melhor o conjunto de dados. Duas técnicas muito usadas são gráficos de probabilidade acumulada e gráficos de distribuição de resíduos. A primeira é usada para ajudar a separar os efeitos significativos do erros aleatórios dos parâmetros sob estudo. Isso é feito partindo-se da informação de que os erros aleatórios devem seguir uma distribuição normal assim como os parâmetros do modelo que apresentam efeitos não significativos, os quais num gráfico de probabilidade normal seguem uma reta centrada em zero. Quando, porém, um efeito é significativo, ele não segue a mesma distribuição dos erros aleatórios e o valor do efeito não fica próximo de zero. Isso permite uma discriminação entre efeitos significativos e não significativos. O método split-plot tem duas distribuições de erro (do sub-plot e do main-plot), o que torna necessário mais cálculos para determinar os seus médios quadráticos, mas não envolve outros ajustes além destes.

O gráfico de distribuição de resíduos que indica quais modelos devem ser rejeitados ou escolhidos usa o fato de que a distribuição de resíduos, a qual mostra a diferença entre os valores de resposta experimental e os valores previstos, deve ser aleatória. Quando há, por exemplo, grupos de valores negativos ou positivos, a

distribuição indica que o modelo não está ajustado aos dados obtidos e não é confiável.

1.7 A validação dos métodos analíticos – técnicas e conceitos

Para analisar o desempenho de métodos analíticos e para ver quanto os resultados são consistentes entre si e próximos aos valores verdadeiros de concentração do analito na amostra, avaliou-se a precisão e exatidão do mesmo, a partir de parâmetros como a seletividade, linearidade e faixa linear da curva analítica, o limite de detecção e a sensibilidade.²¹

1.7.1 Precisão e exatidão

Precisão

A precisão de um método é caracterizada pela repetibilidade e reprodutibilidade das medidas feitas com amostras. A repetibilidade se refere ao grau de reprodução do sinal analítico em relação às medidas feitas com replicatas nas mesmas condições experimentais, enquanto a reprodutibilidade é associado ao grau de reprodução do sinal ao usar diferentes amostras do mesmo ponto amostral, diferentes calibrações, etc. Os valores de desvio padrão e de variância, obtidos a partir dos dados experimentais, são indicadores de precisão.

Exatidão

A exatidão da análise é indicada pela diferença entre o resultado analítico e o valor verdadeiro associado à amostra.⁴² Existem várias maneiras de se determinar a exatidão de um método, avaliando fatores como a seletividade, a linearidade da curva analítica e comparando resultados obtidos por um novo método com os obtidos por um método padrão. Todos esses fatores foram investigados neste trabalho.

1.7.1.1 A faixa linear e linearidade de uma curva analítica

A faixa linear da curva analítica é definida como a região da curva onde há uma boa correlação linear ($r \geq 0,999$) entre os sinais analíticos registrados e as

concentrações correspondentes ao analito. Dentro dessa faixa a sensibilidade do método é constante.

A linearidade da curva é expressa pelo coeficiente de correlação (r), calculado através de regressão linear. Quanto mais esse valor estiver perto da unidade, maior a linearidade da curva. Para concentrações acima do limite da faixa linear, o sinal medido é menor ou maior que o sinal interpolado a partir da curva de calibração.

1.7.1.2 Sensibilidade

A sensibilidade (m) indica o quanto um método pode diferenciar entre amostras com concentrações parecidas de analito, visto na Equação 14 pela inclinação da curva analítica:

$$m = \Delta \text{ valor do sinal de corrente} / \Delta \text{ concentração analito} \quad (14)$$

1.7.1.3 Limite de detecção

O limite de detecção (LD), segundo o Analytical Methods Committee,⁴² é o valor de concentração do analito que corresponde ao menor sinal que pode ser detectado com certeza razoável em um dado método analítico. O valor recomendado por essa fonte para o limite de detecção (Equação 15) é de três vezes o valor do desvio entre as medidas de branco, dividida pela sensibilidade do método (m):

$$(3 \times \sigma_B) / m \quad (15)$$

onde m = inclinação da curva de calibração e

σ_B = desvio padrão entre medidas de branco

1.7.1.4 Seletividade

A seletividade de um método é o quanto esse método é livre da ação de potenciais interferentes. O grau de seletividade do método pode ser avaliado através de um estudo de interferentes, determinando o analito na presença de possíveis interferentes.

1.8 Determinação de níquel em amostras de resíduos industriais de galvanoplastia

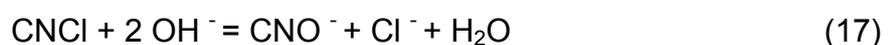
Amostras de resíduos industriais como as de processos de galvanoplastia, onde o analito geralmente está presente em quantidades elevadas, não precisam de métodos muito sensíveis, porque não há necessidade de saber a correlação entre a concentração do analito e o sinal obtido perto do limite de detecção instrumental. Outros fatores como a linearidade da curva analítica e a precisão dos resultados são mais importantes neste caso porque através deles a avaliação do método pode garantir que os valores dos resultados sejam próximos aos verdadeiros. Neste trabalho, determinou-se o níquel em amostras derivadas de processos de niquelação e galvanoplastia, com o objetivo de se testar o desempenho do método DPASV-STHS em amostras reais. A determinação de níquel em amostras de resíduos, geralmente, é precedida por uma digestão da amostra, e acompanhada por uma diluição.⁴³⁻⁴⁵ Posteriormente, realiza-se a leitura da amostra por AAS ou ASV, segundo os pré-requisitos dos métodos de quantificação. Outros pré-tratamentos podem ser realizados para eliminar possíveis interferentes ou espécies químicas que dificultam o processo experimental por diversas razões (saúde, complicações operacionais, etc.).

1.8.1 A eliminação de cianeto

Em amostras de efluentes de indústrias galvanotécnicas é comum a presença de cianeto. Devido à sua alta toxicidade é necessário eliminar o cianeto, pois este pode causar envenenamento por inalação ou ingestão.

Há diversos procedimentos utilizados para eliminar o cianeto de amostras líquidas.^{14,46-47} A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) utiliza um método baseado no efeito de hipoclorito de sódio,¹⁴ que envolve os processos de oxidação descritos pelas Equações 16 a 18.⁴⁸ Este procedimento, de uso geral, inclusive pelo National Metal Finishing Resource Center⁴⁵ (ligado ao EPA), é simples, rápido, e não envolve substâncias cancerígenas como piridina.

❖ Oxidação de íons cianeto para cianato com hipoclorito de sódio:



❖ Oxidação dos íons cianato formando carbonato e nitrogênio:



A primeira reação ocorre em meio básico (pH =12) ao adicionar hipoclorito de cálcio e hidróxido de sódio à solução da amostra. Sob tais condições, ocorre também a oxidação de matéria orgânica e precipitação de metais na forma de hidróxidos. Após a acidificação da amostra (pH ≤ 2), formam-se carbonato e nitrogênio, através da oxidação dos íons cianato (equação 18).

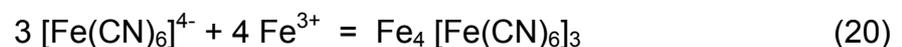
1.8.1.1 Teste para a presença de cianeto

Após o procedimento para eliminação do cianeto, há a necessidade de se fazer um teste para garantir a ausência do cianeto antes de se efetuar a abertura da amostra. Um teste clássico para este fim,⁴⁹ consiste da adição de FeSO₄ a uma alíquota da amostra e depois da adição de FeCl₃ 5% (m/V) em meio ácido (para neutralizar álcalis livres). A presença de cianeto é verificada pela cor azulada ou esverdeada da solução que, com tempo, apresenta um precipitado azul-de-prússia. As equações 19 e 20 mostram as duas etapas desse processo.

1) O íon ferrocianeto é formado com a adição de FeSO₄:



2) Em meio ácido forma-se um precipitado azul com a adição de FeCl₃:



2.Objetivos

- Otimização das condições experimentais para a obtenção do maior sinal de corrente voltamétrica para a determinação de íons Ni^{2+} na mistura DMF-etanol-água.
- Investigar, através de um estudo exploratório, quais elementos químicos que interferem na aplicação do método DPASV-STHS para a determinação de íons Ni^{2+} .
- Estudar como a presença de DMF aumenta o pico voltamétrico de níquel.
- Aplicar o método DPASV-STHS para a determinação de níquel em amostras de efluentes industriais.

3. Parte Experimental

3.1- Reagentes

Todos os reagentes usados possuíam grau de pureza P.A. Para a obtenção da curva de calibração de níquel, foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações 20, 60 e 100 mg L⁻¹, a partir da diluição de uma solução estoque com a concentração de 1000 mg L⁻¹. Verificou-se que essas soluções de trabalho podem ser armazenadas na geladeira por até dois meses antes de serem trocadas. A solução estoque foi obtida através da diluição do conteúdo de uma ampola de padrão Merck-Titrisol para um litro com água desionizada. Alíquotas apropriadas das soluções de trabalho de níquel foram utilizadas nos experimentos. A solução de HCl utilizada para as misturas foi padronizada e posteriormente diluída. As soluções de acetato de amônio foram obtidas através de dissoluções do sal.

Todas as soluções e misturas ternárias foram armazenadas em frascos de polietileno ou vidro previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10% v/v e em seguida lavadas com água desionizada. As misturas ternárias foram obtidas adicionando-se os seguintes reagentes, respectivamente: DMF, etanol e solução aquosa (contendo HCl, acetato de amônio e íons Ni²⁺) e medindo-se as massas.

3.2- Equipamentos e condições experimentais

A técnica voltamétrica usada para determinar o níquel foi a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV). O sistema de eletrodos consiste do eletrodo de trabalho, constituído pela gota estática de mercúrio, o eletrodo de referência Ag/AgCl e um eletrodo auxiliar de platina. Os experimentos foram realizados numa cela voltamétrica (capacidade 10 mL), sob atmosfera de nitrogênio, de acordo com as seguintes condições:

- potencial de varredura: -1,2 V a -0,1V ou 0 V
- tempo de eletrólise: 120 s
- tempo de purga: 300 s para a primeira medida e 60 s para as demais
- velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹
- amplitude de pulso: -50 mV

O potencial utilizado para a eletrólise e para o início da varredura anódica foi de -1,2 V, pois para haver uma deposição satisfatória de níquel, é necessária a aplicação de um potencial alto e negativo.²² Todas as determinações foram efetuadas num polarógrafo Radiometer (Figura 4), composto pelo Analisador Polarográfico POL150 e o “Stand” Polarográfico MDE150 acoplado a um microcomputador, que permite a aquisição direta dos resultados com o programa de software TraceMaster5.



Figura 4. Analisador Polarográfico e o “Stand” Polarográfico utilizados nas medidas voltamétricas para a determinação de níquel.

Ao determinar o níquel em amostras reais, utilizou-se como método de comparação a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), com um aparelho da Perkin-Elmer. Para as determinações seguiu-se o procedimento de análise da CETESB. Os valores dos parâmetros estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Condições experimentais do FAAS utilizadas para a determinação de níquel neste trabalho.

<i>Sistema de lâmpada</i>	HCL *
<i>Corrente de lâmpada (mA)</i>	4,0
<i>Comprimento de onda (nm)</i>	232,0
<i>Abertura de fenda (nm)</i>	0,2
<i>Correção de fundo</i>	sim
<i>Tempo para leitura (s)</i>	3,0
<i>Tempo de integração (s)**</i>	5,0
<i>Acetileno (L / min)</i>	1,7
<i>Ar (L / min)</i>	13,8
<i>Replicatas (leituras)</i>	3

* lâmpada de cátodo oco (Hollow Cathode Lamp)

** pausa antes da leitura

3.3- Estudos preliminares

Para dar início à otimização do sistema DPASV-STHS para a determinação de níquel, empregou-se uma mistura ternária contendo 50% m/m DMF, 40% m/m etanol e 10% solução aquosa de acetato de amônio e ácido clorídrico, previamente descrita por Vieira.²⁵ Adicionou-se à cela voltamétrica a mistura ternária, a qual corresponde a 20 g de solução. A concentração final na cela voltamétrica do acetato e do HCl foram de 0,10 mol L⁻¹ e 0,01 mol L⁻¹, respectivamente.

Várias medidas voltamétricas foram realizadas variando-se a concentração de HCl e de acetato de amônio, separadamente, para se verificar o efeito no sinal da corrente de Ni. Primeiramente, fixou-se a concentração de acetato em 0,20 mol L⁻¹ e testaram-se as concentrações de HCl 0,02 , 0,06 e 0,12 mol L⁻¹. As medidas foram feitas utilizando um tempo de deposição de 300 s, adicionando-se (após medir o branco) uma alíquota de 50 µL de uma solução mãe contendo íons Ni²⁺ na concentração de 60 mg L⁻¹. Posteriormente, fixou-se a concentração de HCl em 0,12 mol L⁻¹ e efetuaram-se medidas com acetato de amônio nas concentrações de 0,15 , 0,20 e 0,25 mol L⁻¹. Utilizaram-se as mesmas condições citadas acima, para a determinação do níquel. As demais condições experimentais empregadas nestes dois estudos foram mantidas como descrito no item 3.2.

3.4 Medidas voltamétricas para a determinação de níquel baseados nos planejamentos estatísticos simplex-centróide e split-plot

3.4.1 Procedimento do planejamento simplex-centróide

Ao efetuar um planejamento de misturas para o sistema STHS, utilizou-se um limite inferior de 5% (m/m) e um limite superior de 90% (m/m) de massa relativa dos componentes da mistura (DMF, etanol e água), diminuindo o espaço experimental. Realizou-se, então, um “re-escalamento” através do uso de pseudocomponentes, substituindo os componentes sem alterar a distribuição relativa dos experimentos. As 12 misturas ternárias, incluindo os pontos nos vértices, nos centros das arestas, o ponto central (3 replicatas no ponto 7) e 3 pontos de verificação foram definidos de acordo com os novos limites do espaço experimental. A massa relativa de água incluía HCl e acetato de amônio e a concentração destes foi fixada a partir dos resultados dos estudos preliminares. A massa total dos componentes das misturas foi fixada em 20 g. Na preparação das soluções ao invés da massa relativa,

adicionou-se o volume correspondente à massa de cada reagente nas misturas do planejamento experimental.

A cada medida adicionou-se, com uma pipeta automática, uma alíquota de 50 μL de uma solução de 60 mg L^{-1} de níquel na cela voltamétrica para obter uma concentração de $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Obteve-se o sinal de corrente ASV para cada mistura e as medidas foram feitas em ordem aleatória.

De posse dos resultados, modelou-se o sistema através do programa MIXREG,³⁰ avaliando cada modelo através de testes F da tabela ANOVA.³⁰ Os modelos de mistura testados foram o linear, o quadrático e o cúbico especial. A seguir, aplicou-se a equação do modelo escolhido para traçar superfícies de resposta representando valores de corrente. Com essa superfície de resposta, encontrou-se a região de ótimo do sistema, onde se obteve o sinal mais elevado para o níquel com um pico bem definido. O centro dessa região foi definido como o ponto de ótimo e com essa composição fez-se uma curva de calibração. Com a mesma mistura e condições experimentais, construíram-se mais duas curvas de calibração no mesmo dia, para reproduzir as mesmas condições e verificar a variação que há entre as três curvas.

3.4.2- Procedimento do planejamento split-plot

Utilizando as mesmas composições de misturas estudadas no planejamento simplex-centróide, variaram-se as condições de processo em dois níveis e efetuou-se 80 experimentos. Estes foram divididos em 4 quadrantes, sendo que cada um deles apresenta condições de processo diferentes (ver Tabela 4) e com os pontos de mistura distribuídos no espaço experimental.

Tabela 4. Condições de processo utilizados em cada quadrante do planejamento split-plot.

	HCl	Acetato de amônio
<i>Quadrante 1 (- -)</i>	$0,02 \text{ mol L}^{-1}$	$0,10 \text{ mol L}^{-1}$
<i>Quadrante 2 (+ -)</i>	$0,12 \text{ mol L}^{-1}$	$0,10 \text{ mol L}^{-1}$
<i>Quadrante 3 (- +)</i>	$0,02 \text{ mol L}^{-1}$	$0,25 \text{ mol L}^{-1}$
<i>Quadrante 4 (++)</i>	$0,12 \text{ mol L}^{-1}$	$0,25 \text{ mol L}^{-1}$

Os valores para o limite inferior (-) e superior (+) da concentração de HCl e acetato de amônio na cela voltamétrica foram escolhidos de acordo com os estudos preliminares (Item 3.3). As medidas foram feitas em duplicata, sendo que a cada dia media-se uma replicata de todas as misturas de um quadrante (em ordem aleatória). Para cada composição de mistura estudado no planejamento, media-se o pH nominal da solução.

A partir dos resultados dos experimentos, avaliaram-se todas as combinações de modelos para variáveis de processo (linear e fatorial) e de mistura (linear, quadrático e cúbico especial) e escolheu-se o mais adequado. Com a equação do modelo escolhido criou-se uma superfície de resposta, na qual encontrou-se a região de ótimo e o ponto de ótimo situado no centro dessa área delimitada. Mediu-se, então, o pH da mistura indicada pelo planejamento. A região de ótimo foi, novamente, definida como sendo a que apresentou um pico para o níquel com maior definição. Com esta composição de mistura, fez-se uma curva de calibração para o níquel. Em seguida, com os dados do planejamento split-plot, modelou-se cada quadrante separadamente, com o objetivo de se verificar se o desvio do modelo era em grande parte causado por um dos quadrantes.

3.5- Otimização dos parâmetros instrumentais: tempo e potencial de eletrólise

A partir da obtenção da mistura da região de ótimo do sistema DPASV-STHS, através do planejamento split-plot, otimizou-se o tempo e o potencial de eletrólise utilizados para as medidas. A mistura ternária, que correspondia a 20 g de solução, era composta de 17,5 mL de DMF, 2,5 mL de etanol e 1,5 mL de uma solução aquosa de acetato de amônio e ácido clorídrico, com concentrações finais de 0,25 mol L⁻¹ e 0,12 mol L⁻¹, respectivamente. Para a otimização do tempo de eletrólise, fizeram-se várias curvas de calibração com tempos de eletrólise de 60, 120, 150, 180, 210 e 240 s, cada uma com três concentrações de níquel. Escolheu-se, então, o melhor tempo para a análise de níquel.

Além disso, utilizando a mesma mistura, foram realizadas várias varreduras anódicas, mudando apenas o potencial de eletrólise (potencial inicial da varredura) e avaliou o efeito de cada valor de potencial no sinal de corrente devido à presença de níquel.

3.6 Avaliação do comportamento do sinal de níquel em torno da região de ótimo de mistura

Apesar do pico de níquel ter o mesmo valor de sinal de corrente (variação máxima 10%) dentro da região de ótimo com medidas feitas no mesmo dia ou num intervalo de dois dias, a composição da mistura pode afetar a posição e a altura do pico. Para investigar esse fenômeno com mais detalhe, foram construídas curvas analíticas utilizando quatro pontos de mistura em torno da região de ótimo do espaço experimental.

As curvas de calibração obtidas a partir de medidas utilizando as quatro misturas foram plotadas no mesmo gráfico. Os voltamogramas dos pontos das curvas analíticas correspondentes às correntes máximas devidas ao níquel (a maior concentração de níquel antes da queda do sinal de corrente) também foram plotados em um mesmo gráfico.

3.7 Estudo de interferentes para a determinação de níquel no sistema de mistura

Com o ponto de mistura do Item 3.5 nas condições de ótimo do planejamento split-plot, com o tempo de eletrólise escolhido (120 segundos), fez-se um estudo de interferentes, onde testou-se o efeito (no pico de Ni) da presença de íons de Fe^{III}, Co^{II}, Mn^{II}, Pb^{II}, V^V, Sn^{II}, B na forma de borato, Cd^{II}, Cu^{II}, P na forma de fosfato, S na forma de sulfato, Zn^{II}, Al^{III}, Cr^{III}, e Mo^{VI}, individualmente. Para facilitar o procedimento experimental durante o estudo de interferentes, trabalhou-se com 100 µg L⁻¹ de Ni na cela voltamétrica (50 µL de uma solução mãe de 20 mg L⁻¹ Ni). As concentrações utilizadas de cada elemento investigado eram de 100 mg L⁻¹ (1 mL 1000 mg L⁻¹), de 10 mg L⁻¹ (100 µL 1000 mg L⁻¹) e de 1 mg L⁻¹ (50 µL 200 mg L⁻¹) mas quando um elemento não interferia nesse nível de concentração, como nos casos de borato, fosfato e sulfato, não havia necessidade de testar concentrações mais baixas. Após a obtenção do branco com Ni (do sistema STHS) através de DPASV, mediu-se novamente o sinal de corrente da solução com a adição apropriada de outro metal. Além das concentrações listadas na tabela, foi necessário, no caso de Fe e Co, testar mais outras. No caso do Co, foram testadas as concentrações de 60, 150 e 300 µg L⁻¹, onde a concentração de Ni foi fixada em 300 µg L⁻¹, enquanto para o Fe testou-se também 25 mg L⁻¹.

3.8 O pico voltamétrico de níquel sem adição de complexante e o efeito de solvatação da DMF

Para estudar o efeito de DMF no sistema STHS em determinações voltamétricas de níquel, foram feitas varreduras anódicas com o método DPASV, utilizando-se os parâmetros instrumentais do Item 3.4.2 com uma mistura composta por 72% m/m DMF, 20% m/m etanol e 8% m/m água e uma solução aquosa. A combinação de HCl e acetato (de amônio ou de sódio) foi usada como eletrólito de suporte.

Primeiramente investigou-se se o pico de níquel observado no sistema STHS era causado pela presença de acetato na solução. Para isso, utilizaram-se dois eletrólitos de suporte diferentes, acetato de amônio e acetato de sódio, no sistema STHS otimizado e em solução aquosa com HCl ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$). Na solução aquosa, a concentração dos dois eletrólitos de suporte na cela foi de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto no sistema STHS as concentrações de acetato de amônio e de acetato de sódio na cela foram de $0,25$ e de $0,12 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Após medir o branco de cada mistura, foram adicionados à cela voltamétrica alíquotas sucessivas de níquel de 100 e $400 \text{ }\mu\text{L}$, de uma solução de trabalho de 20 mg L^{-1} e $10 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de íons níquel obtendo-se, então, concentrações finais de Ni de 100 , 500 e $1000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, mediram-se os mesmos níveis de concentração de íons níquel (obtidos da mesma maneira) na mistura do ponto dois ($5\% \text{ m/m DMF}$, $90\% \text{ m/m etanol}$ e $5\% \text{ m/m água}$) no espaço experimental através do método DPASV-STHS, nas mesmas condições experimentais. Mediu-se primeiramente o branco e, em seguida, adicionaram-se à cela voltamétrica alíquotas de $300 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução de trabalho de íons níquel (20 mg L^{-1}), obtendo as concentrações de 300 e $600 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de íons níquel na solução da cela. Todas as medidas foram realizadas utilizando uma cela voltamétrica de 20 mL . Previamente à adição de Ni, foram medidos os pH de todas as soluções relacionadas neste estudo, utilizando um pHmetro Metrohm modelo 691, com eletrodo de vidro combinado.

3.9 Determinação de Cd, Cu, Zn e Pb na presença de níquel

Foram realizadas determinações simultâneas de níquel com os metais Cd, Cu, Zn e Pb, utilizando a composição de mistura no ponto de ótimo, contendo 72% m/m DMF, 20% m/m etanol e 8% m/m água. As curvas de calibração obtidas para o Pb, Zn e Cd e Ni foram plotadas no mesmo gráfico para efeito de comparação. Devida à sensibilidade alta do pico do cobre e a sua relativa proximidade ao pico de níquel resolveu-se avaliar o comportamento do pico relativo ao cobre em diferentes condições de mistura utilizando as 10 composições de mistura do planejamento simplex-centróide (ver anexo). Medidas foram feitas do sinal de corrente do cobre com e sem a presença de níquel em cada uma dessas misturas, utilizando as condições experimentais otimizadas do planejamento split-plot para o níquel (Item 3.4.2). A partir dos resultados deste estudo, decidiu-se trocar o ponto de ótimo de mistura por uma outra mistura dentro da área de ótimo para o níquel com maior quantidade relativa de DMF e obteve-se com esta mistura uma curva de calibração para a determinação simultânea de Ni e Cu. A faixa de concentração de cobre utilizada foi de 10 a 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de Ni foi fixada em 0,1 mg L^{-1} . Depois, construiu-se uma curva de calibração com três medidas para cada concentração de níquel com esse ponto de mistura.

Como a determinação simultânea de Ni e Cd apresentou os melhores resultados dos quatro metais estudados com a mistura do ponto de ótimo, construiu-se uma curva de calibração do cádmio na presença de níquel, onde a faixa de concentração de cádmio era de 20 a 25000 $\mu\text{g L}^{-1}$ íons cádmio na presença de 0,1 mg L^{-1} íons níquel.

3.10 Determinação de níquel em amostras de resíduos industriais

O sistema STHS do item 3.9 foi aplicado para a determinação de níquel em cinco amostras líquidas de resíduos industriais sob as condições experimentais otimizadas. Como as amostras tinham composições desconhecidas, foram coletadas em diferentes pontos de amostragem e eram resultantes de processamentos industriais diferentes, efetuou-se para todas um pré-tratamento para eliminar o cianeto presente. Em seguida, foi realizada a abertura das amostras adicionando-se

HNO₃ concentrado sob aquecimento, como descrito abaixo. Realizou-se, então, a determinação de Ni por voltametria e por absorção atômica.

3.10.1 Pré-tratamento para a eliminação de cianeto

O procedimento para eliminação do cianeto está descrito de maneira resumida no fluxograma da Figura 5. Primeiramente adicionou-se NaOH a alíquotas de 100 mL das amostras aquosas, até que o pH atingisse o valor de 11,5. A este meio básico, adicionou-se 1,0 g de hipoclorito de cálcio em 3 frações. Agitou-se a solução por 10 minutos com um agitador magnético após cada adição. Transferiram-se, então, alíquotas de 2 mL de cada amostra tratada para frascos erlenmeyer de 25 a 50 mL. Para testar a presença de cianeto, adicionou-se 0,25 g de FeSO₄ (s) a cada erlenmeyer e aqueceram-se as soluções até o ponto de ebulição. Acidificaram-se as soluções com HCl 3 mol L⁻¹ e adicionou-se FeCl₃ 5% (m/V). A presença de cianeto seria verificada pela cor azulada ou esverdeada da solução. Após se constatar a eliminação do cianeto, adicionou-se HNO₃ concentrado às amostras até atingir um valor de pH abaixo de 2. Em seguida, foram retiradas três alíquotas de 25 mL de cada amostra tratada e adicionou-se, então, 5 mL de HNO₃ concentrado para garantir uma abertura completa das amostras. Foi realizada uma digestão das amostras até secagem completa numa chapa de aquecimento por 2 a 5 horas, tampando-se os béqueres com vidros de relógio para minimizar perdas e contaminação externa. Transferiram-se as amostras para balões volumétricos de 50 mL e completou-se o volume com água desionizada. Para as medidas de pH, foi utilizado um pHmetro Metrohm modelo 691 com eletrodo de vidro combinado. Uma alíquota de 1 mL de cada solução resultante foi adicionada ao sistema STHS.

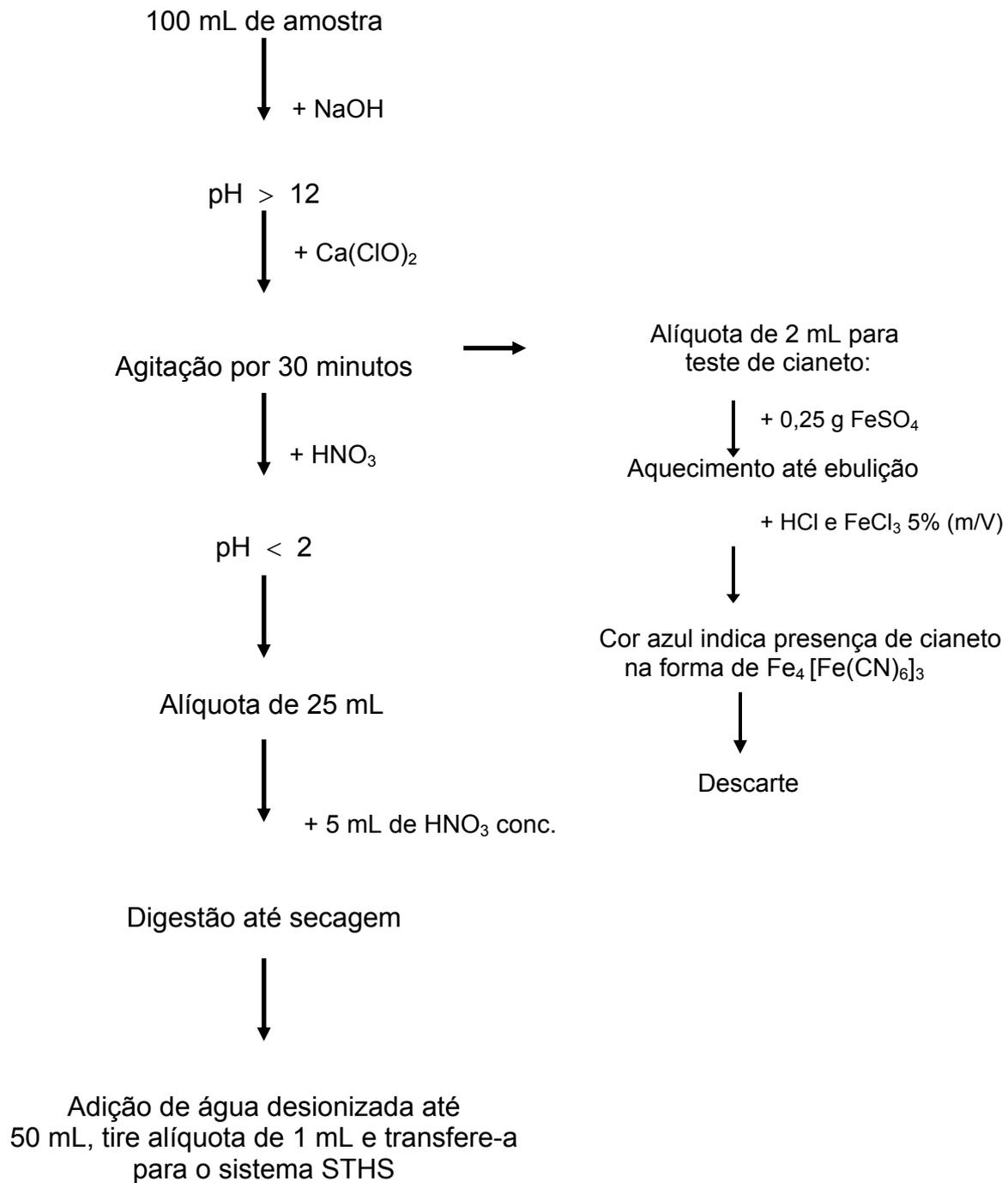


Figura 5. Fluxograma do procedimento de pré-tratamento para eliminação de cianeto das amostras de resíduos.

3.10.2 Determinação de níquel nas amostras reais com DPASV e espectrometria de absorção atômica

Uma parte da solução de cada replicata das amostras foi analisada através de espectrometria de absorção atômica com chama como método de comparação e uma alíquota de 1 mL destinada para a análise voltamétrica foi transferida para o sistema STHS. A composição da mistura ternária foi a mesma do item 3.9 (80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m solução aquosa). Com as três replicatas das misturas de STHS, inclusive as dos brancos, foram feitas leituras no polarógrafo sob as condições experimentais otimizadas do item 3.4.2.

Para a determinação de níquel através do método alternativo, espectrometria de absorção atômica, foram utilizadas as condições experimentais descritas na Tabela 3.

3.10.3 Cálculo da concentração de níquel nas amostras reais

As diluições das soluções de amostra foram feitas de acordo com o pré-tratamento, o método de análise, e a amostra em si. A Equação 21 mostra a relação a partir do qual foi calculada a concentração de níquel na amostra, para o método DPASV. As concentrações de níquel na solução ternária foram deduzidas através da curva de calibração.

$$\text{Concentração na amostra} = \text{Concentração na cela} \times \text{diluição no STHS} \times \text{diluição do pré-tratamento} \quad (21)$$

Calculou-se a concentração de níquel na amostra levando em conta as diluições feitas até chegar no sistema STHS. Os fatores de diluição estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Fatores de diluição envolvidos no pré-tratamento e análise das amostras por DPASV.

	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	amostra 5
<i>Diluição devida ao uso do sistema STHS</i>	x 20				
<i>Diluição envolvida no método de análise</i>	x 8	x 400	x 4	x 8	x 400
<i>Tratamento para eliminar o cianeto*</i>	x 1,01	x 1,07	x 1,02	x 1,03	x 1,04

*método do CETESB¹⁴

Para o método FAAS, os cálculos de concentração de níquel nas amostras foram feitos a partir dos valores de absorvância obtidos nas leituras, comparando esses com a curva de calibração obtida nas mesmas condições experimentais e levando em consideração os fatores de diluição. Os valores de diluição utilizados estão listados na Tabela 6.

Tabela 6. Fatores de diluição envolvidos no pré-tratamento e nas análises das amostras por FAAS.

	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	amostra 5
<i>Diluição envolvida no método de análise</i>	x 2	x 400	x 2	x 2	x 400
<i>Tratamento para tirar o cianeto*</i>	x 1,01	x 1,07	x 1,02	x 1,03	x 1,04

* método do CETESB ¹⁴

4. Resultados e Discussão

4.1- Estudos preliminares

Na etapa inicial do trabalho, foi investigada a influência da concentração de HCl e acetato de amônio na magnitude do sinal correspondente aos íons Ni^{2+} . Como ponto de partida, usou-se as condições do Vieira ²⁵ (0,01 mol L⁻¹ HCl e 0,10 mol L⁻¹ acetato de amônio), otimizadas para a determinação de chumbo no sistema DPASV-STHS. Verificou-se que, ao aumentar a concentração de HCl de 0,02 mol L⁻¹ até 0,12 mol L⁻¹ (ver Figura 6 A), o sinal de níquel aumentou consideravelmente (de 75 nA até 163 nA). Diante de tais resultados, foram escolhidas as seguintes condições para o planejamento simplex-centróide: 0,10 mol L⁻¹ como nível baixo de concentração de HCl e, como nível alto, 0,25 mol L⁻¹, um valor maior que o testado, para ver se melhorava ainda mais o sinal analítico nesse novo intervalo de concentração. Ao se realizar o mesmo estudo preliminar utilizando o sal acetato de amônio, observou-se que o aumento na concentração de 0,15 a 0,30 mol L⁻¹ não apresentou diferença significativa no sinal analítico de Ni^{2+} . (Figura 6 B). Neste caso, decidiu-se testar o intervalo entre 0,02 a 0,12 mol L⁻¹ durante o planejamento simplex-centróide, com o objetivo de se verificar se esta faixa de concentração exerceria algum efeito significativo sobre o sinal de níquel.

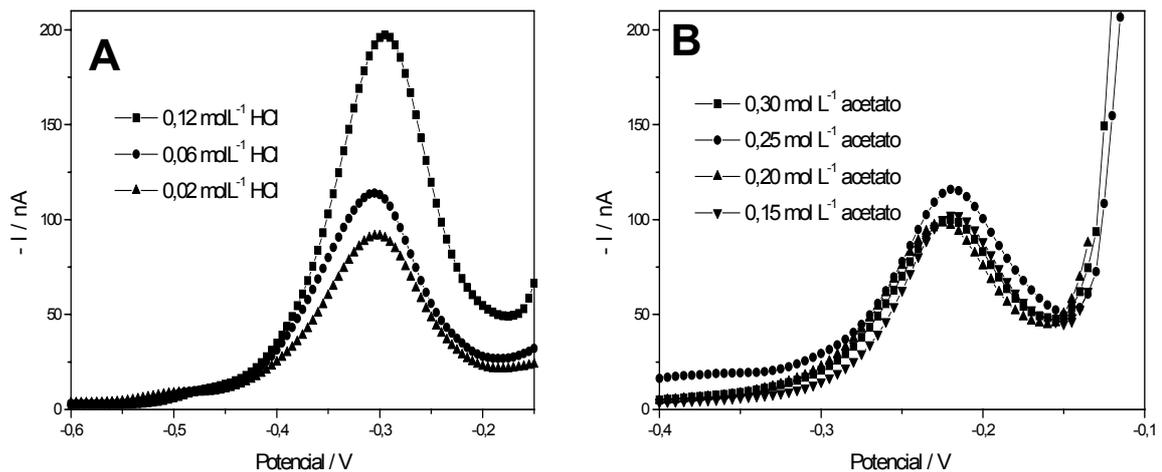


Figura 6. O efeito da concentração do HCl (A) e do acetato de amônio (B) no pico voltamétrico do níquel numa mistura contendo 50% m/m DMF, 40% m/m etanol e 10% m/m água e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} , onde fixou-se as concentrações de acetato (0,2 mol L⁻¹) em (A) e HCl (0,12 mol L⁻¹) em (B), respectivamente.

4.2-Planejamentos estatísticos simplex-centróide e split-plot

4.2.1 Planejamento simplex-centróide

Antes de dar início ao planejamento split-plot, decidiu-se investigar, através de um planejamento do tipo simplex, as características do pico voltamétrico para o níquel (a definição e altura do pico) com as composições de mistura do sistema STHS no espaço experimental. A Tabela 7 mostra, para cada composição de mistura do planejamento simplex-centróide, o valor de corrente do pico voltamétrico para o Ni e o potencial correspondente. Para facilitar o estudo do sistema, o espaço experimental foi reduzido de acordo com as limitações impostas para os teores dos componentes (excluíram-se, desta forma, soluções puras e binárias dos três componentes, pois estas não dão sinais de corrente de níquel). Este espaço foi re-escalonado e os novos valores dos componentes foram chamados de pseudocomponentes.

Tabela 7. Porcentagem massa/massa de cada componente das misturas e os seus respectivos valores em pseudocomponentes, as correntes dos picos voltamétricos e os potenciais correspondentes

Mistura ^a	DMF (%)	Etanol (%)	Água (%)	Pseudocomponente ^b			Pico ^c (nA)	Potencial (mV)
				X ₁	X ₂	X ₃		
1	90,0	5,0	5,0	1,00	0	0	-186	-285
2	5,0	90,0	5,0	0	1,00	0	-71	-185
3	5,0	5,0	90,0	0	0	1,00	-45	-170
4	47,5	47,5	5,0	0,50	0,50	0	-193	-235
5	47,5	5,0	47,5	0,50	0	0,50	-47	-150
6	5,0	47,5	47,5	0	0,50	0	-34	-135
7	33,3	33,3	33,3	0,33	0,33	0,33	-54;-66;-63	-145;-155;-155
8	61,7	18,2	18,2	0,67	0,17	0,17	-95	-210
9	18,2	18,2	61,7	0,17	0,17	0,67	-45	-135
10	18,2	61,7	18,2	0,17	0,67	0,17	-60	-175

^a Essas misturas correspondem aos pontos de misturas no espaço experimental.

^b Os pseudocomponentes foram calculados a partir das equações:

$$X_1 = (C_{\text{DMF}} - 0,05)/0,85 ; X_2 = (C_{\text{etanol}} - 0,05)/0,85 ; X_3 = (C_{\text{água}} - 0,05)/0,85 , \text{ onde } C = \text{concentração}$$

^c Sinal voltamétrico (negativo por convenção) da mistura com Ni, menos o sinal do branco.

Observou-se que as alturas dos picos e os potenciais correspondentes variaram consideravelmente, indicando uma diferença em termos de comportamento entre as diversas misturas. Os sinais mais altos e negativos vieram da região experimental onde havia proporção maior de DMF e nos casos onde foram utilizados proporções equivalentes de DMF e etanol com uma quantidade mínima de água.

Para encontrar o modelo que melhor descrevia o sistema ternário foram realizados cálculos para análises de variância dos valores obtidos de corrente voltamétrica. As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam resumidamente os resultados de ANOVA obtidos para os modelos linear, quadrático e cúbico especial respectivamente. Com o objetivo de se escolher o modelo mais apropriado para descrever o sistema STHS, efetuaram-se testes F³⁰ de todos os modelos, comparando-se os valores de regressão e de falta de ajuste das tabelas ANOVA com os valores críticos de F. Para verificar se a regressão é significativa, por exemplo, no modelo linear (Tabela 8), o valor de F no nível de confiança de 95% é comparado à razão entre a média quadrática da regressão e dos resíduos. O valor crítico para o teste F neste caso era 4,26. Nesta tabela, 2 e 9 são os valores respectivos de graus de liberdade devido à regressão e aos resíduos. Para avaliar a falta de ajuste do modelo linear, o valor de F é comparado à razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro. O valor crítico para o teste F no nível de confiança de 95% era 19,35, onde v_1 e v_2 são os graus de liberdade associados à falta de ajuste e ao erro puro, respectivamente. No modelo linear (Tabela 8), observou-se que a regressão era significativa (duas vezes maior que o valor crítico de F) e que o modelo mostrava falta de ajuste, pois o valor crítico de F foi maior que o valor do modelo. Para o modelo quadrático (Tabela 9), os valores críticos de F indicaram, em contraste com o modelo linear, que os dados são bem ajustados ao modelo, enquanto a regressão do modelo continua significativa e, assim, poderia descrever as condições do sistema STHS. O modelo cúbico especial também não demonstrou falta de ajuste, mas optou-se pelo modelo mais simples sem falta de ajuste, depois de verificar com um teste F que não havia diferença significativa entre os dois modelos.

Tabela 8. Tabela ANOVA para o modelo linear.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	F crítico
<i>Regressão</i>	20125,0	2	10062,5		
<i>Resíduos</i>	11355,3	9	1261,7	7,98	4,26
<i>Falta de Ajuste</i>	11276,3	7	1610,9		
<i>Erro Puro</i>	79,0	2	39,5	40,78	19,35

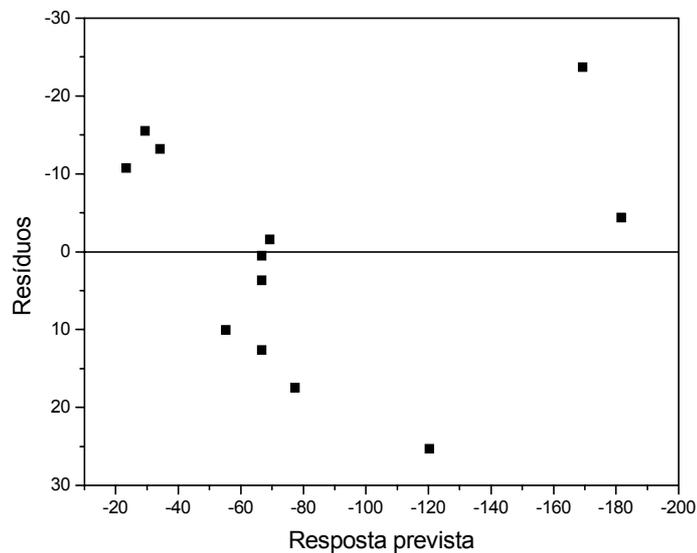
Tabela 9. Tabela ANOVA para o modelo quadrático.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	F crítico
<i>Regressão</i>	29055,6	5	5811,1		
<i>Resíduos</i>	2424,7	6	404,1	14,38	4,39
<i>Falta de Ajuste</i>	2345,7	4	586,4		
<i>Erro Puro</i>	79,0	2	39,5	14,84	19,25

Tabela 10. Tabela ANOVA para o modelo cúbico especial.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	F crítico
<i>Regressão</i>	29858,4	6	4976,4		
<i>Resíduos</i>	1621,9	5	324,4	15,34	4,95
<i>Falta de Ajuste</i>	1542,9	3	514,3		
<i>Erro Puro</i>	79,0	2	39,5	13,02	19,16

O gráfico de resíduos do modelo foi utilizado para avaliar a dispersão dos resíduos do mesmo, indicando o grau de aleatoriedade do erro. O modelo quadrático demonstrou aleatoriedade em relação aos resíduos (Figura 7), indicando que a fonte predominante de erro do modelo é erro puro e não a falta de ajuste.

**Figura 7.** Gráfico dos resíduos para o modelo quadrático.

Para a equação do modelo quadrático, foram considerados apenas os efeitos significativos, cujos coeficientes foram comparados aos seus erros padrão e

avaliados pelos intervalos de confiança do teste t, num nível de confiança de 95% (ver Tabela 11).³⁰ Observa-se que apenas o coeficiente de x_2x_3 (interação entre o etanol e a água) não foi significativo, sendo que o seu intervalo de confiança inclui o zero.

Tabela 11. Teste de significância para os coeficientes do modelo quadrático.

Variáveis*	Valor calculado	Erro padrão	Intervalo de confiança (95%)
x_1	-182,6	19,0	-219,6 a -145,6
x_2	-69,5	19,0	-106,5 a -32,5
x_3	-55,3	19,0	-92,3 a -18,3
x_1x_2	-170,2	85,2	-335,7 a -4,68
x_1x_3	337,7	85,2	172,2 a 503,2
x_2x_3	156,5	85,2	-9 a 322

* os coeficientes de x_1 , x_2 , e x_3 são os efeitos dos componentes DMF, etanol e água, respectivamente, e os coeficientes de x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 são os efeitos de interação entre os componentes

O modelo descreve o sistema em termos de efeitos das variáveis sobre o sinal analítico, através da seguinte equação:

$$I = -182,6 (\pm 19,0) x_1 - 69,5 (\pm 19,0) x_2 - 55,3 (\pm 19,0) x_3 - 170,2 (\pm 85,2) x_1x_2 + 337,7 (\pm 85,2) x_1x_3 \quad (22)$$

onde I é o valor da corrente (nA), os coeficientes de x_1 , x_2 , e x_3 são os efeitos dos componentes DMF, etanol e água em termos de pseudocomponentes e os coeficientes de x_1x_2 e x_1x_3 são efeitos de interação entre DMF e etanol e DMF e água em termos de pseudocomponentes.

Em seguida, substituiu-se os pseudocomponentes pelas expressões empregadas para o escalonamento da Tabela 7 para obter os valores dos efeitos dos componentes, descritos na equação 23.

$$I = -205,8 C_{\text{DMF}} - 61,1 C_{\text{etanol}} - 80,0 C_{\text{água}} - 242,6 C_{\text{DMF-etanol}} + 466,5 C_{\text{DMF-água}} \quad (23)$$

onde I é o valor da corrente (nA), os coeficientes de C_{DMF} , C_{etanol} , e $C_{\text{água}}$ são os efeitos dos componentes DMF, etanol, e água e os coeficientes de $C_{\text{DMF-etanol}}$ e $C_{\text{DMF-água}}$ representam os efeitos de interação entre DMF e água e DMF e etanol.

É aparente que, pelas equações do modelo quadrático 22 e 23, a presença de DMF ou a presença simultânea de DMF e etanol aumentam o sinal analítico, ao passo que a água na presença de DMF prejudica a determinação de níquel no sistema STHS que parece anular o efeito de DMF, especialmente quando a quantidade de DMF é relativamente alta e há pouca água. As características do sistema mudam de maneira que a altura do pico de níquel é comprometida ao adicionar volumes pequenos de água. Porém, a presença de água, por menor que seja sua quantidade, é necessária para a obtenção de pico significativo de níquel nesse sistema e permite a adição direta de tampão ao sistema via fase aquosa, sem ter que alterar o volume e massa total da mistura.

Utilizou-se a equação do modelo quadrático, obtida a partir dos componentes principais para criar a superfície de resposta da Figura 8. Encontrou-se nessa superfície o ponto de ótimo do sistema, situado no centro da região de ótimo, onde o pico de níquel era maior e bem definido.

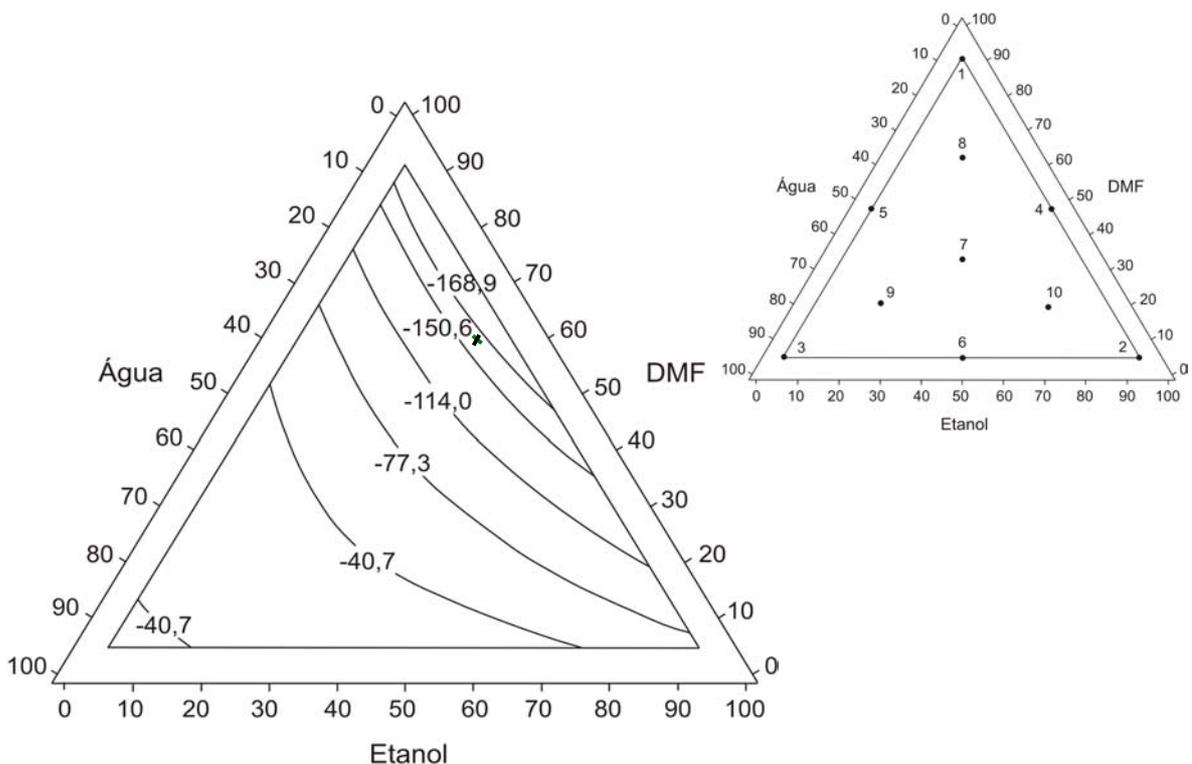


Figura 8. Superfície de resposta dos componentes principais do sistema STHS DMF-etanol-água. O triângulo menor indica onde os pontos de mistura dos ensaios estão situados no espaço experimental.

As curvas de nível representam valores teóricos de corrente para cada região de mistura. A região escolhida não foi a que apresentou o maior pico de níquel porque o teor alto de DMF cria problemas de leitura (o sinal de corrente sofria uma queda com maior frequência) Essa região é a mais estreita e cria problemas na prática, por causa da sensibilidade do sinal de corrente devido ao níquel em relação às pequenas diferenças de volume dos componentes das misturas. Escolheu-se, então, a região adjacente. O ponto marcado corresponde ao ponto de ótimo dessa região. No triângulo menor, os números indicam as misturas usadas no processo de modelagem (ver Tabela 7). O que foi visto na equação do modelo se refletiu na superfície de resposta - o melhor sinal foi obtido onde havia maior proporção de DMF na presença ou ausência de etanol e com a mínima quantidade de água.

Os melhores resultados foram obtidos com a mistura composta de 63% m/m DMF, 26% m/m etanol e 11% m/m água (ponto de ótimo de mistura da Figura 8). Utilizando-se essa composição de mistura obteve-se uma faixa linear na curva de calibração (Figura 9) com as concentrações entre 30 a 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni ($I = 2,79 + 0,28 C_{\text{Ni}}$), com um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção do sinal analítico de Ni com esse sistema é de 6 $\mu\text{g L}^{-1}$, calculado pelo método proposto pelo Analytical Methods Committee,⁴² através da equação: $(3 \times \sigma_B) / m$, onde m é a inclinação da curva de calibração e σ_B é o desvio padrão de 7 medidas do branco.

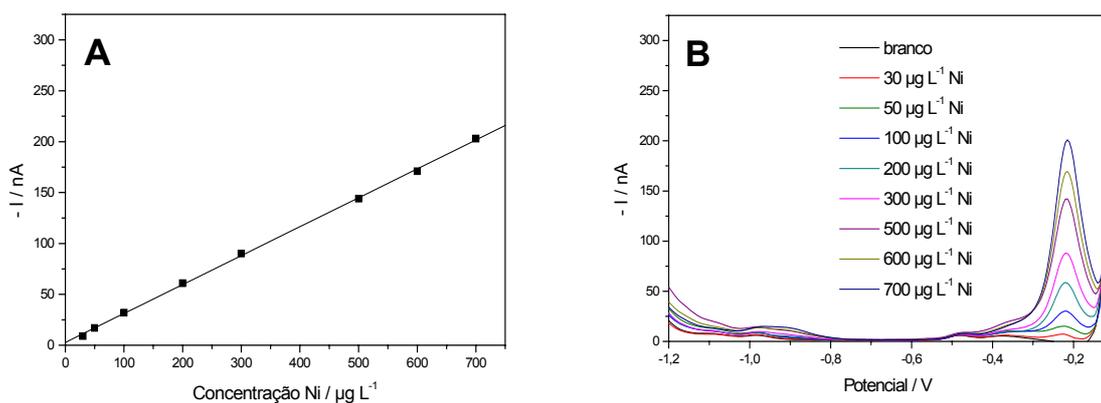


Figura 9. A) Curva de calibração do Ni no sistema STHS com 63% m/m DMF, 26% m/m etanol e 11% m/m água e B) os voltamogramas correspondentes aos níveis de concentração.

A robustez desse método foi testada construindo-se três curvas de calibração em um dia utilizando-se as condições adotadas para a curva de calibração da Figura 9. A média dos pontos das três curvas obtidas foi disposta em um gráfico, assim como o desvio relativo a cada ponto (Figura 10) para se verificar o desvio dos pontos entre as três curvas.

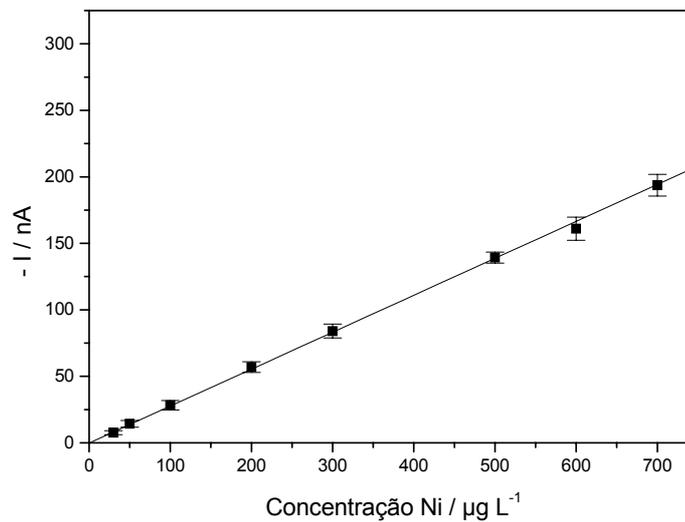


Figura 10. Curva de calibração com os desvios associados de medidas em triplicata para o níquel no sistema STHS com 63% m/m DMF, 26% m/m etanol e 11% m/m água.

Calculou-se, então, o desvio padrão dos três valores de corrente que correspondiam a cada concentração de níquel (ver Tabela 12), o valor médio dos desvios sendo de 9%. Para concentrações de níquel acima de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, o desvio padrão relativo não passou de 7%.

Tabela 12. Os sinais de corrente das três curvas analíticas e a estimativa do desvio padrão relativo entre elas para o níquel no sistema STHS.

Concentração Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva 1 / nA	Curva 2 / nA	Curva 3 / nA	DPR / %
30	8	6	9	20%
50	14	12	17	18%
100	28	25	32	12%
200	57	53	61	7%
300	81	81	90	6%
500	138	136	144	3%
600	155	157	171	5%
700	190	188	203	4%

4.2.2 O planejamento split-plot

A Tabela 13 mostra os resultados dos experimentos relativos ao planejamento split-plot. Os sinais entre parênteses representam a concentração nos níveis alto (+) ou baixo (-), de acetato de amônio e HCl na cela voltamétrica.

Tabela 13. Valores das médias dos sinais de corrente obtidos para o níquel, do valor respectivo de potencial e do pH nominal de cada mistura do sistema STHS.

Mistura	Quadrante*	sinal-branco (nA)	Potencial(mV)	pH nominal
1	1 (- -)	-134; -137	-245;-250	9,7
	2 (+ -)	-124; -128	-295;-285	2,9
	3 (- +)	-130; -133	-240;-240	10,0
	4 (+ +)	-186; -180	-285;-285	9,0
2	1 (- -)	-110; -97	-135; -130	7,6
	2 (+ -)	-79; -73	-190; -190	1,4
	3 (- +)	-83; -86	-135; -130	7,9
	4 (+ +)	-71; -80	-185; -185	6,8
3	1 (- -)	-66; -69	-130; -110	5,4
	2 (+ -)	0; 0	-	1,0
	3 (- +)	-47; -47	-130; -130	5,7
	4 (+ +)	-45; -52	-170; -145	4,7
4	1 (- -)	-124; -138	-185; -170	8,6
	2 (+ -)	-122; -128	-230; -225	2,5
	3 (- +)	-143; -147	-170; -170	9,0
	4 (+ +)	-157; -144	-235; -230	7,9
5	1 (- -)	-49; -49	-105; -110	6,7
	2 (+ -)	-52; -51	-165; -165	2,0
	3 (- +)	-62; -55	-115; -115	7,3
	4 (+ +)	-47; -38	-150; -155	6,1
6	1 (- -)	-42; -45	-85; -85	6,4
	2 (+ -)	-37; -32	-145; -140	1,9
	3 (- +)	-41; -42	-85; -90	6,9
	4 (+ +)	-34; -37	-135; -135	5,7
7	1 (- -)	-52; -67	-115; -110	7,2
	2 (+ -)	-51; -50	-155; -160	2,5
	3 (- +)	-64; -65	-105; -105	7,6
	4 (+ +)	-66; -61	-155; -160	6,4
8	1 (- -)	-104; -89	-160; -155	8,3
	2 (+ -)	-102; -112	-215; -205	3,5
	3 (- +)	-99; -95	-160; -155	8,2
	4 (+ +)	-95; -93	-210; -205	7,5
9	1 (- -)	-49; -43	-95; -90	6,0
	2 (+ -)	-45; -44	-145; -140	2,0
	3 (- +)	-40; -34	-90; -95	6,5
	4 (+ +)	-45; -44	-135; -135	5,4
10	1 (- -)	-65; -72	-125; -125	7,4
	2 (+ -)	-59; -50	-175; -180	2,2
	3 (- +)	-73; -57	-125; -120	7,8
	4 (+ +)	-60; -72	-175; -170	6,7

* O primeiro sinal (+ ou -) refere-se ao nível de HCl e o segundo, ao de acetato de amônio (ver Parte Experimental)

Além de serem usados para estudar os efeitos de todas as variáveis do sistema e das interações entre si, os dados da Tabela 13 foram empregados na modelagem independente de cada bloco.

O quadrante que produziu os maiores valores de corrente de níquel foi o quarto. Dentro do intervalo de concentração estudado, apenas quando havia maior concentração de HCl e de acetato de amônio foi possível obter um sinal de níquel alto como do quadrante 4.

O segundo quadrante, onde ocorreu uma combinação de condições mais ácidas e uma concentração relativamente baixa de acetato de amônio, produziu o menor sinal de níquel.

Além disso, neste quadrante ocorreu o único caso em que uma mistura não produziu sinal de níquel (ensaio 3). Tal mistura se caracterizava por uma pequena quantidade de água. Para explicar o sinal baixo de níquel obtido nesse quadrante, basta observar o baixo pH nominal (ver na Tabela 13) que resulta da combinação de uma concentração alta de ácido clorídrico e baixa de acetato de amônio. Nestas condições, o sinal de níquel se torna mais sensível ao efeito da falta de DMF (que aumenta o pH nominal) e do excesso de água (como no ensaio 3).

Em todos os quadrantes, as misturas dos pontos 1 e 4 proporcionaram os melhores sinais, indicando que uma quantidade relativamente grande de DMF tem um efeito positivo no sinal de Ni. Nos ensaios onde obteve-se os picos mais elevados de Ni, o teor de DMF foi acima de 48%. Esses foram também os pontos que resultaram na maior variação entre os sinais das replicatas.

Analisando os resultados das misturas 4 e 5, se fosse necessário diminuir a quantidade de DMF para aumentar a estabilidade do sinal de Ni (em troca de um sinal inferior de Ni), teoricamente seria preciso aumentar a quantidade relativa de etanol e não de água para obter resultados melhores.

A partir dos resultados, realizou-se uma modelagem do tipo split-plot. Para essa análise de dados foram reunidos os resultados de todos os blocos de experimentos e fez-se uma modelagem dos quatro blocos ao mesmo tempo, envolvendo combinações dos modelos para variáveis de processo e para variáveis de mistura. Através de uma rotina escrita pelo Bortoloti (tese de doutorado, 2006)⁵⁰ utilizando o software MATLAB,³⁰ foi possível realizar os cálculos para o planejamento split-plot. O teste F³⁰ para todos os modelos indicou uma regressão significativa, mas havia uma falta de ajuste em todos os casos. O modelo fatorial quadrático

apresentou a menor falta de ajuste (valor a ser comparado com o F crítico: 9,62) e foi, então, escolhido para representar o sistema STHS. De todos os efeitos obtidos, incluíram-se na equação do modelo apenas aqueles que foram significativos. Para selecionar os coeficientes utilizou-se o critério empregado por Cornell (1990),⁴⁰ no qual se calculou um valor de teste t para cada coeficiente através da divisão do valor do coeficiente pelo seu erro padrão. Se o valor calculado for acima de 2,35 (valor de corte para 3 graus de liberdade), esse coeficiente é considerado significativo a um nível de 95% de confiança e é mantido no modelo (Tabela 14). Desconsideraram-se também os parâmetros Z_2X_2 , $Z_1Z_2X_1X_2$ e $Z_1Z_2X_2$, por apresentarem valores próximos do limite de aceitação. Os coeficientes mantidos no modelo estão grafados em negrito.

Tabela 14. Coeficientes da equação do modelo fatorial quadrático, seus erros padrões e a razão entre esses valores.

Parâmetro	Coeficiente (b)	ε (b)	$b/\varepsilon(b)$
X_1	-160,91	2,56	-62,87
X_2	-83,15	2,52	-32,97
X_3	-56,37	2,47	-22,78
X_1X_2	-94,59	11,78	-8,03
X_1X_3	253,07	11,94	21,19
X_2X_3	160,51	11,91	13,48
Z_1X_1	-12,49	2,43	5,15
Z_1X_2	12,62	2,33	5,42
Z_1X_3	18,85	2,48	7,60
$Z_1X_1X_2$	5,75	8,88	0,65
$Z_1X_1X_3$	-2,03	11,54	-0,18
$Z_1X_2X_3$	-55,51	11,68	-4,75
Z_2X_1	-13,81	2,65	-5,21
Z_2X_2	6,35	2,65	2,39
Z_2X_3	-10,32	2,65	-3,89
$Z_2X_1X_2$	-26,91	12,01	-2,24
$Z_2X_1X_3$	63,36	12,01	5,28
$Z_2X_2X_3$	7,82	12,01	0,65
$Z_1Z_2X_1$	-19,94	2,65	-7,52
$Z_1Z_2X_2$	-7,29	2,65	-2,75
$Z_1Z_2X_3$	-24,87	2,65	-9,38
$Z_1Z_2X_1X_2$	29,05	12,01	2,42
$Z_1Z_2X_2X_3$	107,80	12,01	8,98
$Z_1Z_2X_1X_3$	42,77	12,01	3,56

Com a equação do modelo fatorial (processo) quadrático (mistura), foram criadas quatro superfícies de resposta, mostrando os intervalos de valores de corrente em função do ponto de mistura correspondente. Na superfície/quadrante com os valores de corrente mais elevados, encontrou-se a região de ótimo e o ponto de ótimo, situado no centro dessa área delimitada. Definiu-se a região de ótimo como sendo a área nos espaço experimental que produzia o maior pico de Ni bem definido.

Com o objetivo de avaliar se o planejamento split-plot com falta de ajuste poderia ser empregado, usou-se os dados da Tabela 13 e fez-se uma modelagem dos quadrantes separadamente, para verificar o comportamento de cada bloco e se a falta de ajuste dos quatro quadrantes era refletida em cada um dos quatro ou se um deles estava por trás de grande parte do desvio encontrado. Com a ajuda do programa MIXPLOT,³⁰ avaliaram-se os modelos através de testes F para cada bloco, com o intuito de encontrar aquele que apresentava menor falta de ajuste em cada caso, descrevendo melhor o comportamento do sistema. A Tabela 15 mostra a tabela ANOVA para o modelo fatorial quadrático obtido através do programa computacional desenvolvido pelo Bortoloti⁵⁰ para modelagem com a técnica split-plot.

Tabela 15. A tabela ANOVA do modelo fatorial quadrático.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática
<i>Replicatas (R)</i>	1	4,0500	4,0500
<i>Main-plot (Z)</i>	3	2639,7500	789,9167
<i>Regressão (ZREG)</i>	3	2639,7500	789,9167
<i>Erro (RZ)</i>	3	25,7500	8,5833
<i>Subplot (X)</i>	9	110778,2500	12308,6944
<i>Regressão (XREG)</i>	5	108024,4949	21604,8990
<i>Falta de ajuste (XLOF)</i>	4	2753,7551	688,4388
<i>Main-Sub-interação (ZX)</i>	27	9750,7500	361,1389
<i>Regressão (ZXREG)</i>	15	7896,3150	526,4210
<i>Falta de ajuste (ZXLOF)</i>	12	1854,4350	154,5363
<i>Erro Sub-plot</i>	36	1078,2000	29,9500
<i>Total</i>	79		124006,7500

Como o ponto de ótimo do modelo de blocos coincidiu com o obtido no split-plot, pode-se utilizar a equação do split-plot para descrever o sinal de Ni nas condições estudadas. A equação do modelo fatorial quadrático (Equação 24) é composta pelos seguintes efeitos, considerados significativos (valores em negrito da Tabela 14):

$$\begin{aligned}
 I = & -160,91 C_{\text{DMF}} - 83,15 C_{\text{Etanol}} - 56,37 C_{\text{Água}} - 94,59 C_{\text{DMF}}C_{\text{Etanol}} & (24) \\
 & (\pm 2,56) & (\pm 2,52) & (\pm 2,47) & (\pm 11,78) \\
 + & 253,07 C_{\text{DMF}}C_{\text{Água}} + 160,52 C_{\text{Etanol}}C_{\text{Água}} - 12,49 C_{\text{HCl}}C_{\text{DMF}} \\
 & (\pm 11,94) & (\pm 11,91) & (\pm 2,43) \\
 + & 12,62 C_{\text{HCl}}C_{\text{Etanol}} + 18,85 C_{\text{HCl}}C_{\text{Água}} - 55,51 C_{\text{HCl}}C_{\text{Etanol}}C_{\text{Água}} \\
 & (\pm 2,33) & (\pm 2,48) & (\pm 11,68) \\
 - & 13,81 C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}} - 10,32 C_{\text{Acetato}}C_{\text{Água}} + 63,36 C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}}C_{\text{Água}} \\
 & (\pm 2,65) & (\pm 2,65) & (\pm 12,01) \\
 - & 19,94 C_{\text{HCl}}C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}} - 24,87 C_{\text{HCl}}C_{\text{Acetato}}C_{\text{Água}} \\
 & (\pm 2,65) & (\pm 2,65) \\
 + & 107,80 C_{\text{HCl}}C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}}C_{\text{Água}} + 42,77 C_{\text{HCl}}C_{\text{Acetato}}C_{\text{Etanol}}C_{\text{Água}} \\
 & (\pm 12,01) & (\pm 12,01)
 \end{aligned}$$

onde os coeficientes dos termos C_{DMF} , C_{Etanol} , e $C_{\text{Água}}$ são os efeitos dos componentes de mistura DMF, etanol e água, respectivamente, e os coeficientes dos termos $C_{\text{DMF}}C_{\text{Etanol}}$, $C_{\text{DMF}}C_{\text{Água}}$ e $C_{\text{Etanol}}C_{\text{Água}}$ são os efeitos de interação entre dois componentes de mistura. Da mesma maneira, os coeficientes dos termos C_{HCl} e C_{Acetato} são os efeitos dos variáveis de processo (concentração de HCl e de acetato) e $C_{\text{HCl}}C_{\text{Etanol}}$, $C_{\text{HCl}}C_{\text{Etanol}}C_{\text{Água}}$, $C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}}$, $C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}}C_{\text{Água}}$, $C_{\text{HCl}}C_{\text{Acetato}}C_{\text{DMF}}$, e $C_{\text{HCl}}C_{\text{Acetato}}C_{\text{Etanol}}C_{\text{Água}}$ são efeitos de interação entre os componentes da mistura e as variáveis de processo.

O efeito mais marcante foi da interação entre a DMF e a água, o que pode explicar a sensibilidade alta do sinal para o níquel com qualquer mudança na quantidade relativa de água no sistema STHS, quando há um teor maior de DMF (acima de 70%). A relação entre etanol e água e a quantidade de DMF, efeitos que também se destacam dos outros, servem para explicar o mesmo fenômeno, sendo que o etanol não tem um efeito igual ao da água e então o seu teor na mistura em relação ao da água se torna significante.

A modelagem de cada bloco mostrou de forma evidente, através das tabelas ANOVA, em quais dos quadrantes havia indicação de falta de ajuste. Esta informação não poderia ser proveniente de um planejamento split-plot, pois neste

caso, todos os quadrantes seriam interligados em termos de efeitos dos parâmetros dos modelos. Os experimentos foram feitos em duplicata, medindo uma replicata de cada mistura de um bloco por dia. Isso fez diminuir a aleatoriedade dos experimentos, aumentando o erro do planejamento, o qual não seria considerado pelo programa computacional MATLAB,³⁰ que se baseia na construção das tabelas de ANOVA.

Para corrigir esse erro de blocagem, foram corrigidos os valores das médias quadráticas dos resíduos (MQ_{res}) e do erro puro (MQ_{ep}) dos modelos. Esses novos valores foram usados nos cálculos para os testes F dos modelos. Os resultados dos testes F são indicados na Tabela 16. Usaram-se as Equações 25 e 26 nas correções dos valores MQ_{res} e MQ_{ep} .⁵¹

$$MQ_{res \text{ (corrigido)}} = SQ_{res \text{ (corrigido)}} / v_{res \text{ (corrigido)}} = (SQ_{res} - SQ_{blocos}) / (v_{res} - v_{blocos}) \quad (25)$$

$$MQ_{ep \text{ (corrigido)}} = SQ_{ep \text{ (corrigido)}} / v_{ep \text{ (corrigido)}} = (SQ_{ep} - SQ_{blocos}) / (v_{ep} - v_{blocos}) \quad (26)$$

onde SQ = soma quadrática

SQ_{blocos} = soma quadrática dos valores das medidas de cada um dos quatro blocos

v = graus de liberdade

e v_{blocos} = graus de liberdade de cada bloco

Tabela 16. Resultados dos testes F dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para cada condição de processo.

	Quadrante 1 (- -)	Quadrante 2 (+ -)	Quadrante 3 (- +)	Quadrante 4 (+ +)	$F_{v1/v2}^{**}$
<i>Modelo linear:</i>					
* $MQ_R / MQ_r \text{ (corrigido)}$	11,56	71,56	22,79	19,99	3,63
* $MQ_{faj} / MQ_{ep} \text{ (corrigido)}$	23,76	25,49	46,75	53,07	3,29
<i>Modelo quadrático:</i>					
$MQ_R / MQ_r \text{ (corrigido)}$	65,51	34,66	54,87	69,41	3,03
$MQ_{faj} / MQ_{ep} \text{ (corrigido)}$	1,84	30,32	12,39	9,77	3,63
<i>Modelo cúbico especial:</i>					
$MQ_R / MQ_r \text{ (corrigido)}$	55,78	32,85	82,57	56,70	3,00
$MQ_{faj} / MQ_{ep} \text{ (corrigido)}$	1,95	32,65	7,20	12,12	3,86

* MQ_R e MQ_{faj} = média quadrática da regressão e da falta de ajuste (da tabela ANOVA dos modelos)

** $F_{v1/v2}$ = valor crítico de F

O modelo mais adequado para cada quadrante foi destacado em negrito. Obteve-se o maior sinal de corrente para o níquel utilizando as condições do quadrante 4. O ponto de ótimo do quadrante 4 também caiu na região de ótimo do planejamento split-plot, dentro do qual o máximo que o sinal pode variar é de 12%, confirmando os resultados do planejamento split-plot. A variação entre as medidas feitas em replicata seguindo o planejamento split-plot (Tabela 13) é um fator que pode explicar a falta de ajuste encontrada nos modelos.

A partir da equação do modelo, foram criadas as superfícies de resposta (Figura 11), correspondentes às quatro condições de processo estudadas.

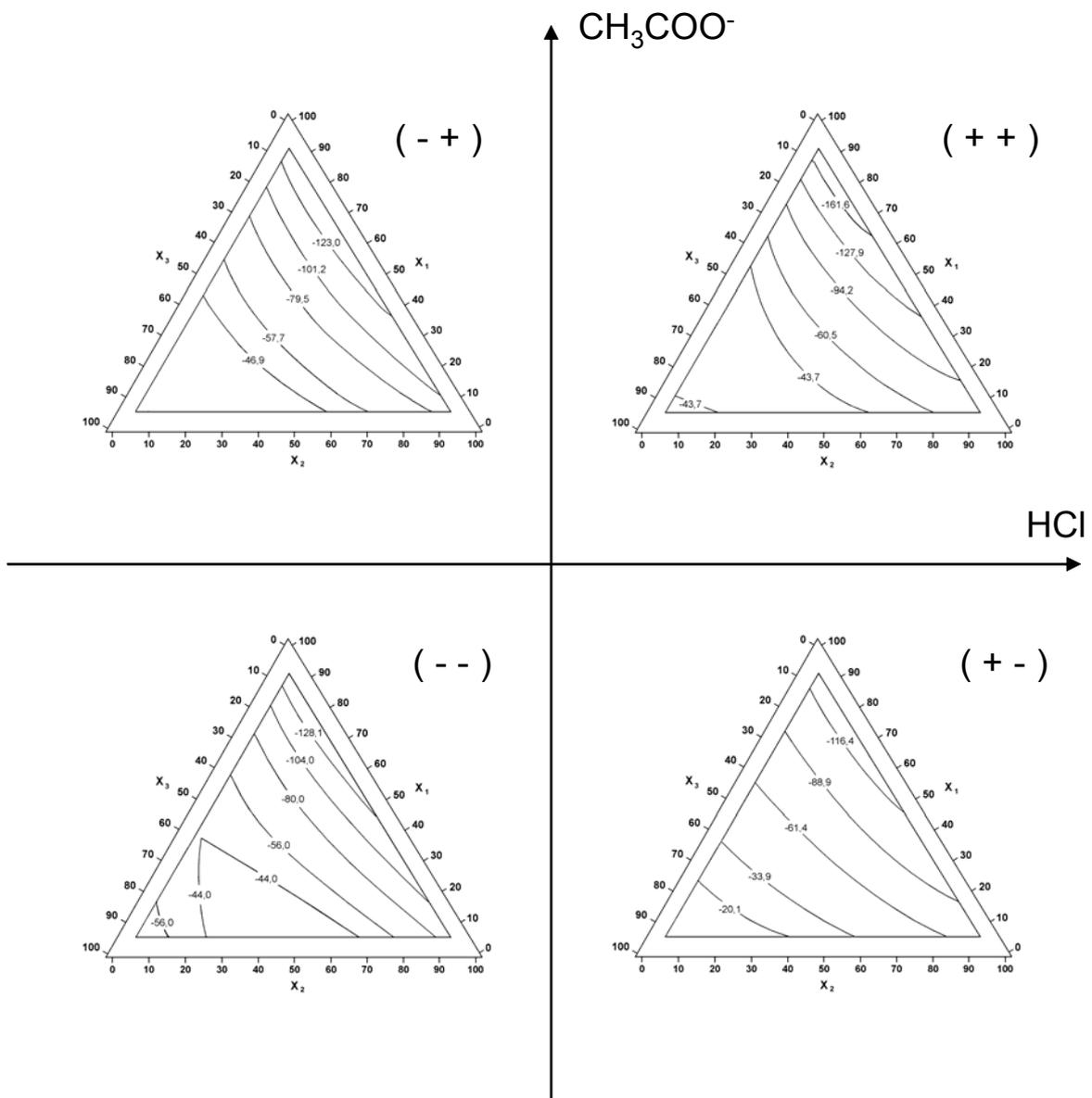


Figura 11. Superfícies de resposta obtidas através do planejamento split-plot (em termos de componentes principais), onde x_1 , x_2 e x_3 são os componentes DMF, etanol e água, respectivamente.

O quadrante 4 (++) da Figura 11 forneceu o melhor sinal para o níquel e esse foi escolhido para definir o ponto de ótimo de mistura do sistema STHS. Como ocorreu no planejamento simplex-centróide (Figura 8), ao invés de se escolher a região da superfície que teve o sinal mais elevado para o níquel, escolheu-se o ponto de ótimo dentro da região mais próxima em termos de sinal, pois esta possui um pico com melhor definição.

O ponto central dessa região da Figura 11 corresponde aos valores 72%, 20%, e 8% m/m de DMF, etanol e água, respectivamente. Através dessa composição de mistura, obteve-se a curva de calibração mostrada na Figura 12. Observa-se que a faixa linear ocorre entre as concentrações 20 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni ($I = 5,23 + 0,38 C_{\text{Ni}}$) e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção obtido para esse sistema é de 4 $\mu\text{g L}^{-1}$, calculado através do método do Analytical Methods Committee.⁴² O pH nominal da mistura otimizada foi de 8,4. Comparando-se os sinais de corrente relativos ao níquel obtidos neste planejamento com os do planejamento simplex-centróide, observa-se que a sensibilidade (coeficiente angular) do pico de níquel foi bem maior no caso do split-plot. Este resultado demonstra a superioridade do planejamento split-plot nesse caso, e que os fatores considerados em tal planejamento tiveram grande contribuição na procura das melhores condições do sistema STHS.

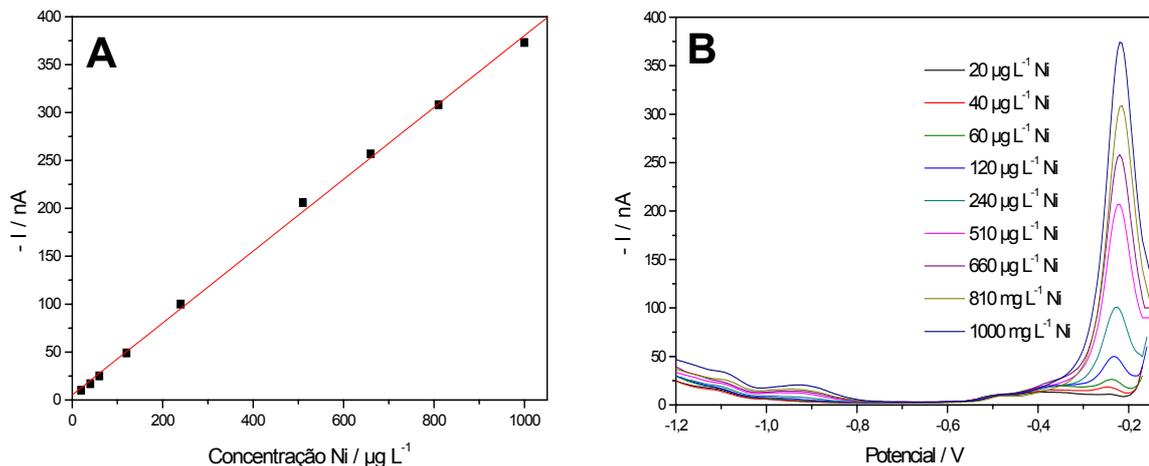


Figura 12. A) Curva de calibração do níquel para o sistema STHS, otimizada através do planejamento split-plot; B) os voltamogramas correspondentes aos níveis de concentração de Ni estudados.

4.3- Otimização dos parâmetros instrumentais: tempo e potencial de eletrólise

O tempo e o potencial de eletrólise independe do planejamento split-plot, mas exercem influência sobre o sinal de corrente de todas as medidas. Por isso, após escolher um ponto de mistura da região de ótimo do sistema STHS, otimizaram-se o tempo e o potencial inicial de eletrólise. O tempo e o potencial escolhidos são válidos para a região inteira de ótimo incluindo o ponto de ótimo, pois o sinal de corrente devido ao níquel nessa região não varia de maneira significativa.

Tempo de eletrólise

As curvas de calibração feitas utilizando diferentes tempos de eletrólise são mostradas na Figura 13.

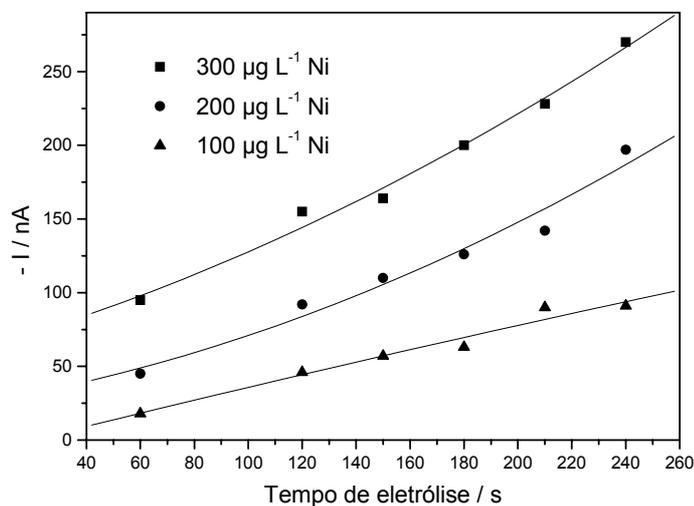


Figura 13. Efeito do tempo de eletrólise no sinal de corrente devido ao níquel no sistema STHS para três concentrações de níquel. A composição de mistura era de 83 % m/m DMF, 10 % m/m etanol e 8 % m/m água.

Observa-se na figura que o aumento do tempo de eletrólise produz um aumento do sinal de corrente devido ao Ni. Esse efeito ficou mais evidente ao se testar concentrações mais elevadas de Ni. O tempo de eletrólise escolhido foi de 120 segundos, pois este apresenta um sinal de corrente de níquel suficientemente alto para medidas do sistema STHS, sem que seja necessário aumentar o tempo de análise.

Potencial de eletrólise

Aplicando-se valores mais positivos de potencial inicial de eletrólise à cela voltamétrica, e registrando-se os valores de corrente de níquel das varreduras anódicas realizadas, observou-se a relação entre o sinal de corrente do níquel obtido e esse parâmetro. À medida que o potencial inicial aplicado é variado de -1,2 a -0,9V, há queda no sinal voltamétrico no potencial associado com o pico de níquel (ver Figura 14).

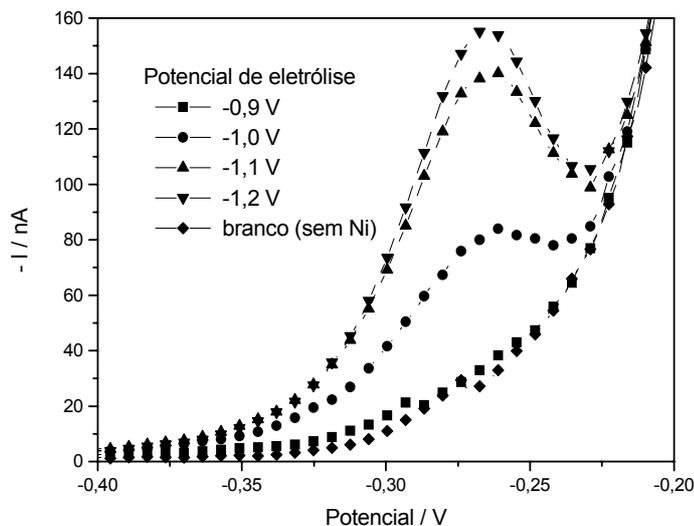


Figura 14. Picos voltamétricos devidos ao níquel em um ponto de mistura da região de ótimo do sistema STHS, aplicando diferentes potenciais iniciais (potenciais de deposição) para o método voltamétrico de varredura anódica com pulso diferencial (DPASV), com $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ íons Ni^{2+} e com um tempo de deposição de 120s. A composição de mistura era de 83 % m/m DMF, 10 % m/m etanol e 8 % m/m água.

4.4 -Estudo de interferentes para a análise de níquel no sistema de solventes

Os resultados do estudo de interferentes são mostrados na Tabela 17. Utilizou-se para o sistema STHS um ponto situado dentro da área de ótimo de mistura, composto por 83 % m/m DMF, 10 % m/m etanol e 8 % m/m água.

Em termos de concentração, o cobalto foi o único metal investigado que exerceu influência significativa sobre o pico voltamétrico de Ni, quando a proporção Ni:Co era de 1:10. Esse resultado mostra que o Co é um interferente problemático, por estar presente em várias amostras no mesmo nível que o Ni, como em solos e plantas. Ao testar concentrações mais baixas desse metal (ver Figura 15), observou-

se que a presença de Co diminui o pico de Ni, mesmo quando a proporção de Ni:Co era de 2:1. Porém, quando a proporção Ni:Co é 5:1, o cobalto não interfere mais.

Tabela 17. Efeitos interferentes dos metais investigados na determinação de níquel através do método DPASV-STHS* com $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de íons níquel na cela polarográfica.

	Potencial do pico do metal (V) em sistema STHS	Efeito do metal presente no pico de Ni ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$ Ni na cela polarográfica)**		
		1 mg L^{-1} ($50 \mu\text{L } 200 \text{ mg L}^{-1}$)	10 mg L^{-1} ($100 \mu\text{L } 1000 \text{ mg L}^{-1}$)	100 mg L^{-1} ($1 \text{ mL } 1000 \text{ mg L}^{-1}$)
<i>Fe (III)</i>	-0,40V	s.e	s.e	cobre o pico de Ni
<i>Co (II)</i>	sem pico de Co	abaixa sinal do Ni	sem sinal para o Ni	sem sinal para o Ni
<i>Mn (II)</i>	sem pico	s.e	s.e	s.e
<i>Pb (II)</i>	-0,51V	s.e	s.e	s.e
<i>V (V)</i>	-0,27V	s.e	cobre parcialmente o pico de Ni	cobre o pico de Ni
<i>Sn (II)</i>	-0,57V	s.e	s.e	cobre o pico de Ni
<i>B como borato</i>	sem pico	s.e	s.e	s.e
<i>Cd (II)</i>	-0,69V	s.e	s.e	s.e
<i>Cu (II)</i>	-0,43V	s.e	cobre o pico de Ni	cobre o pico de Ni
<i>P como fosfato</i>	sem pico	s.e	s.e	s.e
<i>S como sulfato</i>	sem pico	s.e	s.e	s.e
<i>Zn (II)</i>	-1,00V	s.e	s.e	sem sinal para o Ni
<i>Al (III)</i>	sem pico	s.e	s.e	s.e
<i>Cr (III)</i>	-0,72V e -0,95V	s.e	s.e	s.e
<i>Mo como molibdato</i>	-0,74V	s.e	s.e	cobre o pico de Ni

*efeitos de outras concentrações de Fe e Co estão descritos no texto

**potencial do pico de níquel = -0,25V

***s.e = sem efeito no pico de níquel

Os picos de outros elementos, como de Fe e Zn quando esses estão presentes em maiores quantidades nas amostras, podem ser um problema real, por sobrepor ou abaixar o pico de Ni durante a sua determinação voltamétrica. No caso do ferro, testou-se a concentração de 25 mg L^{-1} e descobriu-se que ele já cobria o pico de Ni com 250 vezes a concentração de Ni (Figura 16). O pico de cobre

também pode sobrepôr o pico de Ni quando presente em níveis acima de 10 vezes a concentração do níquel.

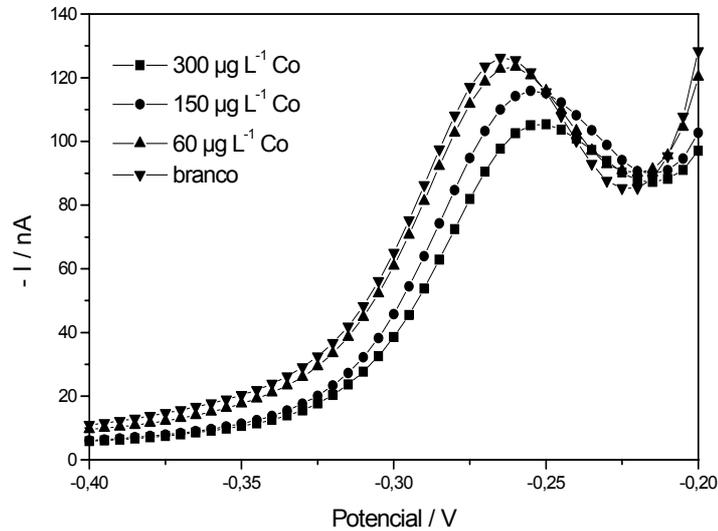


Figura 15. Efeito da concentração de cobalto no sinal voltamétrico do níquel no potencial $-0,25$ V, com $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons níquel na cela voltamétrica com o sistema STHS.

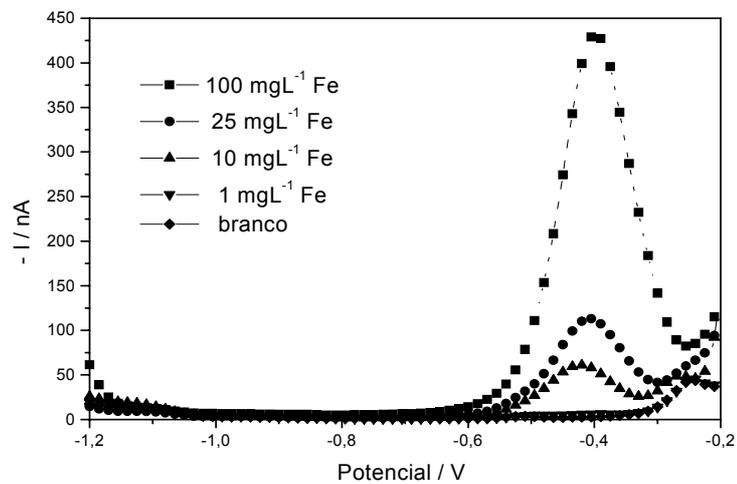


Figura 16. Efeito da concentração de ferro no sinal voltamétrico do níquel, no potencial $-0,25$ V com $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ íons níquel, no sistema STHS.

4.5 Pico voltamétrico de níquel sem adição de complexante e o efeito de solvatação da DMF

Os resultados das medidas com os dois eletrólitos de suporte, acetato de amônio e acetato de sódio, para concentrações de Ni entre $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e 1 mg L^{-1} em

solução aquosa com o método DPASV, parecem confirmar que o acetato pode formar complexo com o Ni (ver Figura 17), mas o pico de níquel observado no sistema STHS não é devido unicamente ao complexo formado com acetato, pois o sinal obtido aparentemente relativo ao complexo formado com acetato de sódio no potencial de -0,28 V era baixo (no máximo 15 nA). Não foram obtidos picos de níquel com o eletrólito de suporte acetato de amônio.

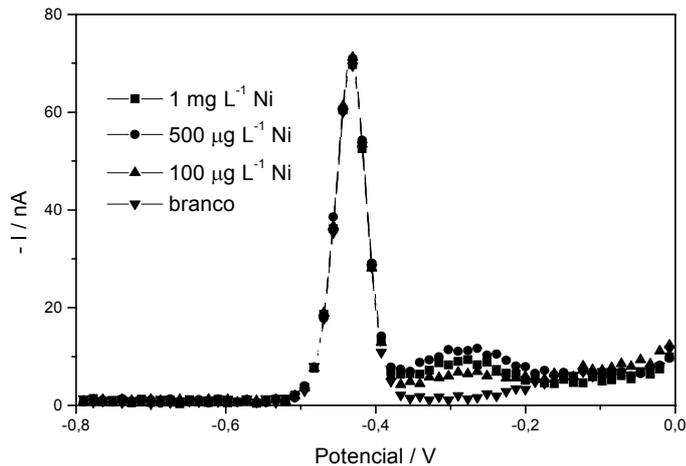


Figura 17. Voltamogramas obtidos na ausência e na presença de íons Ni^{2+} em solução aquosa contendo HCl e acetato de sódio como eletrólitos de suporte. Os picos obtidos no potencial -0,28 V são de níquel enquanto o pico no potencial -0,43 V é associado ao acetato de sódio.

Para investigar o efeito de DMF em uma mistura STHS contendo pouco DMF (Figura 18), determinou-se o níquel na mistura do ponto dois da Figura 8 (com 5% DMF, 90% etanol e 5% água) utilizando o método de voltametria de pulso diferencial. Observou-se que com $600 \mu\text{g L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ na cela voltamétrica, o seu sinal caiu para 30 nA, enquanto com $300 \mu\text{g L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ produzia um sinal em torno de 80 nA. Este resultado indica que a gota de mercúrio satura com menos íons Ni^{2+} quando há pouco DMF na mistura.

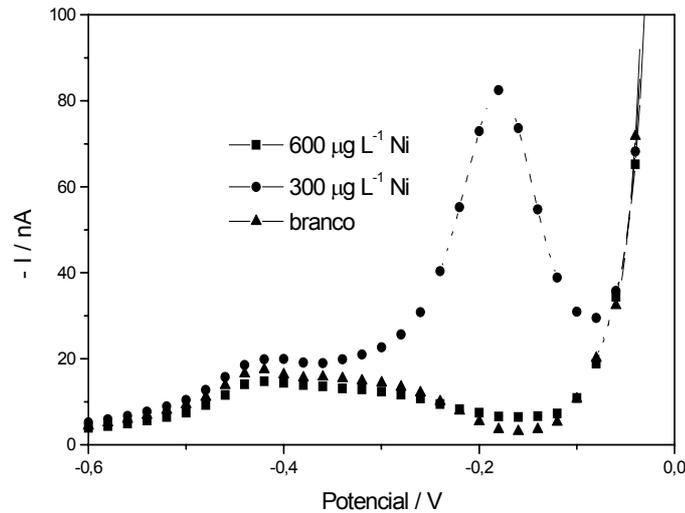


Figura 18 Picos voltamétricos devidos ao níquel (-0,18 V) em uma mistura do sistema STHS com 5% m/m DMF, 90% m/m etanol e 5% m/m água, obtidos através do método DPASV com acetato de amônio ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), HCl ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$) com $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, com $600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e na ausência de íons Ni^{2+} na cela voltamétrica.

Em contraste com a mistura do ponto dois, uma mistura do ponto de ótimo do sistema STHS, que tem cerca de 80% m/m de DMF, apresenta uma curva de calibração com linearidade até 1 mg L^{-1} , indicando que, quanto mais DMF existir na solução ternária, maior a concentração de níquel que pode ser determinada (sem perdas no sinal).

Os valores de pH nominal mostrados na Tabela 18 foram obtidos para o sistema STHS na região de ótimo da mistura para a determinação do níquel (72% m/m DMF, 20% m/m etanol e 8% m/m água), para uma mistura de composição 5% m/m DMF, 90% m/m etanol e 5% m/m água e para uma solução aquosa.

Os resultados indicam a existência de uma correlação entre a porcentagem (m/m) de DMF e o pH nominal da solução. Valores mais altos de pH são obtidos aumentando-se a porcentagem de DMF. A quantidade de eletrólito na solução também exerce uma influencia sobre o pH, porém, esta é menos significativa. O maior valor de pH nominal (8,4) foi obtido com a mistura da região de ótimo para o sistema homogêneo de solventes otimizado.

Tabela 18. Valores do pH nominal de uma mistura com 5% m/m DMF, 90% m/m etanol e 5% m/m água (o ponto dois do triângulo menor da Figura 8), da mistura otimizada do sistema STHS (72% m/m DMF, 20% m/m etanol e 8% m/m água) e de uma solução aquosa, todos com acetato de amônio ou acetato de sódio como eletrólito de suporte e com HCl (0,12 mol L⁻¹).

	pH nominal da solução			
	Com acetato de amônio		Com acetato de sódio	
	0,12 mol L ⁻¹ *	0,25 mol L ⁻¹ *	0,12 mol L ⁻¹ *	0,25 mol L ⁻¹ *
<i>Solução aquosa (sem DMF)</i>		4,5		4,5
<i>Mistura otimizada STHS (80% m/m DMF)</i>	6,6	8,4	7,0	-**
<i>Mistura do ponto 2*** (5% m/m DMF)</i>		6,7		

* concentração na cela voltamétrica

** há precipitação de acetato de sódio no sistema STHS para essa concentração

*** ver Figura 8. Composição dessa mistura: 5% m/m DMF, 90% m/m etanol e 5% m/m água

4.6 Estudo do comportamento dos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Pb²⁺, na presença de íons níquel no primeiro ponto de ótimo de mistura

Na tentativa de se realizar uma determinação simultânea de cobre e níquel com o ponto de ótimo de mistura, observou-se que o sinal de cobre é muito sensível nessas condições, mostrando-se como um interferente maior na análise de níquel em relação ao que era no primeiro estudo de interferentes (Item 4.4), pois o ponto de mistura usado em tais medidas era diferente (dentro da região de ótimo, mas com um teor maior de DMF). Decidiu-se, então, fazer um estudo no espaço experimental inteiro utilizando os pontos de mistura do estudo do níquel (ver triângulo menor da Figura 8). Mediu-se o sinal de Cu na presença de níquel em cada uma dessas misturas, para se verificar em que região do espaço experimental os dois elementos poderiam ser determinados simultaneamente. Por se tratar de um estudo específico e exploratório relativo ao cobre, ele está discutido em separado e com mais detalhes no Item 4.7.

Os metais zinco, chumbo e cádmio também apresentaram sinais melhores no sistema STHS quando há um teor menor de DMF presente.²⁵ A figura 19 mostra como se comportam o chumbo, o cádmio e o zinco na presença de níquel nas condições de ótimo para o níquel.

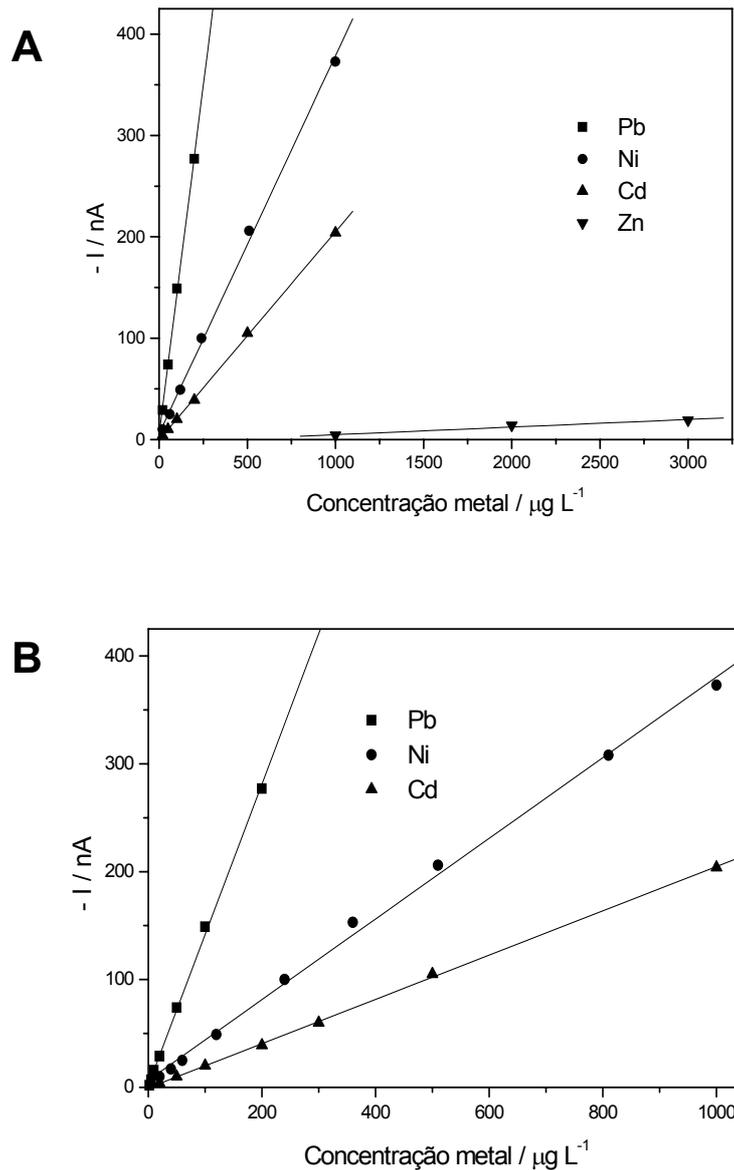


Figura 19. A) Curvas analíticas de cádmio, zinco, chumbo e níquel, obtidas através do método DPASV-STHS otimizado e, no caso de cádmio, chumbo e zinco, na presença de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ íons níquel na solução analítica. B) Curvas analíticas de cádmio, chumbo e níquel com uma escala de concentração menor para fins de comparação.

O pico do chumbo demonstrou uma sensibilidade alta e bem superior a do níquel, permitindo a determinação de níquel na presença de níveis próximos a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo. Este resultado mostra uma limitação do sistema STHS quanto à sua aplicabilidade em análises de níquel na presença de Pb. O pico do zinco não apresentou magnitude apropriada para uma análise conjunta com níquel nessas condições, porém, pela razão contrária dos demais metais, ou seja, a baixa

sensibilidade do Zn. Por outro lado, a determinação de níquel não será prejudicada pela presença de zinco.

O pico de cádmio demonstrou uma sensibilidade semelhante à do pico de níquel. Como os dois picos são bem separados também no voltamograma, não há risco de sobreposição, mesmo quando a concentração de um dos dois esteja alta numa determinação simultânea de Ni e Cd. Foram feitas curvas de calibração de Cd na presença de Ni (Figura 20). A curva analítica obtida de cádmio na presença de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ íons níquel ($I = 29,14 + 0,18 C_{\text{Cd}}$) foi linear ($r = 0,999$) na faixa de 20 a $25000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ íons cádmio.

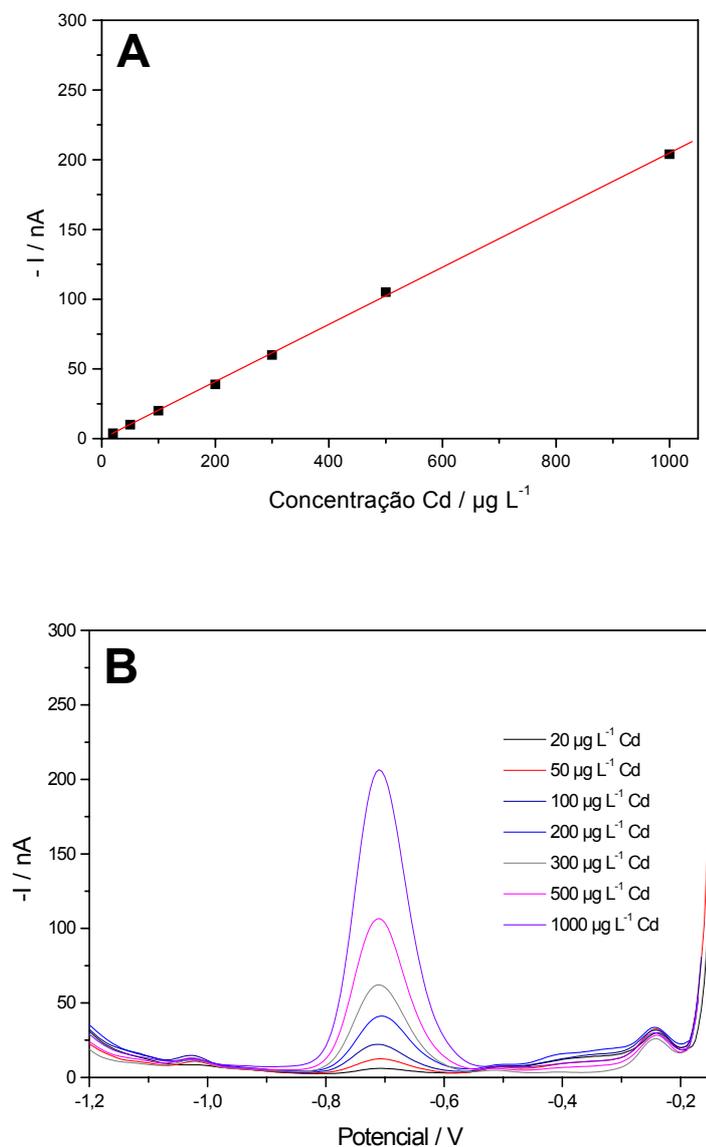


Figura 20. (A) A curva de calibração de cádmio na presença de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de íons níquel no sistema STHS (B) os voltamogramas correspondentes aos níveis de concentração de cobre escolhidos.

A curva de calibração do cádmio na presença de níquel indicou que há a possibilidade do uso dessa técnica para a análise de amostras que contêm quantidades altas desses dois metais, como rejeitos de pilhas e de baterias Ni-Cd. No Brasil, a maior parte das pilhas Ni-Cd é descartado no lixo urbano, e enviadas para um aterro ou incineradas, causando problemas ambientais, principalmente pela alta toxicidade do cádmio.⁵² Algumas empresas como a Motorola, a Nokia e a Panasonic⁵³⁻⁵⁵ já recolhem as baterias e pilhas usadas, mas enviam os rejeitos para serem reciclados fora do Brasil.⁵ No futuro, o Brasil deverá tratar esses rejeitos das pilhas Ni-Cd separadamente das outras pilhas, como é feito na Europa,^{5,56} podendo incorporar no procedimento o método DPASV-STHS, e recuperar o níquel e o cádmio para reutilizá-los em outros produtos como novas pilhas (o cádmio) e aço inoxidável (o níquel).

4.7 Estudo do pico voltamétrico de níquel na presença de cobre

Em amostras biológicas, o cobre geralmente está presente em níveis superiores aos do níquel. Com as técnicas otimizadas nesse trabalho não se encontrou nenhuma maneira simples de separar ou eliminar o cobre da amostra, o qual interfere na determinação de níquel. Foi necessário encontrar as condições de mistura que permitiriam a determinação de níquel com a menor interferência possível do cobre sobre o sinal do níquel. Para investigar o comportamento dos picos de níquel e de cobre no sistema STHS em condições de mistura diferentes, usaram-se as dez composições de mistura do simplex-centróide empregadas anteriormente nos estudos de otimização para o níquel (ver Figura 8). Mediu-se o sinal de cobre com e sem a presença de níquel, sob as condições experimentais usadas para fazer a curva de calibração do planejamento split-plot para o níquel (Item 4.2.2). Os voltamogramas das 10 respectivas misturas, incluindo três replicatas que foram feitas com a mistura do ponto central da área experimental, estão no anexo desse trabalho. Observou-se uma sobreposição de picos em quase todos os voltamogramas para as diferentes misturas, com exceção da mistura 1, onde o pico de níquel foi mais alto e o de cobre o mais baixo de todos os gráficos. Neste caso, o teor de DMF na mistura (90% m/m) foi maior do que nas outras misturas. O estudo de interferentes descrito no Item 4.4 não indicou o cobre como sendo interferente,

em contraste com o ponto de ótimo de mistura, justamente porque o ponto de mistura usado para esse estudo situa-se na região de ótimo numa posição relativamente próxima da mistura do ponto 1. Isso indica que o pico devido ao cobre diminui quando se aumenta a quantidade relativa de DMF na mistura ternária em relação à composição da mistura do ponto de ótimo para a determinação do níquel (sem sair da região de ótimo), e permite a determinação de níquel na presença de cobre.

Além dessa informação, os voltamogramas do anexo mostraram como a posição dos dois picos é dependente do pH nominal da solução e da composição da mistura. Por exemplo, quando havia maior teor relativo de água na mistura ternária, o pico de cobre mudou para valores mais positivos de potencial. O pico de cobre aumentou muito com a presença de mais água como mostra a figura do anexo correspondente à mistura 3 (90% m/m água).

Concluindo, duas maneiras de minimizar o efeito de sobreposição dos picos de certos metais como cobre para a determinação de níquel seriam ter uma presença mínima do metal interferente na amostra e ter uma quantidade relativamente alta de DMF na mistura ternária.

4.7.1 A conseqüente alteração do ponto de ótimo de mistura.

O estudo da presença de cobre nas diversas misturas mostrou a necessidade de se considerar o efeito de outros metais presentes na solução analítica na escolha do ponto de ótimo de mistura. Embora o ponto de ótimo de mistura escolhido tenha sido o melhor em relação ao pico de níquel, ele não representa uma boa condição para a determinação de níquel na presença de outros metais como Pb e Cu, que apresentam um aumento grande de sensibilidade com um aumento no teor de água. Para que os efeitos interferentes desses elementos sejam minimizados, seria aconselhável usar um teor máximo de DMF na mistura. No entanto, não seria prudente ignorar o planejamento split-plot e a área de ótimo, pois há outros fatores envolvidos como a instabilidade e a definição reduzida do pico de níquel com teores iguais ou maiores que 80% m/m. Além disso, ao se manter dentro da região de ótimo, pode-se mudar as condições de mistura sem afetar muito o sinal de corrente do níquel. Isso porque o espaço experimental dos quatro quadrantes do split-plot é dividido em regiões de isoresposta, onde o sinal varia no máximo 10%. Na figura 21,

essas regiões são mescladas para visualizar melhor a tendência do sinal devido ao níquel. Por isso, resolveu-se escolher um outro ponto de mistura para o níquel que pudesse diminuir o efeito dos interferentes. Sem sair da região de ótimo de mistura, e procurando uma região relativamente distante dos limites dele, aumentou-se a quantidade relativa de DMF. A nova mistura foi composta de 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água.

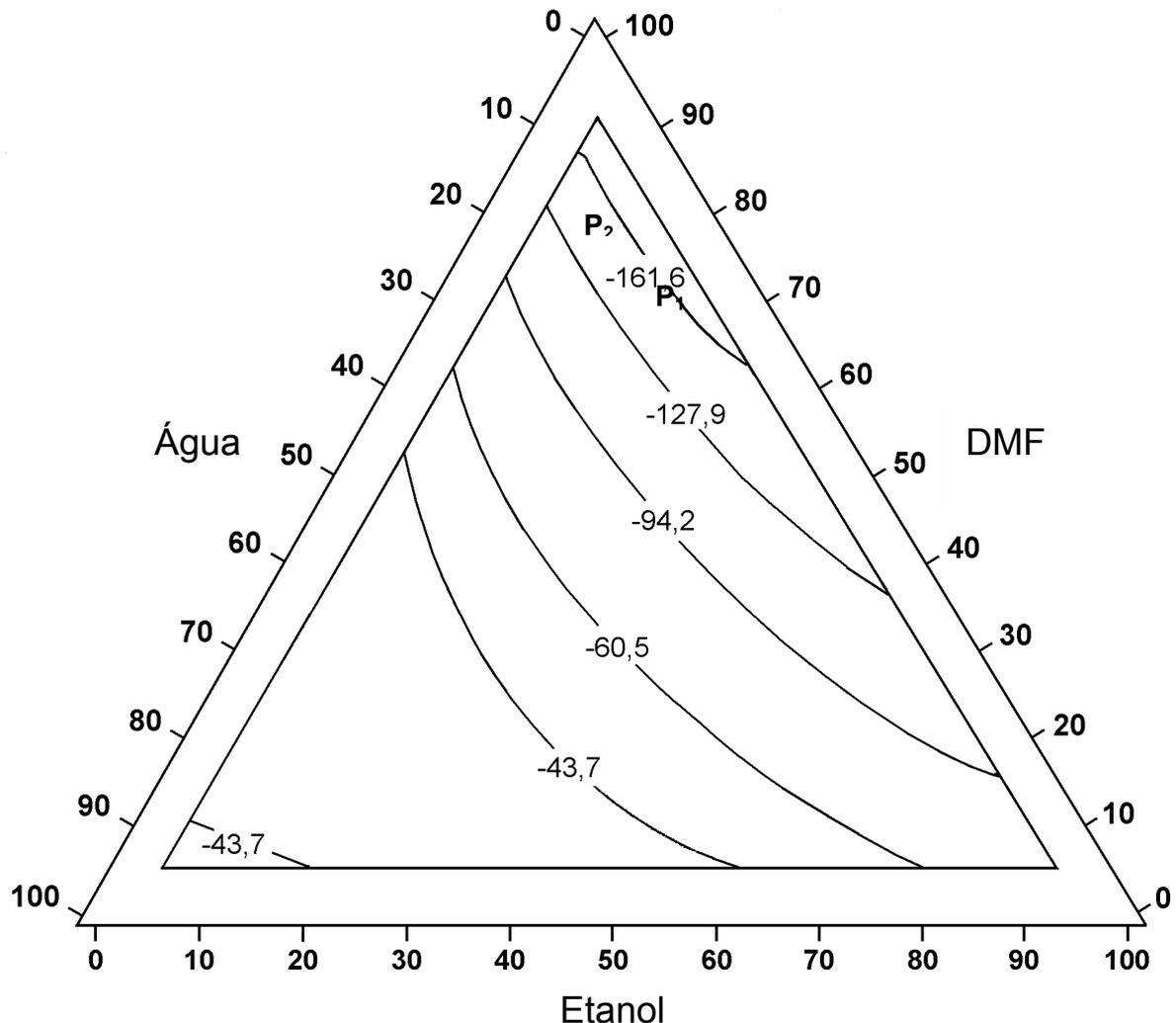


Figura 21. Deslocamento do ponto de ótimo de mistura sem sair da região de ótimo, através do relativo aumento relativo de DMF na mistura ternária. O primeiro ponto de ótimo de mistura e a nova composição são representados por P_1 e P_2 , respectivamente.

Fez-se então uma nova curva de calibração de cobre na presença de níquel nesse novo ponto de mistura (Figura 22), e observou-se que, em relação ao ponto original de mistura da região de ótimo para o níquel, o pico de cobre obtido com a

nova mistura da região de ótimo com mais DMF (80% m/m), era menor e não afetava tanto o pico de níquel.

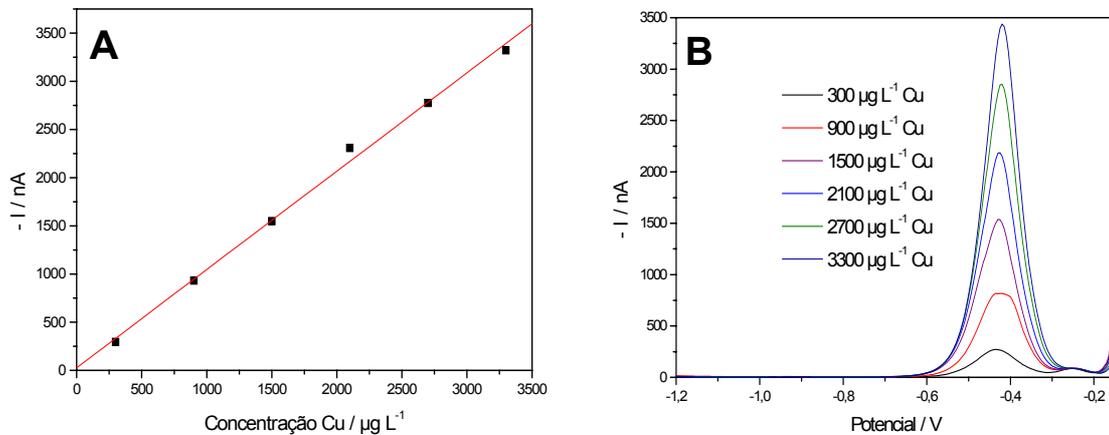


Figura 22. (A) Curva de calibração de cobre na presença de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ íons níquel, no sistema STHS otimizado com 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água; (B) voltamogramas correspondentes a cada concentração de cobre.

Concluindo que esse ponto foi melhor que o original em relação ao cobre, fez-se uma nova curva de calibração com essa mistura para o níquel (Figura 23).

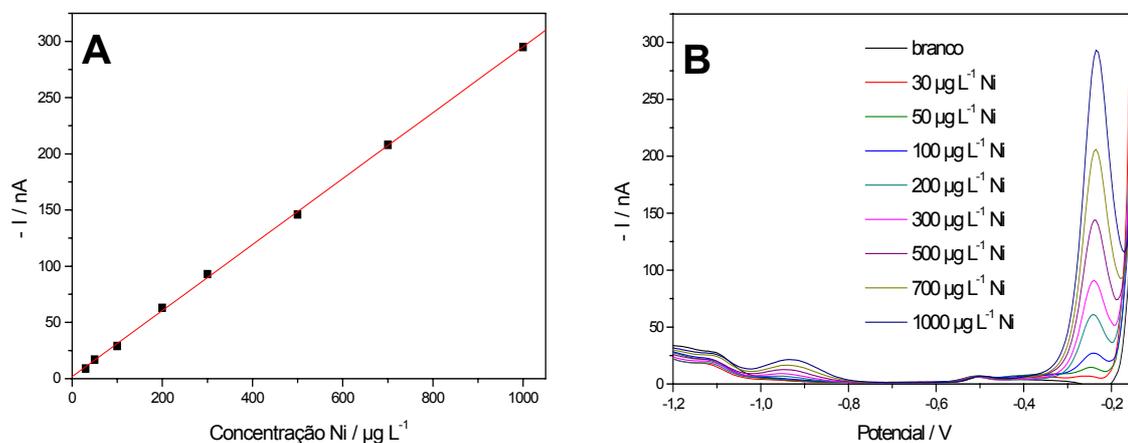


Figura 23. (A) Curva de calibração para o níquel no sistema STHS otimizada com 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água; (B) voltamogramas correspondentes a cada concentração de níquel estudada.

Essa curva analítica, definida pela equação $I = 1,82 + 0,29 C_{\text{Ni}}$, foi linear na faixa de 30 a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} ($r=0,999$). O limite de detecção obtido, de $4 \mu\text{g L}^{-1}$, foi o mesmo que da curva anterior para o níquel (Figura 12). A semelhança das duas curvas era esperada considerando que os dois pontos de mistura vieram da

mesma região de isoresposta definida pelo planejamento split-plot. A seguir, construiu-se mais duas curvas de calibração para testar a reprodutibilidade das medidas. As três foram sobrepostas num gráfico só (ver Figura 24).

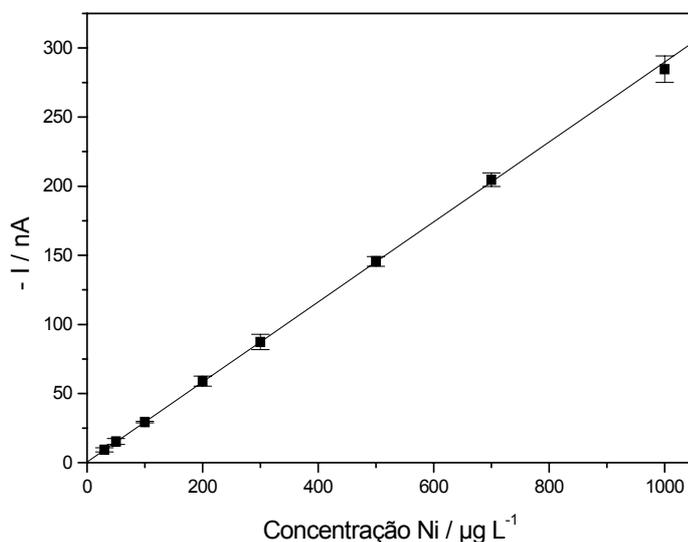


Figura 24. Curva de calibração para o Ni no sistema STHS otimizado, obtida através do método DPASV, e o desvio entre as medidas para cada ponto da curva.

O valor médio de desvio padrão relativo (DPR) entre as três curvas foi de 9%.

A variação entre os valores de corrente devido ao níquel da Figura 22, mostrada na Figura 25, não foi significativa, indicando que o pico de níquel não é sensível às mudanças na concentração de cobre no sistema STHS.

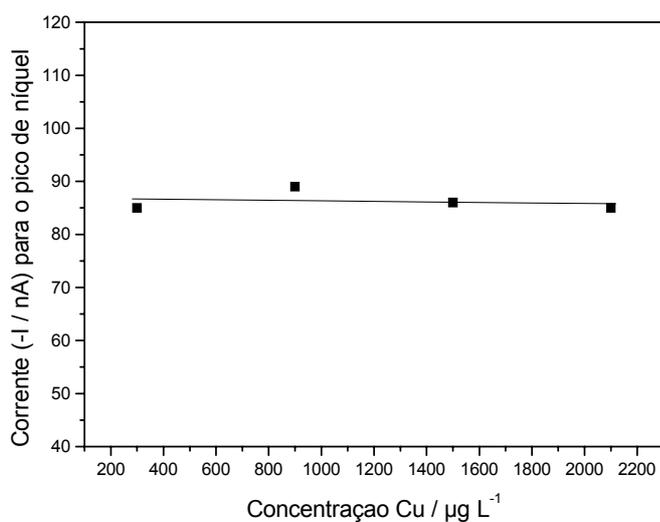


Figura 25. Sinal de corrente voltamétrica devido aos íons níquel ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) na solução ternária STHS contendo quantidades crescentes de íons cobre.

Podem ser feitas determinações simultâneas de níquel e cobre nesse ponto de mistura, pois a relação entre a concentração de níquel e cobre pode chegar até 1:7 sem que haja sobreposição entre os respectivos picos (ver Figura 26).

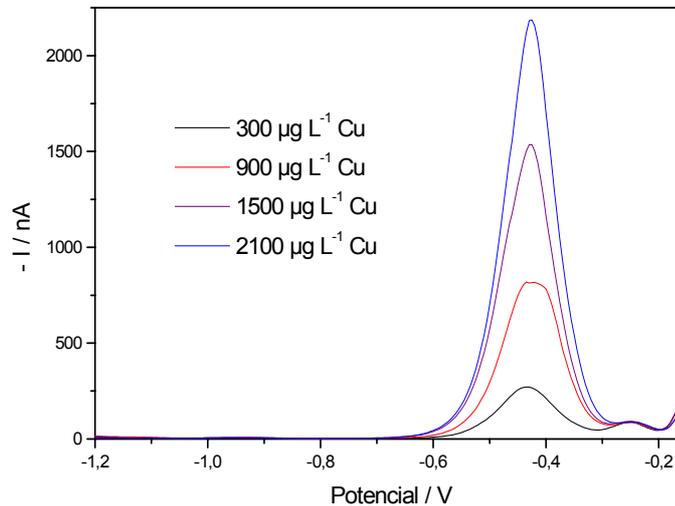


Figura 26. Voltamogramas correspondentes a cada concentração de cobre da curva de calibração de cobre na presença de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ íons níquel, no sistema STHS otimizado com 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água.

Como os picos de outros metais como chumbo e zinco também foram menores nesse novo ponto de mistura, e o sinal relativo ao níquel em relação àquele obtido com a mistura do planejamento split-plot continuou o mesmo, é mais favorável o uso desse ponto do que o original para a análise de níquel na presença de outros metais. É importante ressaltar que este novo ponto permanece dentro da região de ótimo no espaço experimental.

4.8 Observações a respeito do comportamento do sinal de níquel em torno da região de ótimo de mistura.

O pico voltamétrico relativo ao níquel apresenta uma isoresposta dentro da região de ótimo, com uma variação de no máximo 10 % dentro da área inteira, com medidas feitas no mesmo dia. Apesar disso, há uma diferença de comportamento do sinal que varia de acordo com a composição da mistura e é determinado pela posição do ponto de mistura dentro dessa área. Foram feitas então curvas analíticas de vários pontos de mistura espalhados dentro e ao redor da região de ótimo do

espaço experimental e sob as condições experimentais otimizadas, para se verificar a altura do pico de níquel nestas condições e a faixa linear da curva de calibração do níquel. As composições das respectivas misturas estão listadas na Tabela 19, e as suas respectivas curvas de calibração estão mostradas na Figura 27.

Tabela 19. Composições das misturas dentro e próximas à área de ótimo do planejamento split-plot, utilizadas para o estudo do comportamento do sinal relativo ao níquel.

Mistura	DMF (% m/m)	Etanol (% m/m)	Água (% m/m)
1	81	12	7
2	72	20	8
3	80	10	10
4	63	26	11

O ponto de mistura 1, situado acima da área de ótimo do split-plot, foi incluído para fins de comparação entre o comportamento do sinal resultante desta mistura e o das misturas situadas dentro da área de ótimo.

As misturas 3 e 4 correspondem a pontos posicionados dentro da área de ótimo do espaço experimental do planejamento split-plot como mostra a Figura 28.

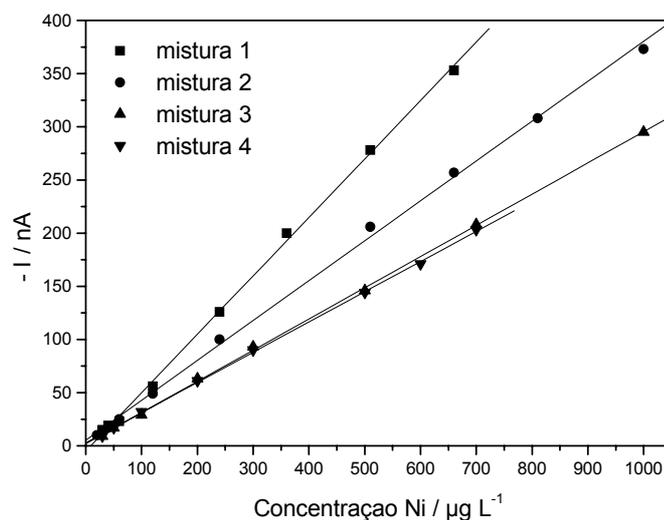


Figura 27. Curvas de calibração para o níquel utilizando composições de mistura distintas, próximas e dentro da região de ótimo, conforme a Tabela 19.

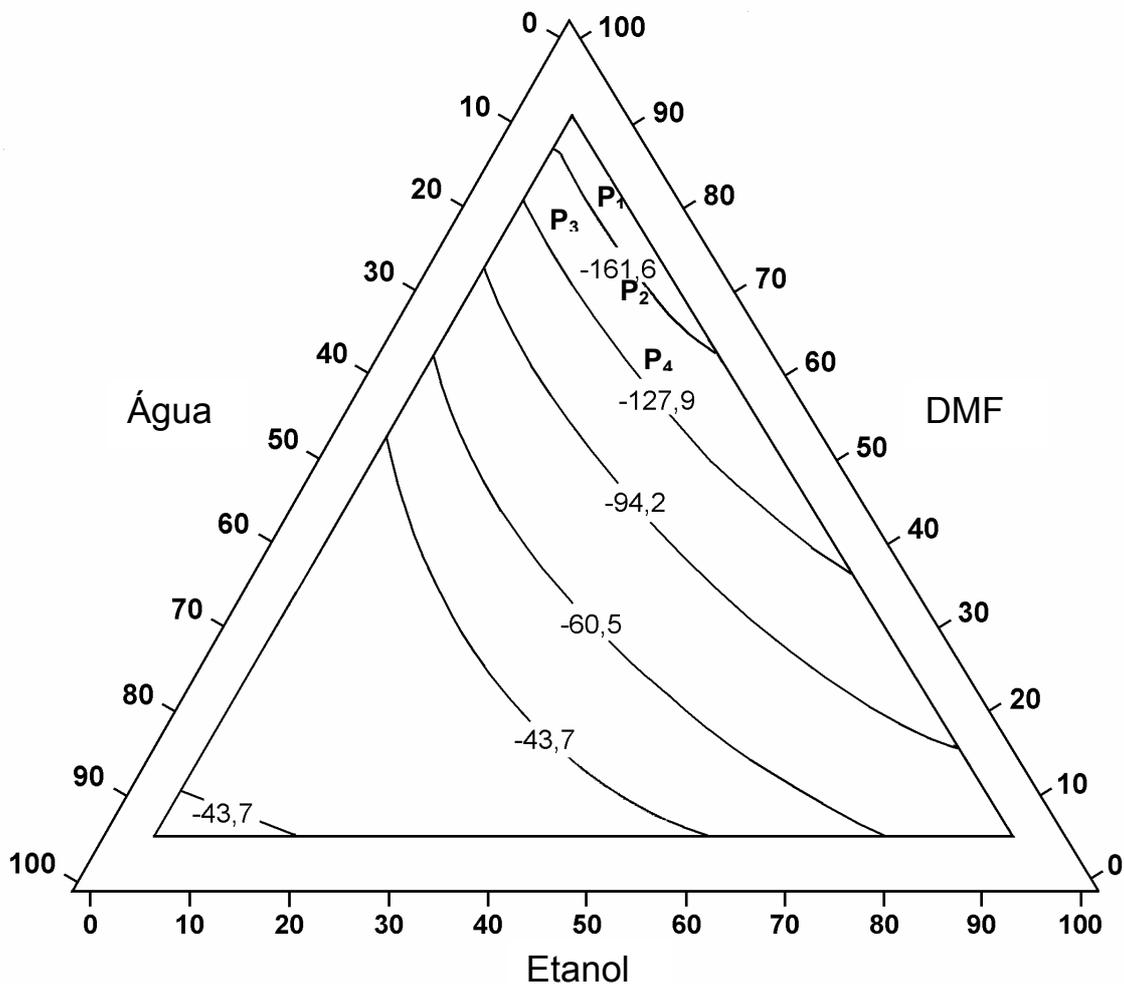


Figura 28. Espaço experimental do quadrante 4 do planejamento split-plot com os 4 pontos de mistura ao redor da área de ótimo. As composições de mistura, P_1 , P_2 , P_3 , e P_4 , estão descritas na Tabela 19.

A faixa linear da curva de calibração para o níquel na mistura 4 é menor que a da mistura 3, apesar de tais pontos estarem situados na mesma região do espaço experimental e apresentarem a mesma inclinação. Como a mistura 4 possui uma porcentagem menor de DMF, supõe-se que isso faz com que a superfície da gota de mercúrio sature com uma concentração menor de íons níquel e que a capacidade da mistura de solvatar os íons níquel seja inferior.

Quando há uma quantidade relativamente alta de DMF (~80% m/m), como na mistura 1, o sinal de níquel chega logo a um patamar mais elevado de corrente,

em torno de 350 nA (quando a concentração de níquel chega a 1 mg L⁻¹). O mesmo ocorre com a mistura 2, porém, apresentando uma inclinação diferente na curva de calibração. Esse patamar pode ser o resultado da saturação da gota de mercúrio de íons de níquel. As diferenças entre as inclinações podem ser explicadas considerando que a primeira mistura situa-se acima da área de ótimo, onde há maior porcentagem de DMF nas misturas, o que causa um aumento na altura do pico relativo ao níquel (ver Tabela 19), mas ao mesmo tempo, o sinal de corrente pode cair para zero durante a medida.

Como mostra a Figura 29, os valores de corrente observados para os íons Ni²⁺, correspondentes às concentrações máximas das curvas de calibração, situam-se em valores de potencial entre -0,22 e -0,25 V.

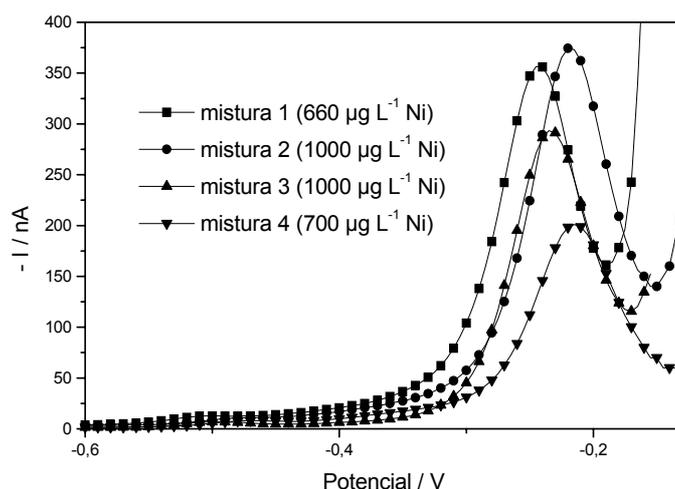


Figura 29. Voltamogramas apresentando os sinais de corrente correspondentes às concentrações máximas das curvas de calibração para o níquel, com valores de potencial entre -0,22 e -0,25 V.

4.9 Determinação de níquel em amostras de resíduos industriais

As cinco amostras de resíduos industriais utilizados neste trabalho são provenientes do processo galvanoplástico e apresentaram teor alto de níquel. O método STHS-DPASV pode ser aplicado em amostras quando a quantidade de

níquel for relativamente alta e os teores de cobre e cobalto forem relativamente baixos. Nesses casos, mesmo que os limites de detecção e quantificação sejam mais altos que em outros métodos analíticos, pode-se obter resultados interessantes. Quando o nível de níquel na amostra é superior ao dos interferentes, uma simples diluição da solução contendo a amostra é suficiente para eliminar ou diminuir a interferência. Em amostras de resíduos industriais, como os de galvanoplastia por exemplo, faz-se necessário um pré-tratamento da amostra para eliminar os íons cianeto, por sua toxicidade em meios ácidos. Em seguida, as amostras foram digeridas e o níquel determinado por STHS-DPASV e por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), para comparação.

4.9.1 A análise das amostras

O pré-tratamento envolvendo a retirada de cianeto das amostras líquidas foi eficiente e o teste para verificação de cianeto foi negativo em todas as amostras. Para se determinar a quantidade de íons níquel presente nas amostras de resíduos industriais, fez-se uma curva analítica com uma solução do sistema de solventes otimizado STHS (80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água), adicionando alíquotas de íons níquel para a cela voltamétrica e fazendo leituras através do método DPASV após cada adição. A curva obtida, definida pela equação $I = 3,59 + 0,24 C_{Ni}$ (ver Figura 30), apresentou uma boa correlação entre a concentração de níquel em solução e o sinal de corrente obtido com DPASV ($r = 0,999$).

As Figuras 31 a 35 mostram os voltamogramas resultantes das determinações de níquel nas cinco amostras de resíduos analisadas usando o sistema ternário de solventes. Observa-se que, com a exceção da Figura 32 e 35, escolheu-se uma faixa de valores de corrente que pudesse indicar com clareza o pico de níquel (-0,25 V), o qual foi menos sensível que o de cobre (- 0,43 V) nesse sistema. Mesmo quando as condições de mistura não são ideais para a determinação de cobre (o pico do cobre é mais sensível em misturas com baixa porcentagem de DMF, como mostram os voltamogramas do estudo do cobre do Item 4.7), o pico relativo ao cobre continua mais sensível que o do níquel. Nas

amostras 2 e 5, onde o níquel está presente em excesso, o pico de cobre passou a ser insignificante. A amostra 3, por conter muito mais íons de cobre em relação à quantidade de íons níquel, apresentou dificuldades nas medidas por DPASV, pela sobreposição do pico voltamétrico de níquel pelo pico de cobre em duas das três replicatas (o pico de níquel só apareceu na terceira replicata devido à flutuação do pico de cobre entre as replicatas).

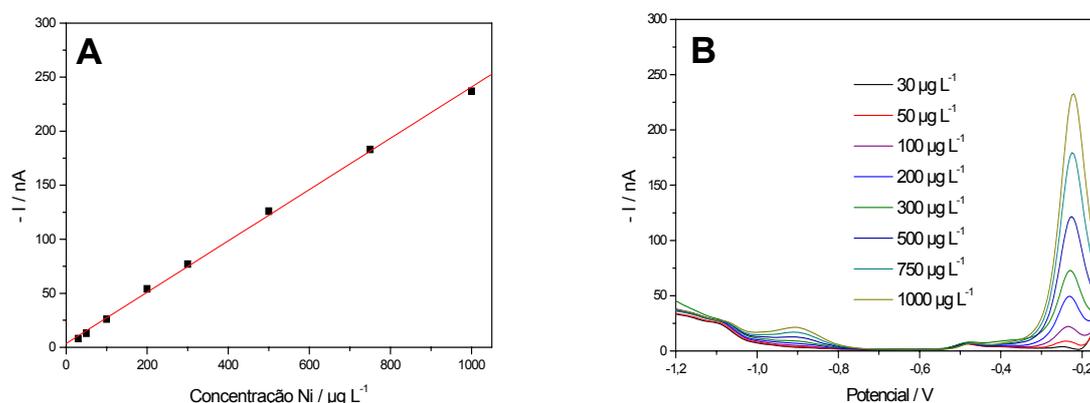


Figura 30. Curva analítica para o níquel no sistema STHS, utilizada para a determinação de níquel nas amostras de resíduos industriais.

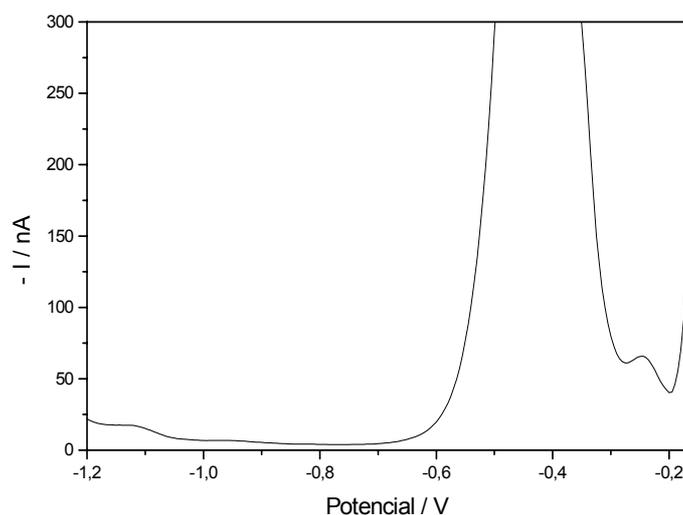


Figura 31. Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 1 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de uma quantidade maior de íons Cu^{2+} (-0,43 V).

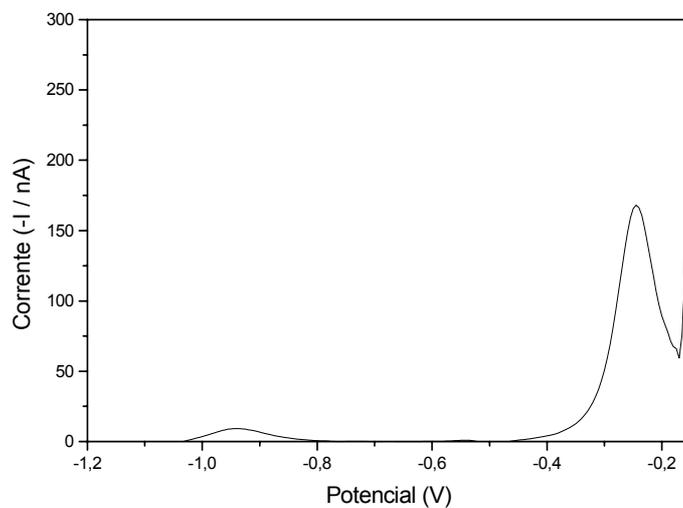


Figura 32. Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 2 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) e a ausência de íons Cu^{2+} (-0,43 V).

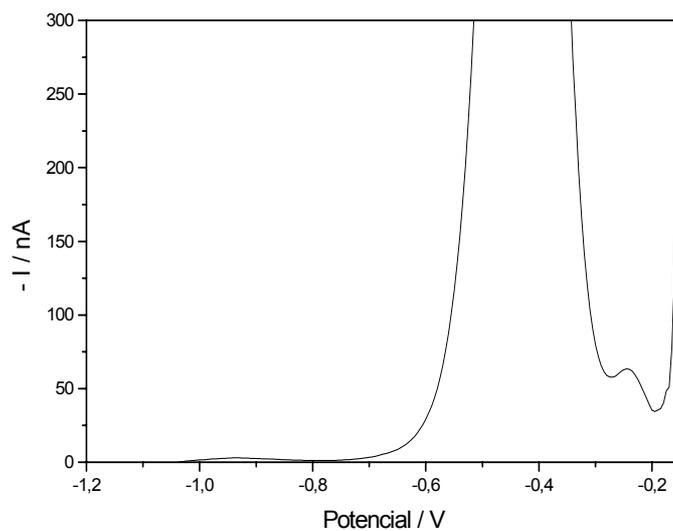


Figura 33. Voltamograma obtido para uma das replicatas da amostra 3 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de íons Cu^{2+} (-0,43 V).

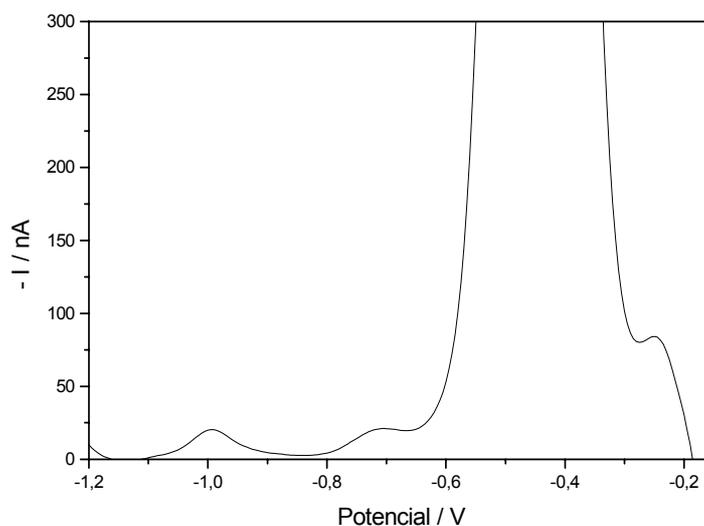


Figura 34. Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 4 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na presença de íons Cu^{2+} (-0,43 V).

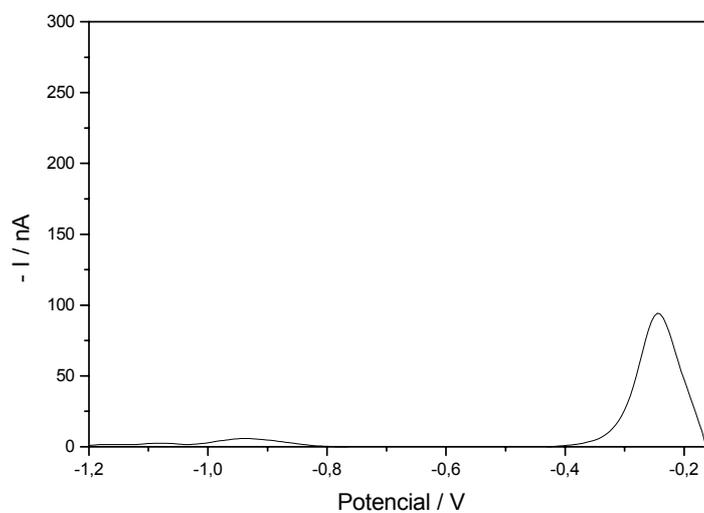


Figura 35. Voltamograma obtido para a média das replicatas da amostra 5 (sistema STHS) mostrando o pico do níquel (-0,25 V) obtido na ausência de íons Cu^{2+} (-0,43 V).

Os valores de corrente devido ao níquel das Figuras 31 a 35 foram comparados com os da curva analítica e a concentração de níquel na solução ternária foi calculada. Esse valor foi, então, ajustado para levar em consideração as diferentes diluições feitas com cada amostra durante o seu pré-tratamento e do

próprio uso do sistema STHS, através da equação 21 (da parte Experimental). Os valores calculados para a concentração de níquel e cobre na amostra estão na Tabela 20, assim como os resultados obtidos com a técnica FAAS. Os resultados dos métodos DPASV e FAAS mostram que as amostras, em geral, contêm quantidades significativas de níquel e de cobre.

Tabela 20. Valores de concentração de níquel e cobre, em mg L^{-1} , nas amostras de efluentes industriais e os suas respectivas estimativas dos desvios, obtidos através dos métodos DPASV-STHS e espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).

<i>Amostra</i>	$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^*$	
	DPASV-STHS**	FAAS**
1	31,3 ± 4,0	38,7 ± 1,3
2	5988 ± 362	6408 ± 113
3	19,3 ± 0,1	16,0 ± 0,2
4	50,4 ± 5,7	32,9 ± 1,1
5	2159 ± 41	2436 ± 122

<i>Amostra</i>	$C_{\text{Cu(II)}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^*$	
	DPASV-STHS**	FAAS**
1	112,4 ± 11,5	137,3 ± 10,4
2	n.d.***	6,3 ± 0,1
3	97,4 ± 5,0	115,0 ± 5,4
4	407,5 ± 33,3	372,5 ± 18,3
5	n.d.***	12,5 ± 0,1

* Valor médio das determinações

** Os cálculos foram efetuados como descrito no Item 3.10.3

*** Não detectado devido à diluição da amostra para a determinação do níquel

A faixa linear da curva analítica para o níquel (ver Figura 23) indica que o método DPASV-STHS é adequado para amostras com níveis mais elevados de níquel ($\geq 1 \text{ mg L}^{-1}$). Os resultados da análise de amostras de efluentes industriais (ver Tabela 20) mostram que o cobre pode ser determinado simultaneamente com o níquel por DPASV-STHS. A precisão deste método permite que ele seja usado para “screening” de amostras.

Uma fonte de desvio, já discutida mas que deve ser levado em conta, é a variabilidade entre medidas no método DPASV-STHS que ocorre, provavelmente, devido ao teor alto de DMF na mistura ternária. O nível alto de cobre na amostras interfere na determinação de níquel por DPASV-STHS, como visto na medida da amostra 3 e no Item 4.7. Essa interferência de cobre precisa ser estudada em mais detalhe para se buscar uma solução para este problema analítico.

5. Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi o de obter as melhores condições experimentais para a determinação de níquel na mistura DMF-etanol-água por DPASV, através de otimização do método DPASV-STHS pelo planejamento estatístico split-plot, e aplicar este método para a determinação de níquel em amostras reais.

As condições experimentais foram otimizadas de modo a obter um pico voltamétrico alto e bem definido para o níquel, partindo dos resultados do planejamento split-plot. O planejamento indicou, através da equação do modelo e pelos valores de corrente devido ao níquel obtidos, que é necessário usar um teor alto de DMF (48% ou mais) na mistura ternária. A relação, em termos de quantidades relativas, entre DMF e água foi um fator importante. Os outros componentes da mistura ternária, água e etanol, tiveram efeitos menos marcantes. Das quatro condições das variáveis de processo, o melhor resultado para o níquel foi obtido ao usar HCl 0,12 mol L⁻¹ e acetato de amônio 0,25 mol L⁻¹ no sistema STHS.

Ao testar o efeito da presença de outros íons metálicos no sinal de corrente devido ao níquel no sistema STHS otimizado, observou-se que o cobalto abaixava o pico de níquel, mesmo quando a razão Co:Ni era 1:2. Ferro e zinco interferem em concentrações 1000 vezes maior que a do níquel, níveis que ocorrem em certas amostras biológicas. O cobre também é problemático quando presente em níveis acima de 7 vezes o nível de níquel. Para esses íons metálicos é necessário encontrar um pré-tratamento para eliminá-los ou reduzir os seus níveis.

Ao investigar a possibilidade de determinação simultânea de níquel com metais de interesse analítico (Cd, Pb, Cu e Zn), o melhor resultado foi obtido com o cádmio, pois a sensibilidade dos picos voltamétricos associados aos dois é similar e os dois apresentaram picos bem definidos e separados um do outro (ver Figura 20). O pico voltamétrico devido ao zinco, por ser pouco sensível, não interferiu na determinação de níquel. A sensibilidade dos picos devido ao chumbo e cobre em relação ao do níquel levou ao aumento do teor de DMF na mistura. O

novo ponto de ótimo, com 80% m/m DMF, 10% m/m etanol e 10% m/m água, resultou em uma curva analítica linear entre 30 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os íons níquel, com uma correlação boa ($r = 0,999$), com um LD de 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e um LQ de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. O intervalo amplo e conveniente da faixa linear da curva de calibração é vantajoso na análise de amostras com níveis de níquel acima de 1 mg L^{-1} . A mistura otimizada também é fácil de ser preparada, não só pelos volumes dos componentes da mistura, mas também pelo volume da amostra (1 mL). Ao se comparar as curvas analíticas de quatro misturas de dentro e ao redor da área de ótimo de mistura, observou-se que havia uma faixa linear mais estreita quando o teor de DMF era menor no sistema STHS, indicando uma saturação acelerada da gota de mercúrio com menos DMF. O patamar de sinal em nA manteve-se igual para todos, mas a inclinação da curva analítica aumentava à medida que havia mais DMF na solução ternária, dando sinais mais elevados de corrente para cada concentração de níquel testada.

O método desenvolvido e otimizado neste trabalho permitiu a determinação direta e simultânea de níquel e cobre por DPASV em amostras de resíduos industriais. Ele é menos sensível do que o da voltametria adsortiva (AdSV) que emprega a dimetilglioxima (DMG) como complexante, mas o método DPASV-STHS pode ser sugerido como rotina de análise de amostras cujas concentrações de níquel sejam mais altas, como as de águas residuais e rejeitos de processos industriais, como o processamento de baterias Ni-Cd⁶ e de minérios,¹¹⁻¹³ por exemplo.

Os estudos exploratórios sobre a função de DMF na obtenção de picos voltamétricos significativos de níquel mostraram que quanto maior o teor de DMF na solução, maior a concentração de níquel que pode ser determinada. Este resultado sugere que o pico de níquel não seja devido apenas à presença de acetato e HCl, usados como eletrólito de suporte.

Referências Bibliográficas

- 1- Battery University. Disponível em: <http://www.batteryuniversity.com>. Acesso em 04 junho 2006.
- 2- EPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nickel.html>. Acesso em 04 junho 2006.
- 3- Environmental, Chemistry and Hazardous Materials News, Information & Resources. Disponível em: <http://www.environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Ni.html>. Acesso em 04 junho 2006.
- 4- ENIA. European Nickel Industry Association. Disponível em: <http://www.enia.org>. Acesso em 04 junho 2004.
- 5- Bernardes, A.M.; Espinosa, D.C.R e Tenório, J.A.S. Recycling of Batteries: a Review of Current Processes and Technologies. *Journal of Power Sources* 2004, **130(1-2)**: 291.
- 6- Pietrelli, L.; Bellomo, B.; Fontana, D. e Montereali, M. Characterization and Leaching of NiCd and NiMH Spent Batteries for the Recovery of Metals. *Waste Management* 2005, **25**: 221.
- 7- EPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm#table> >. Acesso em: 04 junho 2006.
- 8- Ostapczuk, P.; Valenta, P.; Rutzel, H. e Nurnberg, H.W. Application of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry to the Determination of Heavy Metals in Environmental Samples. *The Science of the Total Environment* 1987, **60**: 1.
- 9- Emons, H.; Hagen, St.; Schmidt, Th. e Werner, G. Voltammetric Behaviour of Nickel in the Presence of Cobalt and Zinc Ions and Surfactants. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 1990, **584**: 194.
- 10- Opydo, J. Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry for Estimation of the Forest Area Pollution with Nickel and Cobalt. *Mikrochimica Acta* 2001, **137**: 157.
- 11- Estévez Alvarez, J.R.; Montero, A.A.; Jiménez, N.H.; Muñiz, U.O.; Padilla, A.R.; Molina, R.J. e Quicute de Vera, S. Nuclear and Related Analytical Methods Applied to the Determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in a Red Ferralitic Soil and Sorghum Samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2001, **247(3)**: 479.
- 12- Antunes, P.A.; Breviglieri, S.T. e Chierice, G.O. Determinação Simultânea de Cobalto e Níquel. *Química Nova* 1998, **21(3)**: 289.

- 13- Ghoneim, M.M.; Hassanein, A.M.; Hammam, E. e Beltagi, A.M. Simultaneous Determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in Water Samples by Differential Pulse Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 2000, **367**: 378.
- 14- Valenzuela, J. "Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas", Páginas e Letras – Editora e Gráfica, São Paulo 1999, p. 35.
- 15- Reyes-Salas, E.O.; Dosal-Gómez, M.A.; Barceló-Quintal, M.H. e Manzanilla-Cano, J.A. Simultaneous Determination of Nickel, Cobalt, Antimony, and Arsenic in an Aqueous Sample by Differential Pulse Polarography. *Analytical Letters* 2002, **35(1)**: 123.
- 16- Tamraker, P.K. e Pitre, K.S. Electroanalysis of Titanium and Other Metals in Bauxite Ore. *Reviews in Analytical Chemistry* 2003, **22(2)**: 245.
- 17- Farghaly, O.A. Direct and Simultaneous Voltammetric Analysis of Heavy Metals in Tap Water Samples at Assiut City: an Approach to Improve the Analysis Time for Nickel and Cobalt Determination at Mercury Film Electrode. *Microchemical Journal* 2003, **75**: 119.
- 18- Sanllorente, S.; Ortíz, M.C. e Arcos, M.J. Optimization of Digestion Procedure for the Determination of Nickel in Wine by Differential-Pulse Absorptive Stripping Voltammetry. *Analyst* 1998, **123**: 513.
- 19- Brett, C.M.A. e Brett, A.M.O. "Electrochemistry: Principles, Methods and Applications", Oxford University Press, Oxford, 1994. 2nd ed., p.319.
- 20- Aleixo, L. M. "Voltametria: conceitos e técnicas". 2003 Disponível em: http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/vcet_14/vcet_14.htm. Acesso em 04 junho 2006.
- 21- Skoog, D.A.; West, D.M. e Holler, F.J. "Fundamentals of Analytical Chemistry" Sounders College Publishing, New York, 1996. 7thed.
- 22- Bard, A. "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Co, Ni, e P, Vol. 3, Marcel Dekker, New York, 1975.
- 23- Brown, G. e Al-Urfali, R. Polarography in N,N'-Dimethylformamide. I. Alkali Metal Ions, Alkaline Earth Metal Ions and Certain Transition Metal Ions. *Journal of the American Chemical Society* 1958, **80**: 2113.
- 24- Lagowski, J. "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents" Vol. 2: Acidic and Basic Solvents, Academic Press, New York, 1976.
- 25- Vieira, R.K. "A Determinação Voltmétrica Multisequencial de Pb, Cd, Zn e Cu em Amostras Complexas Usando Um Sistema Ternário Homogêneo de Solventes" Tese de Doutorado, Unicamp, 2004

- 26- Reichardt, C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", VCH, New York, 1988. 2nd ed.
- 27- Marcus, Y. "Ion Solvation", Wiley, Bristol, 1985, p. 246.
- 28- Flora, C.J. e Nieboer, E. Determination of Nickel by Differential Pulse Polarography at a Dropping Mercury Electrode. *Analytical Chemistry* 1980, **52**: 1013.
- 29- Mayén-Mondragón, R.; Baeza, A. e Ibanez, J.G. Simultaneous Determination of Nickel and Cadmium by Differential Pulse Polarography. *Analytical Sciences* 2002, **18**: 191.
- 30- Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S. e Bruns, R.E. "Planejamento e Otimização de Experimentos", Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- 31- Kowalski, S.M.; Cornell, J.A. e Vining, G.G. Split-plot Designs and Estimation Methods for Mixture Experiments With Process Variables. *Technometrics* 2002, **44(1)**: 72.
- 32- de Andrade, J. C.; Almeida, A.M.; Coscione, A.R. e Aleixo, L.M. Determination of Molybdenum in Steel by Adsorptive Stripping Voltammetry in a Homogeneous Ternary Solvent System. *Analyst* 2001, **126(6)**: 892.
- 33- de Andrade, J.C.; Cuelbas, C.J. e Eiras, S. de P. Spectrophotometric Determination of Mo(VI) in Steel Using a Homogeneous Ternary Solvent System After Single-phase Extraction. *Talanta* 1998, **47**: 719.
- 34- Reis, C.R.; de Andrade, J. C. e Bruns, R. E. Estudo Comparativo da Seletividade de um Método Cinético-catalítico: A Determinação de Cr(VI) Pela Oxidação da o-dianisidina Pelo Peróxido de Hidrogênio. *Química Nova* 1999, **22**: 189.
- 35- Navarrete-Bolanos, J.C.; Jimenez-Islas, H.; Botello-Alvarez, E. e Rico-Martinez, R. Mixed Culture Optimization of Marigold Flower via Experimental Design and Response Surface Methodology. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 2003, **51(8)**: 2206.
- 36- Venier-Julienne, M.C.; Proust, J. E.; Phan-Tan-Luu, R. e Benoit, J.P. The influence of lipid nanocapsule composition on their size distribution. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2003, **18(1)**: 55.
- 37- Mura, P; Gratteri, P. e Facci, M.T. Compatibility Studies of Multicomponent Tablet Formulations – DSC and Experimental Mixture Design. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry* 2002, **68(2)**: 541.
- 38- Ho, H.O.; Tsai, T.; Liu, C.M. e Shen, M.T. Influence of Cosolvents and In Situ Forming Hydroxiapatites on the Mechanical Characteristics of Collagen Films. *Journal of Biomedical Materials Research* 2002, **62(1)**: 22.
- 39- Amis, E.S. e Hinton, J.F. "Solvent Effects on Chemical Phenomena" Vol. 1, Academic Press, New York, 1973.

- 40- Cornell, J.A. "Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixtures Data", Wiley, New York, 1990. 2nd ed.
- 41- Wooding, W.M., The Split-plot Design. *Journal of Quality Technology* 1973, **5(1)**: 16.
- 42- Analytical Methods Committee, Recommendations for the Definition, Estimation and Use of Detection Limit. *Analyst* 1987, **112(2)**: 199.
- 43- EPA. Environmental Protection Agency. Method 3005A: Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy e Method 3010A: Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm>. Acesso em: 04 junho 2006.
- 44- Pihlar, H.; Valenta, P. e Nurnberg, H.W. New High-Performance Analytical Procedure for the Voltammetric Determination of Nickel in Routine Analysis of Waters, Biological Materials and Food. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie* 1981, **307**: 337.
- 45- NMFRC. National Metal Finishing Resource Center. Disponível em: <<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec623.htm>>. Acesso em: 04 junho 2006.
- 46- EPA. Environmental Protection Agency. Method 9010C: Total and Amenable Cyanide: Distillation e Method 9013: Cyanide Extraction Procedure for Solids and Oils. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/9_series.htm>. Acesso em: 04 junho 2006.
- 47- Vogel, A.I. "Química Analítica Qualitativa", Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981. 5^a ed. p.344.
- 48- Gerhartz, W. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" VCH, New York, 1986-1996. 5^a ed.
- 49- Baccan, N., de Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S. "Química Analítica Quantitativa Elementar", Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2001. 3^a ed.
- 50- Bortoloti, J. A. "Optimização de Processos Contendo Variáveis de Mistura pelo Método "Split-plot"" Tese de Doutorado, Unicamp, 2006.
- 51- Cornell, J.A. Analyzing Data from Mixture Experiments Containing Process Variables: A Split-plot Approach. *Journal of Quality Technology* 1988, **20(1)**: 2.
- 52- Afonso, J.C.; Barandas, A.P.M.G.; da Silva, G.A.P. e da Fonseca, S.G. Processamento da Pasta Eletrolítica de Pilhas Usadas. *Química Nova* 2003, **26(4)**: 573.
- 53- Motorola. Disponível em: <http://www.motorola.com/br> Acesso em: 04 junho 2006.
- 54- Nokia. Disponível em: <http://www.nokia.com.br> Acesso em: 04 junho 2006.

55- Panasonic. Disponível em: <<http://www.panasonic.com.br>> Acesso em: 04 junho 2006.

56- David, J. Nickel-cadmium Battery Recycling Evolution in Europe. *Journal of Power Sources* 1995, **57**: 71.

Anexo

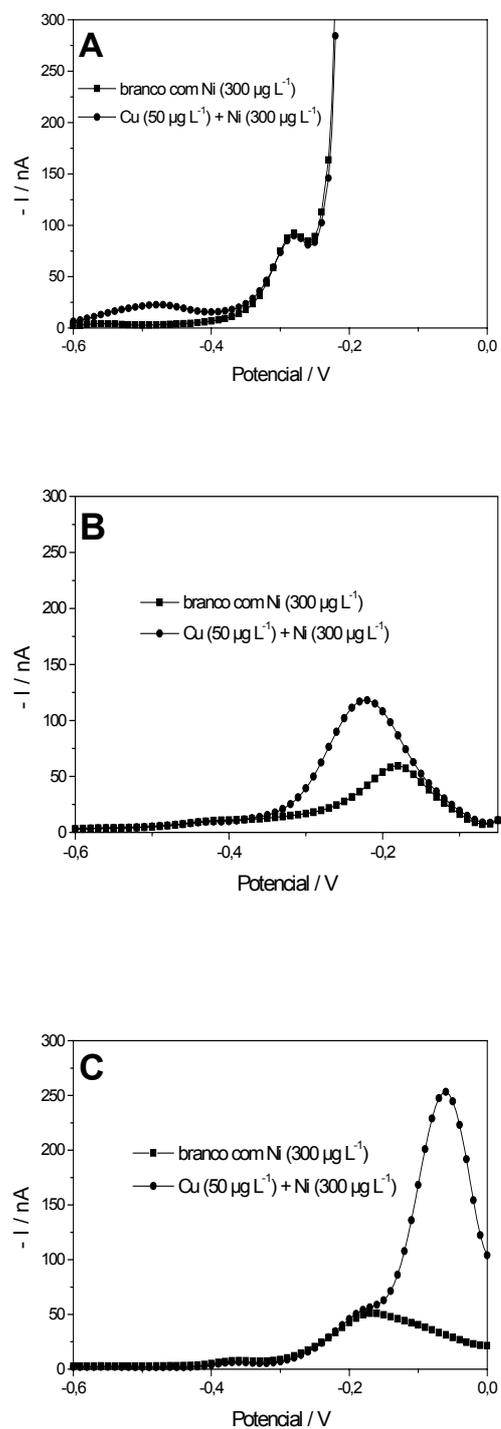


Figura 1. O pico de cobre com os pontos de mistura 1 a 3 (A a C), na presença de $300 \mu g L^{-1}$ íons Ni^{2+} .

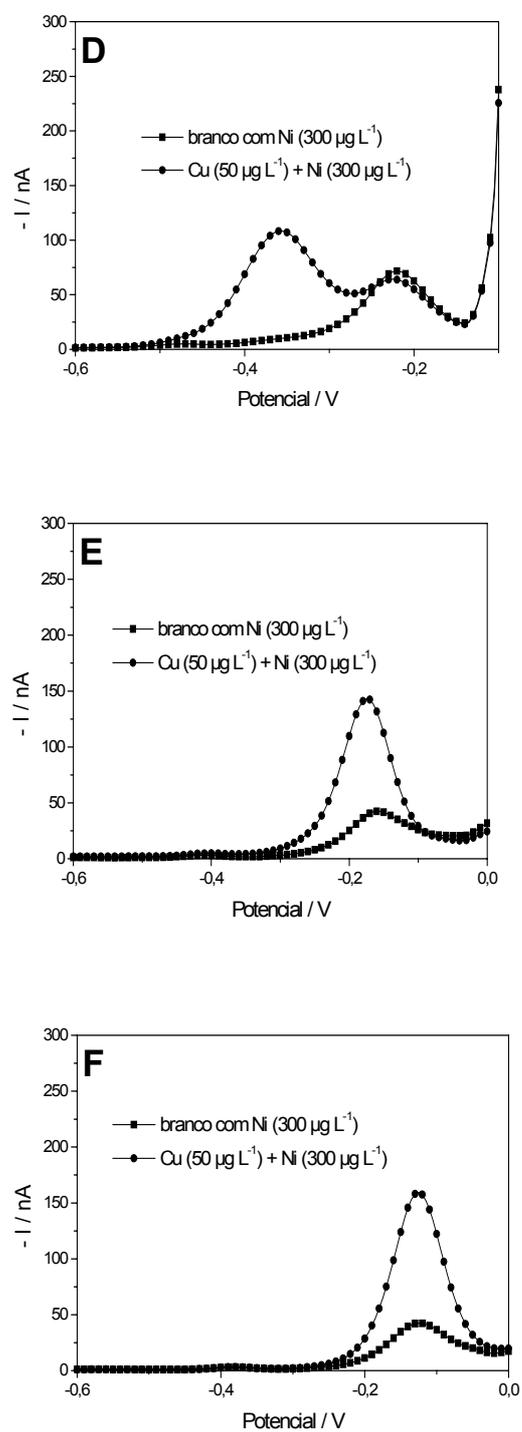


Figura 2. O pico de cobre com os pontos de mistura 3 a 6 (D a F), na presença de $300\mu\text{g L}^{-1}$ íons Ni^{2+} .

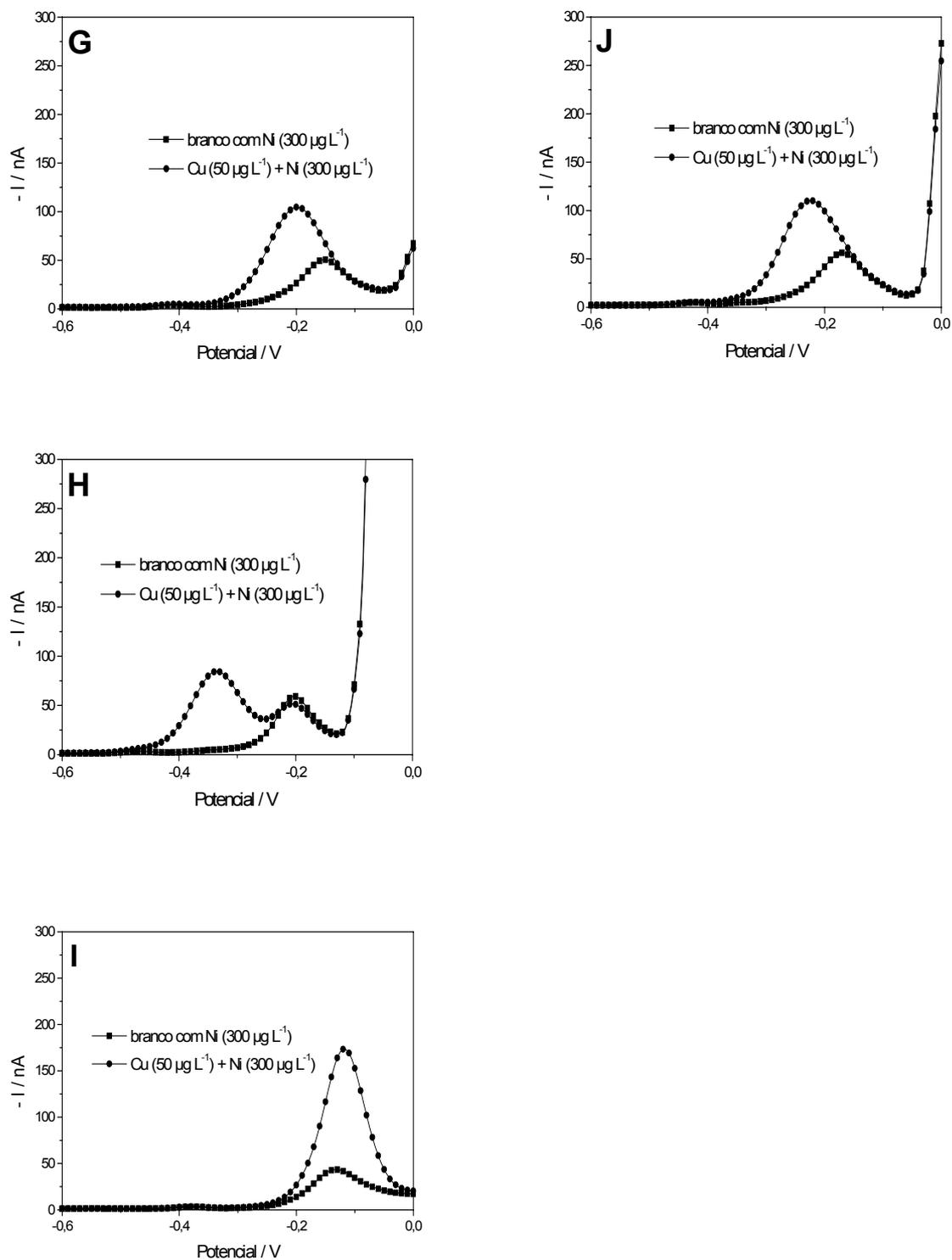


Figura 3. O pico de cobre com os pontos de mistura 7 a 10 (G a J), na presença de 300 µg L⁻¹ fons Ni²⁺.

