

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

Um estudo das interações entre as variáveis de misturas e processos para a técnica de extração por fase única utilizando planejamento “split-plot”

Cláudio José Cuelbas

Tese apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

**Campinas – SP
2005**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

C894e Cuelbas, Cláudio José
Um estudo das interações entre as variáveis de misturas e processos para a técnica de extração por fase única utilizando planejamento “split-plot” / Cláudio José Cuelbas. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: João Carlos de Andrade.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Quimiometria. 2. Metais. 3. Otimização.
4. *Modelamento. I. Andrade, João Carlos de.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

“...a cada passo um desafio, a cada desafio uma única certeza: o quanto ainda falta evoluir...”

Dedico este trabalho aos meus pais Eliza e Júlio, aos meus irmãos Marilea, Marcos, Jorge, Cláudia e João. À Simone e aos nossos verdadeiros e únicos tesouros Ana Beatriz e Luiza Helena.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade, pela orientação, profissionalismo, amizade, confiança e paciência ao longo destes anos de convivência, a quem devo boa parte de minha formação, muito mais que este Trabalho.

À Dra. Mônica Ferreira de Abreu, pela imensurável colaboração durante as realizações das determinações dos metais.

À Dra. Aline Renee Corsione pelas colaborações e ajuda durante os cálculos estatísticos.

Aos Amigos do Grupo de Espectrofotometria, Audrey, Gyda, Janaína, Kennedy e Therezinha, pela paciência e amizade.

Aos funcionários da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, em especial aos amigos do Setor de Laboratório de Campinas, Adriana, Carlos, Cláudia, Consuelo, Denize, Eliandro, Eliete, Fátima, Francisco, Lívia, Lúcia, Otacílio e Sandra.

Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp, que sempre se colocaram a disposição na resolução dos problemas e dificuldades que surgiram.

Ao CNPq pela bolsa de estudos de doutorado, durante meu primeiro ano de pós-graduação.

Curriculum vitae

Cláudio José Cuelbas, casado, químico, natural de Lavínia SP aos 19 de Agosto de 1970, RG 18025117, CPF 137679638-41, CRQ-IV 04230303.

Experiência Profissional

- CETESB, Campinas – SP. Abril/1998 - até o presente. Químico. Projeto de cooperação internacional Brasil/Japão em incineração de resíduos sólidos industriais (JICA) de abril/1998 a setembro/1999. Controle de Qualidade Laboratorial no Laboratório da Bacia da Baixada Santista de outubro/1999 a junho/2000. Otimização e aperfeiçoamento de metodologias analíticas. Desenvolvimento e execução de análises de parâmetros físicos e químicos em amostras de interesse ambiental.
- CEETEPS - ETE “Trajano Camargo”, Limeira – SP. Fevereiro/2002 - até o presente. Professor. Disciplinas no curso de formação de Técnico em Química e Pós-Médio em Tratamento de Superfícies.
- Universidade Estadual de CampinasCampinas, Campinas - SP. Maio/1996-Março/1998. Programa de Doutorado – Instituto de Química. Métodos Físicos de Análise.
- Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas – SP. Novembro/1994 – Abril/1996. Assistente Técnico. Encarregado do laboratório de análise de solos e plantas da Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.
- Universidade Estadual de CampinasCampinas, Campinas - SP. Maio/1991-Março/1992. Projeto de iniciação científica para desenvolvimento do projeto: “Estudo comparativo entre métodos de otimização”.
- Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. Novembro/1990-Fevereiro/1991. Projeto de síntese do medicamento *fenfluramina*.

Formação

- 1992–1994 Universidade Estadual de Campinas Campinas – SP. Mestre em Química Analítica.
- 1988–1991 Universidade Estadual de Campinas Campinas – SP. Bacharel em Química com atribuições em química tecnológica.

Publicações em Revista

- Masserschmidt, I.; **Cuelbas, C. J.**; Poppi, R. J.; de Andrade, J. C.; de Abreu, C. A. and Davanzo, C. U.. “Determination of organic matter in soils by FTIR/diffuse reflectance and multivariate calibration”. J. Chemometrics. 1999,13:265-273.
- Eiras, S. P.; **Cuelbas, C. J** and de Andrade, J. C.. “Spectrophotometric determination of Mo(VI) in steel using a homogeneous ternary solvent system after single-phase extraction”. Talanta. 1998,47:719-727.
- Eiras, S. P.; **Cuelbas, C. J** e de Andrade, J. C.. "Um estudo comparativo sobre a eficiência de estratégias quimiométricas de otimização". Química Nova. 1994,17:216-219.

Outras Publicações

- Workshop: Qualidade das Águas dos Mananciais das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – Histórico e Conclusões – Aplicação da Portaria 1469/00” CBH-PCJ, 2002. Revisão Técnica e Comissão Editorial.

Resumo

Estudou-se a técnica de extração por fase única com auxílio de métodos estatísticos multivariados e as influências das variáveis de processo e de mistura na porcentagem de extração foram determinadas.

O planejamento split-plot, que se distingue pela sua restrição à aleatorização completa das variáveis foi empregado para estudar a técnica de extração por fase única. A aleatorização completa é prejudicada quando um grupo escolhido de variáveis é mantido constante em um determinado nível enquanto um outro grupo varia. As condições são invertidas quando o segundo grupo de variáveis, desta vez, é mantido constante enquanto o primeiro é estudado. O grupo que se mantém constante a cada conjunto de experimentos é considerado como main-plot e o outro sub-plot.

A técnica de extração por fase única empregada nesta tese foi o sistema de solvente ternário composto de água, etanol e metil-isobutil-cetona (MIC), com uso de tenoiltrifluoroacetona (TTA) como agente complexante para a extração de ferro e cobre. O grupo de variáveis main-plot consiste da concentração de TTA e a presença de ácido ou base, com os valores correspondendo a: 0,01 ou 0,001 mol kg⁻¹ em TTA e 0,05 mol kg⁻¹ em HNO₃ ou 0,04 mol kg⁻¹ em NH₄OH. Onze diferentes composições de água, etanol ou MIC formaram o grupo de variáveis sub-plot.

Os experimentos foram executados em ordem aleatória. Cada conjunto sub-plot, em cada condição main-plot, também escolhida aleatoriamente, foi diariamente estudado nas diferentes composições. Então, onze extrações foram executadas diariamente, uma com cada composição de mistura, e uma segunda replicata dos experimentos de cada sub-plot foram executadas em outro dia, quando os experimentos sub-plot foram repetidos.

As onze composições de mistura continham de 5 a 37,5% m/m em água, de 42,5% a 65% m/m em etanol e de 20 a 52,5% m/m em MIC.

Após as extrações, as fases orgânica e aquosa foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para determinar a quantidade de ferro e cobre. A metodologia proposta por Cornell para o planejamento split-plot foi aplicada aos resultados de extração de ferro e cobre e os efeitos das variáveis main e sub-plot

foram significativas, bem como os efeitos de interação entre as variáveis main e sub-plot, demonstrando a importância do planejamento utilizado.

Os resultados das extrações de cobre são descritos pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu(II)}(\%) = & + 26,91 X_{\text{etanol}} + 113,61 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} - 46,61 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}} + 121,4 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 7,06) \quad (\pm 35,77) \quad (\pm 13,04) \quad (\pm 22,67) \\
 & + 132,7 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{ácido/base}} + 92,02 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} + 145,61 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 35,07) \quad (\pm 23,33) \quad (\pm 35,77) \\
 & - 55,29 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} + 82,63 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 13,04) \quad (\pm 34,90) \\
 & + 136,05 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} - 87,14 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 22,66) \quad (\pm 35,47)
 \end{aligned}$$

Os resultados das extrações de ferro, por sua vez, são descritos pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 \text{Fe(III)}(\%) = & + 174,47 X_{\text{água}} + 56,31 X_{\text{etanol}} - 313,7 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} - 140,9 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 39,65) \quad (\pm 21,51) \quad (\pm 71,93) \quad (\pm 39,70) \\
 & + 310,4 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}} + 137,5 X_{\text{água}}Z_{\text{ácido/base}} - 616,9 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 112,4) \quad (\pm 40,59) \quad (\pm 73,27) \\
 & - 188,4 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} + 307,0 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 39,69) \quad (\pm 112,3)
 \end{aligned}$$

Os resultados demonstram que existem regiões distintas de composição de fases para a extração máxima de ferro e cobre. Este aspecto poderia não ter sido observado se o planejamento split-plot não fosse utilizado.

O planejamento split-plot foi uma boa técnica para se analisar variáveis de processo e de mistura simultaneamente. A técnica de extração por fase única foi estudada com um número de experimentos suficientes a sua descrição na região experimental estudada, mostrando a adequação das técnicas de planejamento multivariado.

Abstract

The single phase extraction technique has been studied by of way the multivariate approach, where the influence of the process and the mixture variables on the extraction percent was determined.

The split-plot design, employed to study this technique, is distinguished by its lack of complete randomization of the variables. Randomness is lost when one the groups of variables chosen is held constant at a determined level while the other group varies. Conditions are then reversed as the second group of variables is held constant while the first group is being studied. The constant group is considered as main-plot variables and the other group as sub-plot variables.

The single phase technique used in this thesis was a ternary solvent system composed of water, ethanol and methylisobutylketone (MIBK), used together with thenoiltrifluoroacetone (TTA) as a complexing agent for the extraction of iron and copper. The group of main-plot variables consists of the concentration of TTA and the presence of acid or base, with the following values corresponding to each: 0,01 or 0.001 mol kg⁻¹ of the TTA and 0.05 mol kg⁻¹ of HNO₃ or 0.04 mol kg⁻¹ of NH₄OH. Eleven different compositions of water, ethanol and MIBK make up the sub-plot group of variables.

The experiments were carried out in random order within each sub plot, and each main plot, also chosen at random, was set daily at a different level. Thus eleven extractions were carried out daily, one with each mixture composition, and a second replicate of the experiments of each sub-plot was carried out on another day, when the sub-plot experiments were repeated.

The eleven mixture compositions contained between 5 and 37.5% w/w water, from 42.5% to 65% w/w ethanol and from 20 to 52.5% w/w MIBK.

After the extractions, the organic and aqueous phases were analyzed by flame atomic absorption spectrometry to determine the amount of iron and copper. The methodology of Cornell for the split-plot design was applied to the results from extraction of Fe(III) and Cu(II) and the effects from the main and sub-plot variables were significant, as was the effect of the interaction between the main and sub-plot variables, demonstrating the importance of the design used.

The results of the copper(II) extractions are described by the following equation:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu(II)}(\%) = & + 26,91 X_{\text{ethanol}} + 113,61 X_{\text{ethanol}}X_{\text{MBIK}} - 46,61 X_{\text{water}}Z_{\text{TTA}} + 121,4 X_{\text{water}}X_{\text{MBIK}}Z_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 7,06) \quad (\pm 35,77) \quad (\pm 13,04) \quad (\pm 22,67) \\
 & + 132,7 X_{\text{water}}X_{\text{ethanol}}Z_{\text{acid/base}} + 92,02 X_{\text{water}}X_{\text{MBIK}}Z_{\text{acid/base}} + 145,61 X_{\text{ethanol}}X_{\text{MBIK}}Z_{\text{acid/base}} \\
 & (\pm 35,07) \quad (\pm 23,33) \quad (\pm 35,77) \\
 & - 55,29 X_{\text{water}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{acid/base}} + 82,63 X_{\text{water}}X_{\text{ethanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{acid/base}} \\
 & (\pm 13,04) \quad (\pm 34,90) \\
 & + 136,05 X_{\text{water}}X_{\text{MBIK}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{acid/base}} - 87,14 X_{\text{ethanol}}X_{\text{MBIK}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{acid/base}} \\
 & (\pm 22,66) \quad (\pm 35,47)
 \end{aligned}$$

The results of the iron(III) extractions are described by the equation:

$$\begin{aligned}
 \text{Fe(III)}(\%) = & + 174,47 X_{\text{water}} + 56,31 X_{\text{ethanol}} - 313,7 X_{\text{water}}X_{\text{MBIK}} - 140,9 X_{\text{water}}Z_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 39,65) \quad (\pm 21,51) \quad (\pm 71,93) \quad (\pm 39,70) \\
 & + 310,4 X_{\text{water}}X_{\text{ethanol}}Z_{\text{TTA}} + 137,5 X_{\text{water}}Z_{\text{acid/base}} - 616,9 X_{\text{water}}X_{\text{MBIK}}Z_{\text{acid/base}} \\
 & (\pm 112,4) \quad (\pm 40,59) \quad (\pm 73,27) \\
 & - 188,4 X_{\text{water}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{acid/base}} + 307,0 X_{\text{water}}X_{\text{ethanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{acid/base}} \\
 & (\pm 39,69) \quad (\pm 112,3)
 \end{aligned}$$

By way of results, distinct regions for maximum iron and copper extraction were obtained. This aspect may not have been observed if the split-plot design had not been used.

The split-plot design is a good technique for analyzing mixture and process variables simultaneously. The single phase extraction technique was studied with enough experiments numbers at the interesting region showing the adequacy of the multivariate design technique.

Índice

Título	Página
Lista de Tabelas	xxv
Lista de Figuras	xxxv
Introdução	1
Extração líquido-líquido convencional de íons metálicos	1
Extração por fase única	5
Conceitos de estatística	10
Planejamento experimental	13
O planejamento split-plot	19
O estudo das variáveis de mistura e processo no sistema de extração por fase única	24
Parte Experimental	31
Obtenção do diagrama de fases e definição da região de estudo	31
Comportamento do pH na região escolhida para estudo	34
Escolha das condições de experimentação	34
Os tratamentos dos dados	36
Resultados e Discussão	39
Estudo preliminar do sistema empregado	39
Verificação do comportamento do pH nas composições empregadas	42
Seleção dos níveis das variáveis de processo	43
Sistemática de obtenção e interpretação das equações envolvidas	45
Equações do modelamento em misturas para a extração do cobre nos diversos níveis das variáveis de processo	64
Equações do modelamento em misturas para a extração do ferro nos diversos níveis das variáveis de processo	64
Curvas de calibração em condições de processo e composição de misturas selecionadas	70
Conclusões	78
Bibliografia	79
Anexo 1: Resultados das análises de variância dos modelos split-plot.	83

Anexo 2: Resultados das extrações por fase única de ferro e cobre	85
Anexo 3: Valores calculados e tabelados de F, para os modelos de misturas nas extrações de cobre e ferro.	93
Anexo 4: Gráficos dos resíduos e da probabilidade acumulada para o planejamento split-plot.	95

Lista de Tabelas	Página
Tabela 1: Representação dos experimentos em um planejamento com dois fatores, A e B e um número definido de replicatas n.	18
Tabela 2: Número de graus de liberdade para cada efeito obtido de um planejamento com dois fatores A e B e um número definido de replicatas n	19
Tabela 3: Exemplo de planejamento split-plot. Resultados de três métodos de preparação de produto, em batelada. Seguindo-se de processamento por quatro temperaturas	20
Tabela 4: Derivação da média quadrática esperada para o planejamento split-plot	22
Tabela 5: Análise de variância para o tratamento main-plot correspondendo às variáveis de processo e o tratamento sub-plot às variáveis de misturas.	29
Tabela 6: Composições das misturas para os pontos escolhidos para o delineamento experimental em misturas (delineamento sub-plot) do planejamento split-plot em estudo.	41
Tabela 7: Porcentagem dos componentes do sistema ternário em estudo de interesse. Valores de pH encontrados, variando-se quantidades de ácido e base.	42
Tabela 8: Concentrações dos fatores estudados, chamados no planejamento split-plot de variáveis de processo e representando o delineamento main-plot.	44
Tabela 9: Análise de variância para o modelo simplificado do planejamento split-plot (Cornell, 1988).	48

Tabela 10: Combinação entre as médias das variáveis de processo (main-plot), média das composições de misturas ou sub-plot, diferenças entre as médias e as variâncias associadas. Modelo da Equação (27) onde o número de replicatas, combinações das variáveis de processo e composições de misturas são r , P e m , respectivamente. (Cornell, 1988)	50
Tabela 11: Análise de variância para o modelo simplificado do planejamento split-plot.	54
Tabela 12: Resultados do planejamento split-plot da extração do Cu(II) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo linear para as variáveis de processo.	56
Tabela 13: Resultados do planejamento split-plot da extração do Cu(II) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo bi-linear para as variáveis de processo.	57
Tabela 14: Resultados do planejamento split-plot da extração do Fe(III) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo linear para as variáveis de processo.	58
Tabela 15: Resultados do planejamento split-plot da extração do Fe(III) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo bi-linear para as variáveis de processo.	59
Tabela 16: Valores de F calculados para os modelos split-plot para a extração de Fe(III) e Cu(II) a partir da Equação 36.	61
Tabela 17: Composições de misturas para se obter as maiores porcentagens de extração para Fe(III) e o Cu(II), nas condições (+) e (-) das variáveis de processo: TTA e ácido/base.	69
Tabela 18: Resultados para o experimento de extração por fase única de Fe(III), no sistema ternário utilizado, na condição de concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e variando-se o pH_{FU} .	71

Tabela 19: Resultados para o experimento de extração por fase única de Cu(II), no sistema ternário utilizado, na condição de concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol kg ⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e variando-se o pH _{FU} .	72
Tabela 20: Valores de absorvância para o sistema de extração de Fe(III) e Cu(II) por fase única na composição de misturas definida pelo ponto 11 do planejamento (11,72% m/m em água, 48,12% m/m em etanol e 40,16% m/m em MIC, com condições de processo no nível + +).	73
Tabela 21: Valores de absorvância obtidos para as extrações de Cu(II) e Fe(III) no ponto 11 do planejamento (11,72% m/m em água, 48,12% m/m em etanol e 40,16% m/m em MIC, com condições de processo no nível + +). Fase orgânica recolhida em balões volumétricos de 10,00 mL.	75
Tabela 1-A1: Análise de variância para o sistema de extração de cobre, com modelo bilinear para variáveis de processo e quadrático para as variáveis de mistura.	83
Tabela 2-A1: Valores para a falta de ajuste e F calculados para os modelos encontrados na extração do cobre.	83
Tabela 3-A1: Análise de variância para o sistema de extração de ferro, com modelo bilinear para variáveis de processo e quadrático para as variáveis de mistura.	84
Tabela 4-A1: Valores para a falta de ajuste e F calculados para os modelos encontrados na extração do ferro.	84
Tabela 1-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol kg ⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg ⁻¹ em H ⁺ , para extração do ferro.	85

- Tabela 2-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - + das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg⁻¹ em OH⁻, para extração do ferro. 86
- Tabela 3-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição + - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg⁻¹ em H⁺, para extração do ferro. 87
- Tabela 4-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição + + das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg⁻¹ em OH⁻, para extração do ferro. 88
- Tabela 5-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg⁻¹ em H⁺, para extração do cobre. 89
- Tabela 6-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - + das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg⁻¹ em OH⁻, para extração do cobre. 90
- Tabela 7-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição + - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e 0,05 mol kg⁻¹ em H⁺, para extração do cobre. 91

Tabela 8-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição + + das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em OH^- , para extração do cobre.	92
Tabela 1-A3: Valores de F calculados para os modelos de misturas para o cobre.	93
Tabela 2-A3: Valores de F calculados para os modelos de misturas para o ferro.	94

Lista de Figuras	Página
Figura 1: Representação gráfica dos planejamentos split-plot, mantendo-se fixas as variáveis de processo (P) e variando-se as de misturas (M), desenho (a). Mantendo-se fixas as variáveis de misturas (M) e variando-se as variáveis de processos (P), desenho (b) (Cornell, 1988).	25
Figura 2: Diagrama de Gibbs-Rozebomm para o sistema de mistura água-etanol-metil-isobutil-cetona, destacando-se as regiões com uma e duas fases e apresentando a linha que delimita a quebra de fases, traçada com os pontos obtidos da titulação de fases.	32
Figura 3: Sistema experimental para o procedimento de extração por fase única, Silva e Martins (1992).	33
Figura 4: Sistema de extração empregado após o rompimento das fases e a presença da fase orgânica de MIC, avermelhada, indicando a complexação do Fe(III) com TTA.	36
Figura 5: Sistema de mistura água, etanol e metil-isobutil-cetona, destacando-se a região de estudo.	40
Figura 6: Destaque da região de estudo com os pontos do planejamento em mistura executado com sub-plot no planejamento split-plot estudado.	41
Figura 7: Valores de pH nominais medidos em função da composição das fases para diferentes quantidades de ácido ou base adicionadas, conforme Tabela 7.	43
Figura 8: Planejamento experimental utilizado. Região em forma de losango, indicando os componentes de mistura, com 11 composições testadas. Posições --, - +, + - e + + representando as combinações entre as diferentes concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido (H ⁺) ou base (OH ⁻) adicionadas.	45

- Figura 9: Planejamento experimental utilizado. Região em forma de losango, indicando as superfícies de resposta obtidas para os procedimentos de extração do ferro. Posições - +, + +, - - e + - representando as combinações entre as diferentes concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido (H^+) ou base (OH^-) adicionadas. 67
- Figura 10: Planejamento experimental utilizado. Região em forma de losango, indicando as superfícies de resposta obtidas para os procedimentos de extração do cobre. Posições - +, + +, - - e + - representando as combinações entre as diferentes concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido (H^+) ou base (OH^-) adicionadas. 68
- Figura 11: Variação do pH contra a porcentagem de extração obtida para o ferro 71
- Figura 12: Variação do pH contra a % de extração obtida para o cobre 72
- Figura 13: Curva analítica obtida para o procedimento de extração de ferro. Equação da reta: $y=ax+b$ ($a=0,0399$, $b=0,009$, $r^2=0,9827$). 74
- Figura 14: Curva analítica obtida para o procedimento de extração de cobre. Equação da reta: $y=ax+b$ ($a=0,0986$, $b=0,0019$, $r^2=0,9992$). 74
- Figura 15: Curva analítica para extração de ferro, concentrando-se a fase orgânica em balões de 10,00 mL. Equação da curva: $y=ax^2+bx+c$ ($a=0,1687$, $b=0,6743$, $c=0,0035$, $r^2=0,9987$). 76
- Figura 16: Curva analítica para extração de cobre, concentrando-se a fase orgânica em balões de 10,00 mL. Equação da curva: $y=ax+b$ ($a=0,9864$, $b=0,0217$, $r^2=0,9946$). 76

- Figura 1-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de ferro (III), com modelo linear para variáveis de processo e de primeiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos. 95
- Figura 2-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de ferro (III), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos. 96
- Figura 3-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de ferro (III), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 64 experimentos. 97
- Figura 4-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de cobre (II), com modelo linear para variáveis de processo e de primeiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos. 98
- Figura 5-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de cobre (II), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos. 99

Figura 6-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo

(A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de cobre (II), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 64 experimentos.

100

INTRODUÇÃO

Durante o desenvolvimento e estudo dos sistemas de extração por solventes ocorreu uma separação e classificação, quase que natural, baseados nas propriedades dos agentes complexantes e nas propriedades dos complexos formados, antes e após a extração se processar. Com isto surgem as extrações por íon-complexo, por agente complexante, por par-iônico, por solubilidade, entre outras.

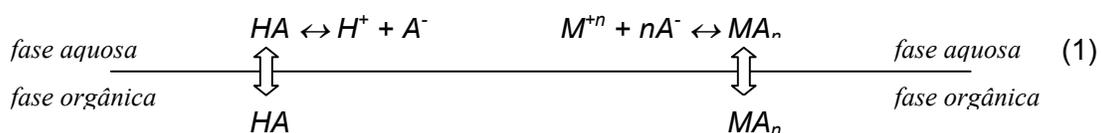
O objetivo deste trabalho é estudar um sistema de extração baseado na formação de complexos de íons metálicos. Para isto, apontam-se a seguir alguns aspectos conhecidos e relacionados a este tipo de classificação também de importância relevante para o sistema de extração por fase única empregado.

Extração líquido-líquido convencional de íons metálicos

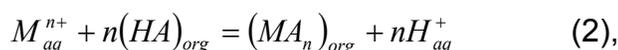
Apesar da extração por solvente ter sido usada por muitos anos em processos de separação de metais ligados a complexos, apenas em 1941 Koltoff e Sandell forneceram a primeira descrição destes processos. O primeiro tratamento teórico da extração por solventes de metais ligados a complexos foi dado por Irving e colaboradores e mais tarde por Dyrssen, Stary, Ringhon e Still, Morrison e Freiser (Stary 1964).

Em um processo de extração de íons metálicos por solventes existem alguns aspectos a serem estudados para se obter uma melhor descrição do sistema em questão. O estudo pode ser extremamente complexo se for considerado a influência dos seguintes fatores envolvidos no processo de extração: acidez na extração dos metais ligados, concentração do reagente orgânico que se ligará ao metal formando o complexo, concentração de agentes mascarantes, constante de dissociação e coeficiente de partição do reagente orgânico, solubilidade dos complexos metálicos, solvente orgânico utilizado, estabilidade dos complexos metálicos e por fim as influências dos fatores cinéticos envolvidos no processo de extração.

Em um processo convencional de extração por solventes de metais ligados a complexos, tem-se estabelecido que o íon metálico M^{n+} reage com o reagente orgânico HA (com distribuição $HA_{orgânica} = HA_{aquosa}$ entre as fases, e dissociação $HA = H^+ + A^-$ na fase aquosa) resultando em um complexo sem carga MA_n que é distribuído entre as duas fases ($MA_{n(aquosa)} \leftrightarrow MA_{n(orgânica)}$). Uma possível representação dos equilíbrios envolvidos (Christian 1986) é:



Considerando que ocorre grande distribuição do complexo do metal MA_n para a fase orgânica e que o agente para formar o complexo HA praticamente não se dissocia no solvente orgânico, faz-se a proposta de representação dos equilíbrios da seguinte forma (Stary 1964):



tendo como constante de equilíbrio, a chamada constante de extração K (Stary 1964):

$$K = \frac{[MA_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HA]_{org}^n} \quad (3).$$

A constante de extração (K) para um dado sistema em uma dada temperatura depende apenas da força iônica da fase aquosa. Sobre certas condições a Equação (3) expressa diretamente a razão de distribuição do metal, que tem sua principal aplicação nos procedimentos de extração.

Assumindo que os equilíbrios $M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n$ e $mM^{n+} + nA^{m-} = M_mA_n$ (sendo A um ânion, e M_mA_n um complexo de coordenação) possuam constantes de equilíbrio desprezíveis, sendo também negligenciáveis as concentrações de espécies de complexos metálicos intermediários (Morrison and Freiser 1962), tem-se:

$$K = q \left(\frac{[H]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n} \right) \quad (4),$$

onde q é a distribuição (razão) dos metais entre as duas fases imiscíveis ($[MA_n]_{org}/[M^{n+}]_{aq}$). Pode ser visto da Equação (4) que sendo mantido constante a concentração do reagente, a distribuição do metal é uma função apenas do pH. Conhecendo-se o valor da constante de extração K é possível calcular o valor de q para vários valores de pH e $[HA]_{org}$.

Do ponto de vista analítico um valor mais importante que q é a porcentagem de metal extraído E(%), que é relacionado com a razão de distribuição de acordo com a Equação (5) (Stary 1964):

$$E = \frac{100q}{q + \left(\frac{V}{V_{org}} \right)} \quad (5),$$

sendo que V e V_{org} representam o volume de fases aquosas e orgânicas, respectivamente.

Expressando-se as Equações (4) e (5) na forma logarítmica equivalente tem-se:

$$\log q = \log K + n\text{pH} + n \log[HA]_{org} = \log \frac{EV}{V_{org}} - \log(100 - E) \quad (6),$$

ou:

$$\frac{-(\log K)}{n} = \text{pH} - \frac{(\log K)}{n} + \log[HA]_{org} = (\text{pH}_{1/2})_{1,0} \quad (7).$$

As Equações (6) e (7) descrevem as curvas sigmoidais simétricas que representam o comportamento da maioria dos sistemas de extração existentes. O pH em que ocorrerá a extração pode ser previsto a partir do valor de K e a inclinação da curva dependerá unicamente da carga do íon metálico, n. Conceitualmente, o valor do pH do sistema onde se obtém o percentual de cinquenta (50%) de extração do metal, com a concentração de 1,00 mol L⁻¹ do reagente complexante na fase orgânica e usando iguais volumes de fase orgânica e aquosa, é representado por (pH_{1/2})_{1,0}. O parâmetro (pH_{1/2})_{1,0} é importante para a escolha dos procedimentos e sistemas de extração que apresentam as melhores separações em misturas complexas.

Nota-se pela Equação (6), que a facilidade de um metal ser extraído com um dado reagente formador de complexo e solvente orgânico, depende também fortemente da concentração deste reagente. Em maiores concentrações do agente para formar o complexo ([HA]_{org}), ocorrem maiores razões de distribuição e a curva de extração é deslocada para o lado ácido, permitindo a extração em soluções com pH menor. O uso de concentrações mais altas de reagente é então vantajosa especialmente para extração de metais que são facilmente hidrolisados. Por outro

lado, considerações práticas limitam a variação da concentração do reagente. O limite superior de concentração geralmente é baseado na solubilidade do reagente formador de complexo no solvente orgânico usado. Já o limite inferior é dado pela formação dos complexos em água, não extraíveis, observando-se as constantes de distribuição destes complexos envolvidos. Outro detalhe deve ser observado quando os complexos metálicos são determinados espectrofotometricamente, já que um grande excesso de reagente costuma ser indesejável por possuir, na maioria das vezes, um grande coeficiente de absorção nos comprimentos de onda empregados.

As técnicas de extração têm importância fundamental nos procedimentos de Química Analítica, apresentando-se como ferramentas de pré-concentração e/ou eliminação de interferentes. Neste contexto de aplicações encontram-se nas extrações por fase única.

Extração por fase única

Alguns métodos de extração usando princípios físicos e químicos para a obtenção do rompimento de fases vêm sendo empregados. O proposto por Murata e Ikeda (1970), emprega uma fase líquida de carbonato de propileno que coalesce com uma fase de água a 80 °C, extraindo molibdênio como um complexo de associação iônica, após a separação das fases em temperatura ambiente. Martins (1974) utilizou uma nova forma de extração com a formação de uma fase homogênea de três solventes, sendo dois (A e B) imiscíveis entre si e um terceiro solvente (C) miscível nos dois primeiros, chamado de consoluto. Em proporções adequadas, os três solventes (A, B e C) formam uma única fase contendo a espécie a ser extraída e os reagentes necessários. Ao se adicionar excesso de um dos solventes imiscíveis (A ou B) ocorre o rompimento das fases e provoca-se a extração de interesse.

Tal processo foi chamado de extração por fase única e apresenta como principais vantagens: o uso de menores quantidades de solventes, a agitação do sistema durante a extração não é necessária e de ser um procedimento simples e rápido. Belcher e colaboradores (1973) utilizaram este tipo de extração, concomitantemente ao desenvolvimento de Martins (1974), obtendo uma fase

orgânica contendo o complexo metálico de interesse, mas, utilizando a técnica para fins preparativos. Um extrato orgânico era obtido para injeção em cromatógrafo a gás após a extração.

Nos procedimentos de extração líquido-líquido convencional ocorre a transferência de massa entre duas fases imiscíveis com influência de vários fatores, citados anteriormente, sendo indispensável a agitação ou outro procedimento para se estabelecer o contato entre as fases imiscíveis. No procedimento de extração por fase única as interações e reações ocorrem em uma única fase, sendo então favorecidas. A separação se processa durante o rompimento das fases. Uma aplicação prática deste sistema é a separação de grupos de metais, como por exemplo, a extração de ferro, cobre, cobalto, níquel e chumbo se processa em soluções de fase única levemente ácidas de forma efetiva para os cinco metais utilizando tenoiltrifluoroacetona (TTA) como agente complexante e metil-isobutilcetona (MIC) como solvente extrator. Já para um meio fortemente ácido pode-se separar o ferro de um excesso de mil vezes (1000x) de cobalto, níquel e chumbo (Silva e Martins, 1992).

Segundo Silva e Martins (1992), na extração por fase única uma fase aquosa (A) é feita totalmente miscível com um solvente extrator (B; ex. benzeno, ciclo hexano ou metil-isobutilcetona), pela adição de um solvente consolutivo (C) tais como acetona ou etanol. Após a preparação desta solução de fase única, o sistema homogêneo é quebrado pela adição de um excesso de água, separando-se a solução homogênea em duas fases.

Nos trabalhos sobre a implementação e desenvolvimento da técnica de extração por fase única, como por exemplo: Martins (1974), Silva (1978) e Peralta-Zamora (1990), os efeitos do pH e da concentração do agente complexante foram estudados univariadamente, além dos pontos das misturas de solventes, obtendo-se um ponto ótimo para a extração.

Peralta-Zamora e Martins (1999) estudaram a extração por fase única de zircônio e háfnio com tenoiltrifluoroacetona no sistema água, etanol e metil-isobutilcetona através de estudo multivariado, com a técnica de planejamento fatorial, sugerindo um efeito sinérgico do zircônio sobre a extração do háfnio que

apresentava uma polimerização quando presente sozinho na solução, em um dos poucos estudos envolvendo técnicas multifatoriais de tratamento de dados.

Um estudo envolvendo a mistura ternária homogênea de solventes água, etanol e clorofórmio como meio reacional e também como sistema ternário para o procedimento de extração por fase única foi proposto por de Andrade e colaboradores (1998), envolvendo a α -benzoinoxima como agente para formar o complexo com o molibdênio(VI). Após a separação das fases, durante o processo de extração, uma nova mistura homogênea era formada contendo tiocianato, cloreto estano e ferro(II), para o procedimento de determinação colorimétrica do molibdênio(VI) presente.

O uso da mistura homogênea de solventes composta por água, etanol e metilisobutilcetona também se mostrou apropriada para o aumento do sinal analítico na determinação de cromo (III), usando espectrometria de absorção atômica com chama (Eiras e colaboradores, 2003). A estabilidade e o aumento em mais de duas vezes da sensibilidade demonstraram a aplicabilidade do uso da mistura. Anteriormente, já se tinha estudado o comportamento das variações nas composições das misturas para a determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama, empregando-se planejamento multivariado em misturas para os sistemas água, acetona e etanol e água, etanol e metilisobutilcetona (Eiras e colaboradores, 1994), obtendo-se um aumento na sensibilidade, indicando a possibilidade do uso de misturas de solventes em substituição aos solventes puros.

Um exemplo do amplo espectro de aplicabilidade da técnica de extração por fase única é o trabalho desenvolvido por Berezin e colaboradores (1996), que executa a extração e o isolamento de ácidos graxos livres de óleos de sementes, para a determinação do valor de acidez por titulações potenciométrica e cromatografia. Os autores preparavam uma mistura de fase única composta por propano-2-ol, heptano e água, sendo adicionada posteriormente uma solução aquosa contendo ácido e sulfato de sódio. Após um período de agitação de 5 minutos as fases eram separadas e o teor de acidez determinado na fase orgânica superior.

Existe a possibilidade de automação da técnica, como apresentado no trabalho de Facchin e colaboradores (1994) que desenvolveu um sistema monosegmentado de fluxo contínuo para a aplicação da extração por fase única. A fase única composta por água, etanol e metil-isobutil-cetona é transportada em linha, com interpolação de bolhas de ar, permitindo a reação de complexação entre o ferro e o agente complexante tenoiltrifluoroacetona. Com a confluência de uma solução aquosa de nitrato de sódio ocorria a separação de fases.

Outra variação da técnica empregada em extração por fase única é a de extrações sucessivas. Após a primeira separação da fase orgânica, a fase única é recomposta pela adição do consoluta e a solução aquosa de interesse, procedendo-se nova extração. Como as porcentagens extraídas dos componentes variam dependendo das condições pré-estabelecidas (Silva e Martins, 1992), torna-se uma técnica de aplicação para enriquecimento de componentes de baixa concentração na matriz original, desde que este apresente maior extração máxima e os demais componentes não.

Atualmente, têm-se desenvolvimentos aplicados à síntese orgânica, como o trabalho de avaliação da clivagem oxidativa do cicloexeno em solução de fase única (Eiras e colaboradores, 2004). Em um sistema ternário de solventes, composto por água, acetona e diclorometano, processava-se a reação de clivagem do cicloexeno em diclorometano com permanganato e ácido sulfúrico. Após esta etapa as fases eram separadas com adição de excesso de diclorometano. O procedimento mostrou-se simples e efetivo para a obtenção do ácido adípico. Um detalhe experimental interessante foi a utilização de uma coluna de vidro em substituição ao funil de separação, comumente empregado em extração por fase única, apresentando vantagens em relação a melhor separação com menor formação de emulsão (Teixeira e Eiras, 1999).

Como exemplo de desenvolvimentos recentes de processos de extração com uso de agente complexante encontra-se a extração de zircônio com Cyanex 272 (bis-2,4,4-trimetilpentil, ácido fosfínico) em querosene (Reddy e colaboradores, 2004). Neste estudo os autores verificaram o efeito salting-out de vários sais de

sódio, o efeito da acidez do meio aquoso, a temperatura e o número de estágios de extração, dentre outros aspectos físicos do processo.

A determinação de cádmio em águas naturais após extração em sistema de fluxo com pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) utilizando metil-isobutilcetona (MIC) como solvente mostra-se como outra aplicação recente das técnicas de extração com formação de complexos (Anthemidis e colaboradores, 2004). Neste trabalho, apresenta-se um novo separador de fases para posterior injeção no sistema de nebulização do espectrofotômetro de absorção atômica com chama, indicando determinações na faixa de 0,06 a 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio.

Na mesma linha de extração em fluxo (on-line) e injeção direta em sistema de determinação, encontra-se a determinação de elementos de terras raras em amostras de interesse geológico (Xu e colaboradores, 2003). Os autores, após estabelecerem a robustez do plasma com o solvente tributil fosfato, utilizaram um sistema de extração em linha com o separador de fases desenvolvido no próprio laboratório. Com isto, foi reportado um aumento de sensibilidade de 64 vezes com relação a fase aquosa, com desvio padrão entre 1,8 e 5,2% e taxa de 27 amostras por hora.

São empregadas também variações do procedimento de extração líquido-líquido convencional, como o trabalho realizado para a extração de fenol e compostos fenólicos (bis-fenol A e éter diglicídico de bis-fenol A) (del-Olmo e colaboradores, 1999). Neste trabalho, apresenta-se um sistema de extração convencional com uso de 1,5 mL de dietil éter que, após a separação das fases, por ser um solvente menos denso, é coletado com pipeta Pasteur após ter sido retirado do funil de separação através de um tubo capilar. A mistura dos compostos extraídos é introduzida em uma cubeta de 400 μL e se obtém os espectros de fluorescência entre 245 nm e 290 nm, mantendo-se o comprimento de emissão a 306 nm. O método de Partial Least Squares (PLS) foi utilizado para a resolução e calibração da técnica proposta. Obtiveram-se resultados para a determinação de fenol entre 3 e 18 $\mu\text{g L}^{-1}$, bis-fenol A entre 3 e 13 $\mu\text{g L}^{-1}$ e éter diglicídico de bis-fenol A entre 5 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Amostras fortificadas renderam recuperação de 90 a 110%, com alguns outliers em amostras de rios e águas subterrâneas.

Mediante o exposto, identificam-se algumas vantagens do procedimento de extração por fase única, pois se utilizam menores concentrações de agente complexante mantendo-se a distribuição do metal. Como no meio orgânico ternário o processo de hidrólise é minimizado, para sistemas que apresentam este efeito pode-se empregar menor concentração do agente complexante, não se impondo o limite de solubilidade e coeficiente de absorção nestes procedimentos de extração por fase única.

Conceitos de estatística

Os estudos dos procedimentos de extração por fase única vem sendo desenvolvidos de forma empírica, com as variáveis estudadas univariadamente. As condições estabelecidas para as extrações são selecionadas a partir de observações qualitativas das melhores separações de fases, selecionando-se as composições das misturas de solventes utilizadas. As variáveis de processo, como concentração de agente complexante, pH da mistura de solventes antes da extração (pH_{FU}^1) e concentração de sais (efeito salting out) também são estudadas uma de cada vez.

Chega-se ao foco deste trabalho que é estudar as variáveis de mistura e processo, envolvidas no procedimento de extração por fase única, de forma integrada. Vale de início uma visita a estatística básica. Estatística conforme definição é "... a parte da matemática em que se investigam os processos de obtenção, organização e análise de dados sobre uma população ou sobre uma coleção de seres quaisquer, e os métodos de tirar conclusões e fazer ilações ou predições com base nestes dados..." (Ferreira, 1986).

Na prática, em estatística, é comum caracterizar distribuições por números simples que representam certas propriedades importantes da distribuição (Lindman, 1974). Em Química Analítica, considera-se a maioria das distribuições como normal, sendo caracterizada pela média (ou valor esperado) que é um número usado para medir a tendência central da distribuição. A medida da dispersão desta distribuição é caracterizada pelo desvio padrão da média, ou seu quadrado, a variância.

A variância é mais comumente usada pelos estatísticos por causa da sua propriedade usual matemática. A análise de variância dos resultados gerados é que servirá de base para a análise dos resultados obtidos. A variância pode ser definida como a média, ou valor esperado, do quadrado dos desvios em torno da média da distribuição.

A chamada análise de variância (ANOVA) tem como objetivo investigar o efeito de vários fatores na variabilidade dos resultados e determinar qual parte de variação na população é devido às razões sistemáticas (chamados fatores) e quais são devidos aos efeitos randômicos. A ANOVA tem sido definida como uma técnica estatística para analisar resultados experimentais que dependem de vários grupos de efeitos operando simultaneamente, para em seguida indicar quais grupos de efeitos são importantes.

A ANOVA pode ser aplicada de várias formas distintas, dependendo da estrutura do processo que está sendo investigado. A seleção de uma forma particular usualmente constitui-se a maior dificuldade na aplicação prática da análise de variância.

Um aspecto importante e que se deve levar em conta é a amostragem, já que o princípio básico da inferência estatística é o uso da amostra de uma distribuição para fazer inferência com relação à distribuição. Usualmente, os valores das amostras são assumidos como randômicos e independentemente amostrados. Os dois problemas básicos desta inferência são a estimativa e o teste de hipótese relacionados neste trabalho.

Quando se executa uma estimativa pontual, o problema é encontrar um valor de amostra que seja uma boa estimativa de um valor similar da distribuição de base, ou população. Quando se refere a uma melhor estimativa de algum parâmetro, pretende-se dizer que a estatística, tomada como uma variável randômica, deva ter duas propriedades: ser independente (não relacionada) e com um mínimo de variância.

¹ O pH nominal medido diretamente nas misturas de solventes empregadas, para os procedimentos de extração por fase única, foi definido como pH_{FU} nos trabalhos iniciais de desenvolvimento desta técnica (Martins, 1974)

Por não relacionada, entende-se que o valor esperado da estimativa deva ser igual ao do parâmetro, e pelo mínimo de variância deve-se entender que a variância da estatística é menor que aquele de qualquer outra estimativa não relacionada daquele parâmetro. Frequentemente, entretanto, ambas assertivas serão estritamente verdadeiras apenas se a população da referida distribuição for normal.

As duas estimativas mais comuns dos parâmetros são a média da amostra (\bar{x}), e a variância da população. A variância pode ser estimada por:

$$\sigma^2 = \frac{ns^2}{(n-1)} \quad (8),$$

onde n é o tamanho da amostra, e s^2 é a variância da amostra:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (9).$$

Como ambas as estimativas são independentes, não significa que a população da distribuição deva ter a mesma média e variância da amostra. Existe uma melhor condição quando a distribuição da população é normal, existindo independência e tendo-se assim um mínimo de variância.

Uma técnica importante em estatística é a chamada teste da hipótese nula. Neste, quando desejamos estimar o valor de um parâmetro ou um conjunto de parâmetros, iniciamos a afirmativa que os parâmetros têm valores específicos, ou a chamada hipótese nula. Utiliza-se então a amostra ou o valor considerado para testar a hipótese de igualdade.

Executa-se um teste de contraste primeiramente calculando um parâmetro estatístico que tenha distribuição conhecida se a hipótese nula for verdadeira. Determina-se quanto é diferente o valor calculado para nossa amostra com relação a distribuição, e a probabilidade que este deve ter, estabelecendo quanto é diferente o valor calculado para o contraste se a hipótese nula for verdadeira.

Tecnicamente, o procedimento é escolher a probabilidade desejada, ou nível de significância, α . Se a probabilidade escolhida for abaixo de α , então a hipótese nula é dita para ser rejeitada ao nível de significância, α , escolhido. Entretanto, experimentos são simplesmente relatórios de probabilidade obtidos, mais propriamente alguma escolha prévia de um valor que para o nível α é previsto como aceitável. Usa-se o nível α como um índice de quanto confiante os resultados permitem-se aceitar, quando se rejeita a hipótese nula. Neste teste descrevem-se os procedimentos e são reportadas as probabilidades obtidas como α . Por convenção, considera-se usualmente como significativo $\alpha \leq 0,05$. Mas deve-se sempre levar em conta que se pode impor qualquer outro nível (Lindman, 1974).

Note que significância estatística não quer dizer o mesmo que importância. Se o teste estatístico é muito sensível para pequenas diferenças, a diferença também pequena para ser de interesse pode ser significativa. Contrariamente, se o teste estatístico não é sensível, uma diferença muito grande e potencialmente importante pode não ser significativa. Significância é uma qualidade intrínseca da estatística, baseada na probabilidade que os resultados devem ter sido obtidos pela escolha (Lindman, 1974).

Planejamento experimental

Surge a necessidade de uma estrutura para a execução e coleção dos resultados dos experimentos. O desenvolvimento estatístico para o planejamento experimental é desejado para extrair conclusões dos resultados. Quando o problema envolve resultados que estão sujeitos a erros experimentais, a metodologia estatística é a única ferramenta para análise. Então, existem dois aspectos para algum problema experimental: o design do experimento e a análise estatística dos resultados. Estes dois assuntos estão interligados e relacionados ao fato de que o método de análise depende diretamente do planejamento empregado.

Os três princípios básicos do planejamento experimental são a replicação, a aleatorização e a blocagem. Por replicação entende-se como uma repetição do experimento básico. A replicação tem duas propriedades importantes. Primeiro, ela

permite ao experimentador obter uma estimativa do erro experimental. Esta estimativa do erro leva-se a uma unidade de medida básica pela determinação entre as diferenças observadas nos resultados, se são realmente estatisticamente diferentes. Segundo, se a média das amostras (\bar{x}) é usada para estimar o efeito do fator no experimento, então as replicatas permitem aos experimentos obter uma estimativa mais precisa deste efeito. Por exemplo, se σ^2 é a variância dos resultados, e existem n replicatas, então a variância da média da amostra será:

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{\sigma^2}{n} \quad (10).$$

A aleatorização é uma linha delimitadora para o uso dos métodos estatísticos no planejamento experimental. Por aleatorização entende-se que ambas as alocações do material experimental e a ordem no qual as corridas individuais ou execuções dos experimentos são determinadas randomicamente. Métodos estatísticos requerem que as observações (ou erros) sejam distribuídas independentemente por variáveis aleatórias. A aleatorização usualmente estabelece este pressuposto como válido e não necessariamente ocorrem na maioria dos experimentos.

Blocagem, por sua vez, é a técnica usada para aumentar a precisão de um experimento. Um bloco é a porção de material experimental que deve ser mais homogêneo que a totalidade do conjunto de material. Blocagem envolve fazer comparações entre as condições de interesse no experimento entre cada bloco.

O procedimento de estudo experimental univariado é um dos mais utilizados para o estudo das variáveis de um sistema químico. Neste, todas as outras variáveis são mantidas constantes, enquanto se alteram os níveis da variável de interesse, na maioria das vezes, de forma seqüencial. Tal procedimento pode vir a ser viável em sistemas simples, sem grandes efeitos sinérgicos ou antagônicos entre as variáveis envolvidas, mas mostra-se lento na avaliação de sistemas mais complexos, exigindo um maior número de experimentos.

Dentre os sistemas de estudo multivariados, pode-se destacar os planejamentos fatoriais, em que se alteram todas as variáveis de forma organizada dentro do espaço experimental (Barros Neto e colaboradores, 2003), podendo-se calcular os efeitos de interação entre elas, inclusive modelando-se o espaço experimental estudado, obtendo-se uma relação:

$$\eta = \phi(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (11),$$

onde η é o valor correspondente da resposta para uma dada combinação de níveis dos fatores X_i e ϕ é uma função correspondente (Box e colaboradores, 1978). Tal técnica de estudo aplica-se a variáveis independentes, diferentemente do sistema de estudo em misturas, que se aplica a variáveis dependentes entre si. São dependentes, pois os componentes da mistura necessariamente são variados conforme a seguinte equação:

$$\sum_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_q = 1 \quad (12),$$

onde q é o número de componentes da mistura e x_i são os seus componentes (Cornell, 1990).

Utilizando-se um planejamento de misturas em conjunto com as variáveis de processo pode-se modelar o sistema em estudo com obtenção de informações que não seriam possíveis em planejamentos isolados. Existem, porém, algumas dificuldades experimentais em se modelar um sistema conjuntamente. O número de experimentos necessários para o modelamento pode se tornar elevado e os experimentos devem ser realizados em ordem aleatória, minimizando os erros sistemáticos.

Uma alternativa viável é o uso do planejamento split-plot (Wooding, 1973; Cornell, 1988) em que uma das condições de mistura ou de processo é fixada e se executa o planejamento naquela condição específica, variando-se todos os outros

níveis das variáveis não fixadas. Desta forma o planejamento é executado em blocos e aleatoriamente dentro de cada bloco (Cornell, 1988).

Para o estudo de sistemas que envolvem variáveis de processo (independentes entre si) e variáveis de mistura (dependentes entre si), cada ponto do experimento com mistura pode ser repetido para todas as possíveis combinações dos níveis das variáveis de processo. Por exemplo, com três componentes onde as proporções são X_1 , X_2 , e X_3 e duas variáveis de processo que são definidas como Z_1 e Z_2 o planejamento combinado pode ser um simplex $\{3,2\}$ e um planejamento fatorial 2^2 . O simplex $\{3,2\}$ é usado para ajustar um modelo de segundo grau:

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (13),$$

para os componentes de mistura, onde:

Y = resposta (variável dependente);

β_i = parâmetros do modelo;

X_i = valores das variáveis independentes;

ε = erro do modelo.

Um planejamento fatorial 2^2 pode ser usado para ajustar um modelo bilinear:

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \alpha_{12} Z_1 Z_2 + \varepsilon \quad (14),$$

para as variáveis de processo, onde:

Y = resposta (variável dependente);

α_i = parâmetros do modelo;

Z_i = valores das variáveis independentes;

ε = erro do modelo.

No modelo das variáveis de processo, os efeitos principais destas variáveis são de interesse e alguma medida de interação (através do coeficiente α_{12}) é também considerada.

Quando os dados são coletados nos pontos do planejamento combinado, o modelo composto pode ser ajustado por

$$Y = [\text{modelo dos componentes de mistura}] [\text{modelo das variáveis de processo}] = [\beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3] [\alpha_0 + \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \alpha_{12} Z_1 Z_2] + \varepsilon \quad (15).$$

O problema está no modo de operacionalização e realização de planejamentos experimentais extensos. Como foi abordado, existem planejamentos com restrições quanto a aleatoriedade (randomização) dos experimentos. Como exemplo estão os planejamentos com blocos aleatórios e quadrados latinos, com uma e duas restrições de aleatorização, respectivamente. São planejamentos envolvendo em geral um único fator. Entretanto, existem condições experimentais de muitos fatores nas quais é necessário restringir a aleatorização completa.

Para se exemplificar os blocos aleatórios e quadrados latinos como planejamentos com muitos fatores (Montgomery, 1991), pode-se considerar o experimento fatorial com dois fatores, ditos A e B. O modelo estatístico linear para este planejamento seria:

$$Y_{ijk} = \mu + \delta_i + \beta_j + (\delta\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (16),$$

onde:

$i = 1, 2, \dots, a$;

$j = 1, 2, \dots, b$ e

$k = 1, 2, \dots, n$,

δ_i = efeito do fator A,

β_j = efeito do fator B,

$(\delta\beta)_{ij}$ = efeito da interação AB.

ε_{ijk} = é o componente do erro aleatório.

Ambos os fatores são assumidos como fixos e os efeitos dos tratamentos são definidos como desvio da média total, então $\sum_{i=1}^a \delta_i = 0$ e $\sum_{j=1}^b \beta_j = 0$. Similarmente os efeitos de interação são fixos e são definidos tal que $\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\delta\beta)_{ij} = 0$. Como existem n replicatas de experimentos, existe abn observações totais, conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Representação dos experimentos em um planejamento com dois fatores, A e B e um número definido de replicatas n .

		Fator B			
		1	2	...	b
Fator A	1	$y_{111}, y_{112}, \dots, y_{11n}$	$y_{121}, y_{122}, \dots, y_{12n}$...	$y_{1b1}, y_{1b2}, \dots, y_{1bn}$
	2	$y_{211}, y_{212}, \dots, y_{21n}$	$y_{221}, y_{222}, \dots, y_{22n}$...	$y_{2b1}, y_{2b2}, \dots, y_{2bn}$

	a	$y_{a11}, y_{a12}, \dots, y_{a1n}$	$y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$...	$y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$

No planejamento com dois fatores, as linhas e colunas (fatores ou tratamentos), A e B, são de igual interesse. Especificamente, tem-se interesse no teste de hipótese a cerca da igualdade dos efeitos dos tratamentos das linhas, escrito:

$$H_0 = \delta_1 = \delta_2 = \dots = \delta_a = 0;$$

$$H_i = \text{no mínimo um } \delta_i \neq 0;$$

e da igualdade dos efeitos dos tratamentos das colunas, escrito:

$$H_0 = \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0;$$

$$H_i = \text{no mínimo um } \beta_j \neq 0.$$

A soma dos quadrados totais, correta, pode se escrita como:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y} \dots)^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n [(\bar{y}_{i..} - \bar{y} \dots) + (\bar{y}_{.j.} - \bar{y} \dots) + (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y} \dots) + (y_{ijk} - \bar{y}_{ij.})]^2 =$$

$$bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i..} - \bar{y} \dots)^2 + an \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{.j.} - \bar{y} \dots)^2 + n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y} \dots)^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij.})^2$$

(17).

Nota-se que a soma quadrática total foi separada na soma dos quadrados devido às linhas ou fator A, (SS_A); na soma dos quadrados devido às colunas ou fator B, (SS_B); na soma dos quadrados devido a interação entre A e B, (SS_{AB}), e na soma dos quadrados devido ao erro, (SS_E). Do último componente do lado direito da equação (17) verifica-se a necessidade de no mínimo duas replicatas ($n \geq 2$). Simbolicamente a Equação (17) pode ser representada por:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_E \quad (18),$$

sendo que, o número de graus de liberdade, associados a cada soma dos quadrados das equações (17) e (18), encontram-se indicados na Tabela 2.

Tabela 2: Número de graus de liberdade para cada efeito obtido de um planejamento com dois fatores A e B e um número definido de replicatas n.

Efeito	Graus de Liberdade
A	a- 1
B	b -1
Interação AB	(a - 1)(b - 1)
Erro	ab(n - 1)
Total	abn - 1

O planejamento split-plot

Para se iniciar a discussão do que consiste o planejamento experimental split-plot e qual sua utilização, deve-se reconhecer que em alguns planejamentos multifatoriais, envolvendo blocos randomizados, a aleatorização completa da ordem dos experimentos nos blocos pode não ser possível. Isto freqüentemente resulta em uma generalização de planejamento de blocos aleatorizados chamado de planejamento split-plot. Como exemplo, considere um processo industrial com três

diferentes métodos de preparação e quatro diferentes temperaturas para a reação final. Desejando-se estudar o efeito destes dois fatores para uma dada resposta, cada replicata do experimento fatorial requer 12 observações. Decidindo-se que o experimento deva ter três replicatas mas que a planta piloto tenha capacidade de fazer apenas 12 replicatas por dia, tem-se algumas formas de se executar este experimento.

Pode ser decidido rodar uma replicata por dia, considerando cada um dos três dias, ou replicata, como bloco. Um dia, conduz-se o experimento como descrito. Uma batelada do produto é produzida por um dos três métodos em estudo. Então, esta batelada é dividida em quatro amostras, e cada amostra é processada em cada uma das quatro temperaturas. Uma segunda batelada de produto é feita usando outro método de preparo. Esta segunda batelada é também dividida em quatro amostras que são testadas nas quatro temperaturas. O processo é então repetido, usando uma batelada de produto produzida pelo terceiro método. Os resultados podem ser apresentados como na Tabela 3 (Montgomery, 1991).

Tabela 3: Exemplo de planejamento split-plot. Resultados de três métodos de preparação de produto, em batelada. Seguindo-se de processamento por quatro temperaturas.

Temperatura (Fator B)	Método de Preparação (Fator A)								
	Bloco 1			Bloco 2			Bloco 3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T1	R ₁₁₁	R ₁₁₂	R ₁₁₃	R ₁₂₁	R ₁₂₂	R ₁₂₃	R ₁₃₁	R ₁₃₂	R ₁₃₃
T2	R ₂₁₁	R ₂₁₂	R ₂₁₃	R ₂₂₁	R ₂₂₂	R ₂₂₃	R ₂₃₁	R ₂₃₂	R ₂₃₃
T3	R ₃₁₁	R ₃₁₂	R ₃₁₃	R ₃₂₁	R ₃₂₂	R ₃₂₃	R ₃₃₁	R ₃₃₂	R ₃₃₃
T4	R ₄₁₁	R ₄₁₂	R ₄₁₃	R ₄₂₁	R ₄₂₂	R ₄₂₃	R ₄₃₁	R ₄₃₂	R ₄₃₃

Inicialmente pode-se considerar este procedimento como um fatorial com três níveis de métodos de preparação (Fator A) e quatro níveis de temperatura (Fator B) em um bloco aleatorizado. Se este fosse o caso, então a ordem da experimentação dentro do bloco deveria ser aleatorizada completamente. Isto é, dentro do bloco se deveria aleatoriamente selecionar uma combinação de um

tratamento (um método de preparação e uma temperatura) e obter uma observação, então se deveria aleatoriamente selecionar outra combinação de tratamento e obter uma segunda observação e então, até as doze observações no bloco terem sido tomadas. Entretanto, o experimento não é conduzido desta forma. Prepara-se uma batelada de produto e obtêm-se observações para todas as quatro temperaturas daquela batelada. Por causa da economia na preparação da batelada e do tamanho das bateladas, este é o único caminho possível para coletar os dados. Cria-se, portanto, uma restrição a aleatorização dentro dos blocos.

Cada bloco no planejamento é dividido em três partes chamados delineamento completo. Assim, os métodos de preparação são chamados delineamentos completos ou tratamentos principais (main-plot). Cada delineamento completo é dividido em quatro partes chamadas sub-delineamentos (sub-plot) (delineamentos em parte), e uma temperatura é designada para cada um. O fator temperatura é chamado de fator do delineamento sub-plot. Caso existam outros fatores não controlados ou não identificados presentes, e se estes fatores não controlados variarem quando os métodos de preparação mudarem, então nenhum efeito dos fatores desconhecidos na resposta será completamente confundido com o efeito do método da preparação dos produtos (A). Visto que os tratamentos no delineamento principal (main-plot) em um planejamento experimental split-plot são confundidos com o delineamento completo e o tratamento sub-plot não são confundidos, torna-se adequado que o fator que se tem maior interesse seja direcionado para o delineamento sub-plot, se possível.

O modelo linear para o planejamento split-plot seria:

$$Y_{ijk} = \mu + \delta_i + \beta_j + (\delta\beta)_{ij} + \gamma_k + (\delta\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\delta\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (19),$$

onde:

$i = 1, 2, \dots, a;$

$j = 1, 2, \dots, b;$

$k = 1, 2, \dots, c.$

Os coeficientes δ_i , β_j e $(\delta\beta)_{ij}$ representam o delineamento completo e correspondem respectivamente aos blocos (fator A), tratamentos principais (fator B) e o erro do delineamento completo (AB); e γ_k , $(\delta\gamma)_{ik}$, $(\beta\gamma)_{jk}$ e $(\delta\beta\gamma)_{ijk}$ representam o delineamento sub-plot e correspondem respectivamente ao tratamento sub-plot (Fator C), as interações AC e BC e ao erro sub-plot.

A média quadrática esperada para o planejamento experimental split-plot, com blocos randômicos e tratamentos principais e sub-plot(s) fixos, estão representas na Tabela 4 a seguir. Nota-se que o fator principal (B) no delineamento completo é testado contra o erro do delineamento completo, enquanto o sub-tratamento (C) é testado contra a interação bloco versus sub-tratamento (AC). Alguns autores acreditam que o erro de sub-plot deva ser encontrado pela união das interações ABC e AC, então se testando ambos os sub-tratamento e interação BC por esta estimativa única. Caso se tenha experiência prévia da área em estudo e supondo com razoável certeza que os blocos não interagem com os vários tratamentos, isto pode ser aproximado e aceito. Por outro lado, caso não se tenha razoável certeza que as interações são negligenciáveis, então esta aproximação será inadequada.

Tabela 4: Derivação da média quadrática esperada para o planejamento split-plot.

	Fator	i	j	k	Média Quadrática Esperada
Delineamento Completo	δ_i	1	b	c	$\sigma^2 + bc\sigma_\delta^2$
	β_j	a	0	c	$\sigma^2 + c\sigma_{\delta\beta}^2 + \frac{ac\sum\beta_j^2}{b-1}$
	$(\delta\beta)_{ij}$	1	0	c	$\sigma^2 + c\sigma_{\delta\beta}^2$
sub-plot	γ_k	a	b	0	$\sigma^2 + b\sigma_{\delta\gamma}^2 + \frac{ab\sum\gamma_k^2}{c-1}$
	$(\delta\gamma)_{ik}$	1	b	0	$\sigma^2 + b\sigma_{\delta\gamma}^2$
	$(\beta\gamma)_{jk}$	a	0	0	$\sigma^2 + \sigma_{\beta\gamma}^2 + \frac{a\sum\sum(\beta\gamma)_{jk}^2}{(b-1)(c-1)}$
	$(\delta\beta\gamma)_{ijk}$	1	0	0	$\sigma^2 + \sigma_{\beta\gamma}^2$
	$\varepsilon(ijk)$	1	1	1	σ^2

O design split-plot tem grande aplicação em agronomia, com o delineamento completo sendo grandes áreas de terra e os sub-plot(s) sendo pequenas frações destas áreas. Por exemplo, várias variáveis de grãos devem ser plantadas em diferentes campos (delineamento completo), uma variedade por campo. Então, cada campo deve ser dividido em quatro sub-plot(s), e cada sub-plot(s) deve ser tratado com um diferente tipo de fertilizante. Aqui a variedade de grão são os tratamentos principais e os diferentes fertilizantes são os sub-tratamentos.

Independente destas aplicações em agronomia, o design split-plot é muito útil em vários experimentos científicos e industriais. Neste panorama experimental é comum encontrar alguns fatores que requerem unidades experimentais extensas enquanto outros fatores que requerem unidades experimentais menores, como o exemplo das formulações em várias temperaturas descrito acima. Algumas vezes encontra-se que a aleatorização completa não é possível porque torna-se muito difícil a mudança de níveis de alguns fatores. Os fatores com maior dificuldade de serem alterados formam o delineamento principal enquanto os fatores mais fáceis de serem variados são executados nos sub-plot(s).

Devem-se considerar como os dados serão coletados e incorporar todas as restrições de aleatorização nas análises. Como indicado por John (1971), alguns planejamentos são similares ao split-plot, com vários delineamentos completos (main-plot) cada um dividido em n sub-plot(s). A situação é também similar ao chamado sub-sampling, como descrito por Ostle (1963). John (1971) também estabelece que, se em uma análise de planejamento experimental fatorial todos os efeitos principais e de interações são significativos, então deve se examinar cuidadosamente como os dados foram coletados. Pode ocorrer que restrições de aleatorização no modelo não sejam computadas para a análise, e conseqüentemente, os dados não devam ser analisados como um fatorial. Anderson e Mclean (1974, p 191) apresentam um exemplo onde o experimentador confunde um fatorial com um planejamento split-plot.

O estudo das variáveis de mistura e processo no sistema de extração por fase única

Os métodos matemáticos de tratamento de dados químicos vêm se consolidando como ferramentas indispensáveis à química analítica moderna. Sendo estudados na área chamada quimiometria, estas novas ferramentas contribuem para um melhor desenvolvimento das novas metodologias analíticas, bem como um melhor equacionamento e aprimoramento das já existentes. Dentre estes métodos matemáticos destacam-se os de planejamento fatorial (Box e colaboradores, 1978) e o de experimentos com misturas (Cornell 1990), muito utilizados para otimização de experimentos em química analítica. Já os planejamentos envolvendo as variáveis de mistura e de processo conjuntamente, não vêm tendo boa difusão em química. Um dos poucos trabalhos indexados é o da aplicação da técnica de split-plot na otimização do procedimento de determinação do cromo (VI) pelo método catalítico da o-dianisidina (Reis e colaboradores, 1998). Como variáveis de processo tinham-se as concentrações de ácido clorídrico, água oxigenada e o-dianisidina e como variáveis de misturas, as composições do meio reacional formado por água, acetona e dimetilformamida.

O procedimento de extração líquido-líquido encontra-se bem descrito na literatura, enquanto que o procedimento de extração por fase única não apresenta estudo voltado ao seu modelamento matemático. Os métodos quimiométricos podem servir para equacionar os vários fatores envolvidos nesta técnica. As variáveis dependentes de misturas e os fatores independentes, ou de processo, podem ser estudados com a técnica de planejamento split-plot.

Existem duas maneiras de se executar o planejamento split-plot. A primeira é fixar as condições das variáveis de processo (P) e executar os experimentos nas diversas composições de mistura (M) de interesse, sendo esta maneira a escolhida neste trabalho. A segunda maneira seria fixar as composições de M e executar os experimentos variando-se as condições de P (Cornell, 1988), conforme indicado na Figura 1.

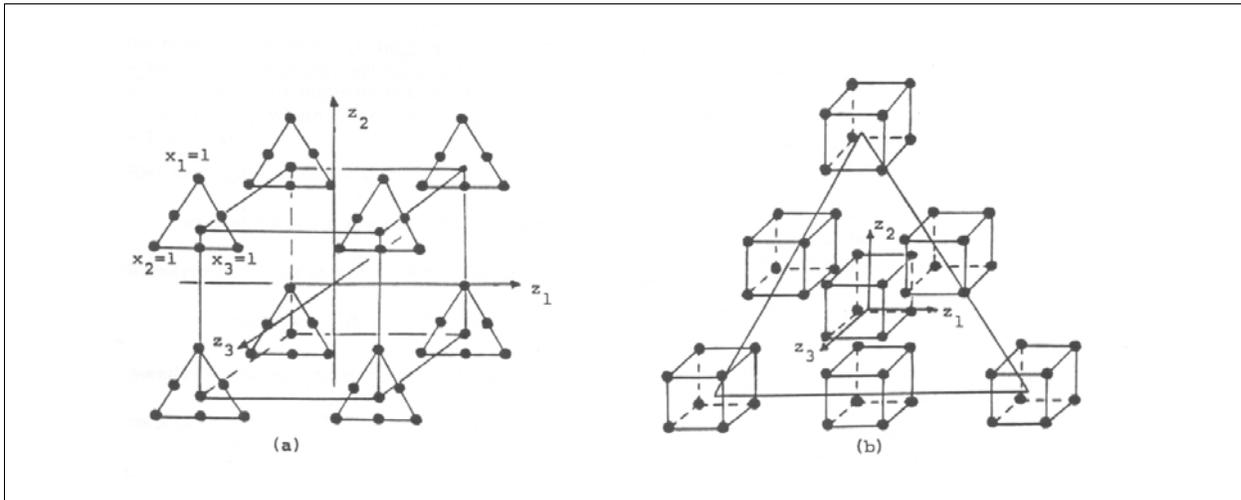


Figura 1: Representação gráfica dos planejamentos split-plot, mantendo-se fixas as variáveis de processo (P) e variando-se as de misturas (M), desenho (a). Mantendo-se fixas as variáveis de misturas (M) e variando-se as variáveis de processos (P), desenho (b) (Cornell, 1988).

Com o design experimental escolhido, obtém-se como efeito main-plot o efeito relativo às mudanças dos níveis das variáveis de processo, seguindo-se do sub-plot os efeitos relativos às mudanças das composições de misturas. Tem-se desta maneira um efeito médio das composições de misturas em todas as condições de processos utilizadas, além de se ter uma medida de quanto se altera as propriedades de misturas com as mudanças das variáveis de processo.

Uma forma de representar os efeitos das variáveis de misturas é um modelo polinomial tipo Scheffé com q componentes x_1, x_2, \dots, x_q onde $x_i \geq 0$; e $x_1+x_2+\dots+x_q=1$, como na Equação (12). Tem-se para primeiro grau:

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \varepsilon \quad (20),$$

para segundo grau, como na Equação (13):

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (21)$$

e para terceiro grau:

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \varepsilon \quad (22).$$

Para as variáveis de processo, expressam-se de forma polinomial. Com n variáveis de processo, z_1, z_2, \dots, z_n , teremos como efeito principal:

$$\hat{Y} = \alpha_0 + \alpha_1 z_1 + \dots + \alpha_n z_n = \alpha_0 + \sum_{l=1}^n \alpha_l z_l + \varepsilon \quad (23),$$

e como efeito principal + efeito de interação:

$$\hat{Y} = \alpha_0 + \sum_{l=1}^n \alpha_l z_l + \sum_{l<m}^n \alpha_{lm} z_l z_m + \varepsilon \quad (24).$$

A forma de execução do planejamento e conseqüentemente a combinação do modelo contendo os componentes de mistura e as variáveis de processo dependem do tipo de informação que é desejada. Primeiro, podem ser estimados os valores das interações entre os componentes de mistura em cada uma das condições de processo. Torna-se possível determinar se mudanças nas condições de processo afetam as propriedades das interações dos componentes de mistura. Segundo, podem ser estimados os efeitos das variações nas condições de processo e se influenciam a resposta, indicando se são estes efeitos os mesmos para todas as composições de misturas.

No primeiro caso, onde o delineamento sub-plot é direcionado para as variáveis de mistura, representa-se a equação para três componentes de misturas e duas variáveis de processo da seguinte forma:

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^3 \beta_i (\alpha_0 + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_{12} z_1 z_2) x_i = \sum_{i=1}^3 (\beta_i^0 x_i + \beta_i^1 x_i z_1 + \beta_i^2 x_i z_2 + \beta_i^{12} x_i z_1 z_2) + \varepsilon \quad (25).$$

Tomando-se como base o trabalho apresentado por Cornell (1988), quando o experimento é executado de forma completamente aleatória, uma estimativa da variância do erro experimental é obtida através das replicatas medidas em cada ponto experimental. Apenas a estimativa simples da variância do erro experimental, σ^2 , é necessária para os testes de hipótese nos coeficientes dos modelos (Cornell, 1988).

Quando descrevemos os experimentos através de planejamentos split-plot com as variáveis de processo estudadas separadamente e os blocos como variáveis de mistura, o erro entre as combinações de variáveis de processo (unidades de planejamento principal) é o chamado erro main-plot e o erro entre as combinações das variáveis de mistura, erro sub-plot.

Neste caso, para se obter medidas separadas (ou estimadas) da variância dos erros sub-plot e main-plot, é recomendado que a seqüência de experimentos de entrada sejam replicados no mínimo duas vezes (Cornell, 1988). Outra maneira de se estimar os erros caso restrições econômicas sejam impostas e sendo impossível replicar o conjunto de experimentos uma segunda vez, o uso de técnicas como a do gráfico de probabilidade acumulada ou a conjunção de termos de alta ordem do modelo para produzir uma estimativa de variância do erro podem ser usadas. Apesar disto, estas técnicas quando usadas com o modelo split-plot não rendem boas estimativas das variâncias dos erros do planejamento principal e do bloco, por causa dos poucos graus de liberdade para ambas as estimativas (Cornell, 1988).

Pode-se estimar o erro main-plot através da interação do efeito do tratamento principal, ou main-plot, com o efeito das replicatas, representado por (RM_{ij}) na Equação 26 (Wooding, 1973 e Montgomery, 1991).

$$Y_{ijkl} = \mu + R_i + M_j + RM_{ij} + S_k + RS_{ik} + MS_{jk} + RMS_{ijk} + \varepsilon_{l(ijk)} \quad (26)$$

onde, em nosso estudo:

μ = média global;

R_i = efeito de replicata i^{th} , $i=1$ e 2 ;

M_j = efeito do tratamento principal $j = 1,2,3$ e 4 ;

S_k = efeito do k^{th} tratamento sub-plot $k=1,2,3$;

RM_{ij} = efeito da interação dos tratamentos principais (replicatas);

RS_{ik} = efeito de interação dos tratamentos sub-plot(s) (replicatas);

MS_{jk} = interação main-plot e sub-plot;

RMS_{ijk} = interação de replicata pelo main-plot e pelo sub-plot;

$\varepsilon_{l(ijk)}$ = erro aleatório associado.

Quando avaliamos o modelo composto descrito pela Equação (26) consideram-se os tratamentos main-plot e sub-plot fixos, sendo apenas aqueles tratamentos que aparecem no experimento de interesse, com relação as replicatas, considerados aleatórios. Assim os termos representados na Equação (26), considerados aleatórios e distribuídos independentemente um dos outros são: RM_{ij} , R_i , RS_{ik} , RMS_{ijk} , $\varepsilon_{l(ijk)}$. Tais termos são considerados com distribuição Normal, média zero e variância σ^2 . Os termos fixos são, como consequência, μ , M_j ($\sum_{j=1}^p M_j = 0$), S_k

$$\left(\sum_{k=1}^m S_k = 0 \right) \text{ e } MS_{jk} \left(\sum_{j=1}^p MS_{jk} = \sum_{k=1}^m MS_{jk} = 0 \right).$$

Na análise dos resultados quando se usa a forma do modelo convencional, Equação (26), tem-se interesse principalmente na comparação entre a média do delineamento main-plot e entre a média do delineamento sub-plot. Estimativas dos componentes de variância, σ_R^2 , σ_{RM}^2 , σ_{RS}^2 , σ_{RMS}^2 e σ_e^2 são necessários para a execução do teste de hipótese em comparações específicas entre as médias.

A análise de variância (ANOVA) correspondente ao modelo (26) é apresentada na Tabela 5. Baseada na expressão do quadrado da média esperada, $E(MS)$, na Tabela 5, os testes de hipótese são executados avaliando-se os efeitos dos tratamentos main-plot (Z) e tratamentos sub-plot (X) e as interações dos tratamentos main e sub-plot (ZX), respectivamente, envolvendo o cálculo dos valores das razões de F, $F=MSZ/MSRZ$, $F=MSX/MSRX$ e $F=MSZX/MSRZX$, e comparando os valores calculados com os correspondentes valores de F_{tabelado} (Cornell, 1988).

Quando o número de replicatas e/ou número de tratamentos sub-plot são pequenos, os termos RS_{ik} e RMS_{ijk} podem ser englobados com o termo $\varepsilon_{(ijk)}$ para formar um termo de erro de sub-plot, produzindo um teste mais eficaz para os efeitos dos tratamentos sub-plot. Sendo o que ocorre com o nosso trabalho. Este aumento da precisão nas comparações entre os tratamentos sub-plot é um dos objetivos do delineamento de experimentos em estágios de unidades principais e sub-unidades (Cornell, 1988).

Tabela 5: Análise de variância para o tratamento main-plot correspondendo às variáveis de processo e o tratamento sub-plot correspondendo às variáveis de misturas.

Fonte de variação	GL	Média Quadrática	Média Quadrática Esperada - $E(MS)$
Replicatas (R)	(r-1)	MSR	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2 + mP\sigma_R^2$
Tratamentos main-plot (M = Z)	(P-1)	MSZ	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2 + r\theta_Z^2$
Interação replicata x main-plot (RM = RZ)	(r-1)(P-1)	MSRZ	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2$
Tratamentos sub-plot (S = X)	(m-1)	MSX	$\sigma_e^2 + rP\theta_X^2 + \theta_X^2$
Interação replicata x sub-plot (RS = RX)	(r-1)(m-1)	MSRX	$\sigma_e^2 + r\theta_{RX}^2$
Interação main x sub-plot (MS = ZX)	(P-1)(m-1)	MSZX	$\sigma_e^2 + \sigma_{RZX}^2 + r\theta_{ZX}^2$
Interação replicata x main x sub-plot (RMS = RZX)	(r-1)(P-1)(m-1)	MSRZX	$\sigma_e^2 + \sigma_{RZX}^2$
Erro	0	MSE	σ_e^2

$\theta_Z^2, \theta_X^2, \theta_{ZX}^2$ na expressão de $E(MS)$ representam os fatores dos efeitos usualmente da forma $\sum (Z - \bar{Z})^2, \sum (X - \bar{X})^2$ e $\sum (Z - \bar{Z})(X - \bar{X})$.

Deve-se notar que os coeficientes estimados dos modelos equacionados são funções lineares dos valores médios das respostas nos pontos do planejamento split-plot. As variâncias dos valores médios das respostas são funções dos componentes de variância associados com os termos específicos no modelo. Assim, as variâncias dos coeficientes estimados nos modelos descritos são também funções das variâncias dos componentes.

O planejamento split-plot apresenta-se como uma forma de operacionalizar o estudo da técnica de extração por fase única de modo multivariado, devido as restrições de aleatorização dos experimentos. No presente estudo o planejamento split-plot foi escolhido por simplificar o preparo das composições em misturas em cada nível do planejamento das variáveis de processo, permitindo o estudo conjunto destas variáveis de processos e misturas. Estudos em que são ajustados os dois tipos de fatores simultaneamente são bastante raros, especialmente em estudos químicos. Se existirem efeitos de interação entre as variáveis de processo e variáveis de mistura as condições de otimização dificilmente serão descobertas usando procedimentos restritos a um tipo de variável.

Nossa restrição experimental foi a necessidade do preparo das composições de misturas com utilização de apenas uma condição de processo por vez. O trabalho experimental de se preparar cada mistura individualmente em níveis diferentes de variáveis de processo seria muito mais trabalhoso e susceptível a erros experimentais, além de ser inviável na prática.

O objetivo do presente estudo é modelar o sistema de extração por fase única através de equações matemáticas, relacionando as influências das variáveis de misturas (proporções de água, etanol e metil-isobutil-cetona) com as variáveis de processo (concentrações de tenoiltrifluoroacetona e de ácido ou base).

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes e solventes utilizados foram de grau PA. A água deionizada foi utilizada com resistividade de no mínimo 18 MΩcm. Utilizaram-se vidrarias com volumes aferidos por massa em balança analítica.

A solução de ácido nítrico utilizada foi padronizada com carbonato de sódio, previamente seco, e a solução de hidróxido de amônio foi padronizada contra esta solução, segundo procedimentos estabelecidos por Morita e Assumpção (1972) e por Baccan e colaboradores (2001).

Foram usadas soluções estoques padrões de 1000 mgL⁻¹ em Fe⁺³ e Cu⁺², marca Merck®, para a obtenção de 250 µg de cada íon nos sistemas de extração.

A desenvolvimento experimental do trabalho passou pelas seguintes etapas: obtenção do diagrama de fases para o sistema e definição da região de estudo, verificação inicial do comportamento do pH na região de composição das misturas de solventes escolhidas para estudo, estabelecimento das condições de experimentação e o tratamento dos resultados.

Obtenção do diagrama de fases e definição da região de estudo

Para a obtenção do diagrama de fases, o chamado diagrama de Gibbs-Rozeboom, utilizado para estudar comportamento de homogeneidade entre componentes de misturas, utilizou-se a técnica de titulação de fases (Siggia and Hanna, 1949).

Partindo-se de misturas com proporções diversas de etanol e metil-isobutil-cetona (MIC), com massas conhecidas e adicionadas em erlenmeyer, adicionou-se água através de bureta de 25,00 mL até se visualizar o ponto de opalescência das fases. Procedeu-se, portanto, a chamada titulação de fases (Siggia and Hanna, 1949), anotando-se a massa de água adicionada. Para misturas com pequena proporção de água, partiu-se inicialmente com a mistura de água e etanol para ser titulada, usando-se como titulante, nestes casos, a MIC.

Como a técnica de extração em estudo necessita inicialmente que se forme uma região de fase homogênea, com posterior adição de excesso de um dos componentes imiscíveis entre si, deve-se trabalhar acima da linha que delimita a quebra de fases, indicada na Figura 2. Além disto, outro fator qualitativo observado é a aparência da fase orgânica, após o rompimento de fases, quanto a formação de emulsão ou obtenção de solução transparente.

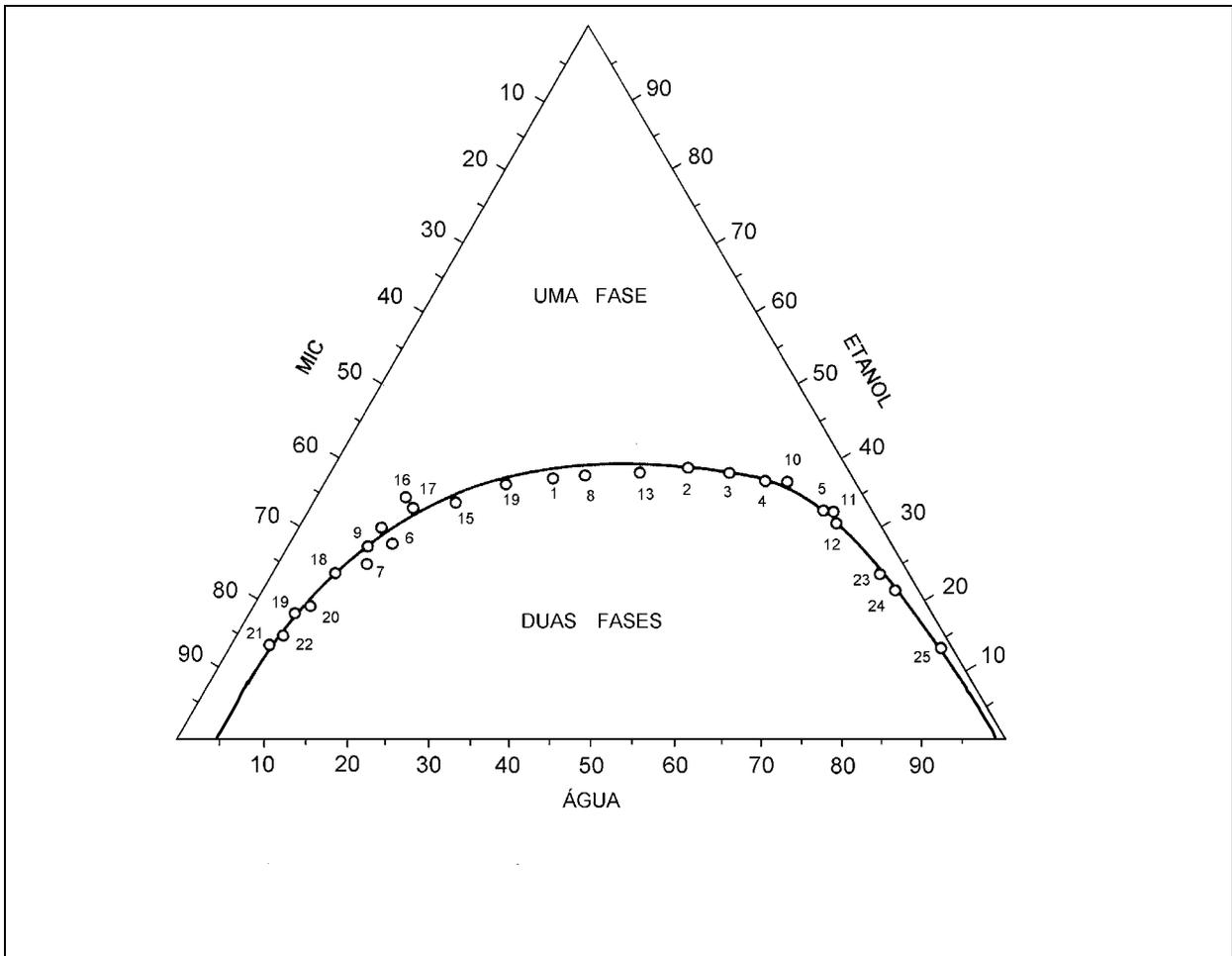


Figura 2: Diagrama de Gibbs-Rozebomm para o sistema de mistura água-etanol-metil-isobutil-cetona, destacando-se as regiões com uma e duas fases e apresentando a linha que delimita a quebra de fases, traçada com os pontos obtidos da titulação de fases.

Prepararam-se misturas de água, etanol e MIC, procurando-se obter uma massa final de 20 g, executando-se o rompimento de fases pela adição destas misturas sobre 80 mL de água deionizada. O sistema utilizado foi similar ao descrito por Silva e Martins (1992), constituído por um funil de separação e um funil analítico com sua extremidade afinada, conforme Figura 3. A variação empregada foi que o funil de separação foi utilizado sem corte e o funil de adição posicionado no centro do funil de separação.

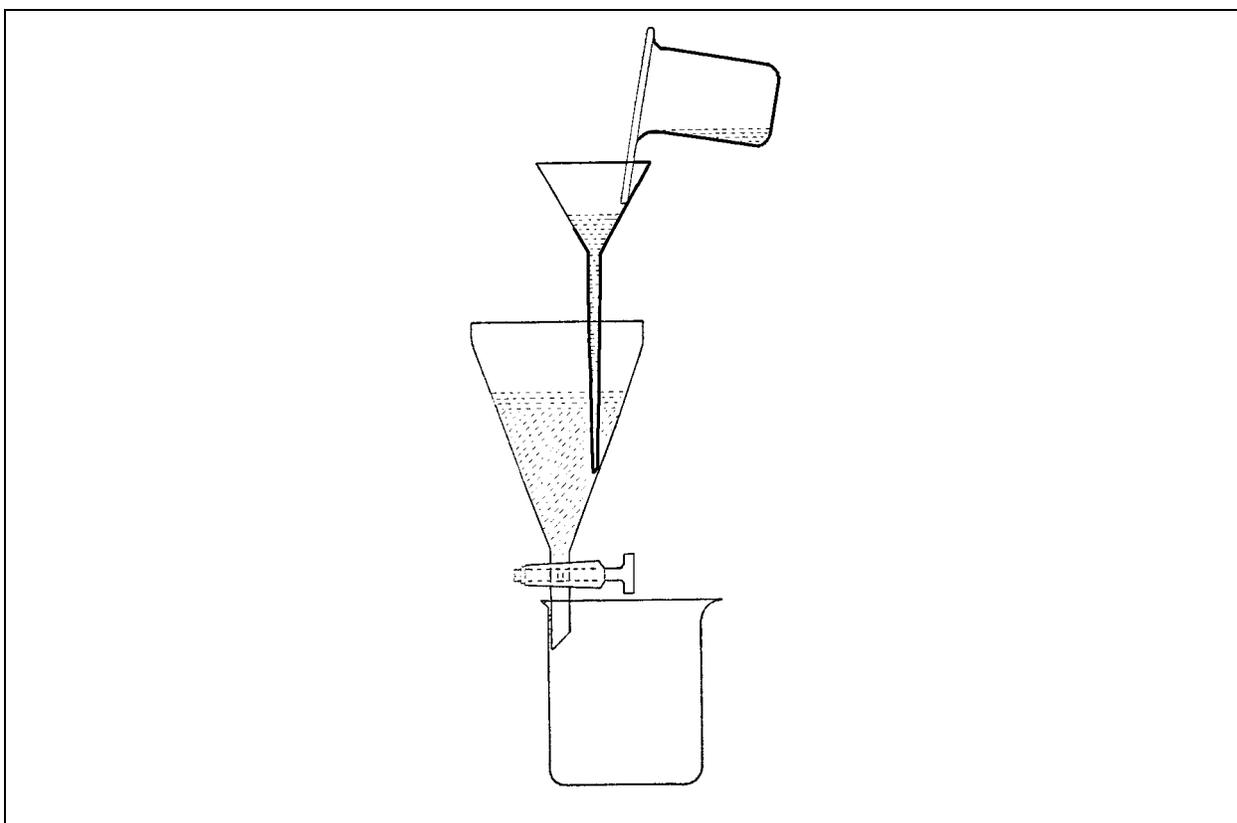


Figura 3: Sistema experimental para o procedimento de extração por fase única, Silva e Martins (1992).

Comportamento do pH na região escolhida para estudo

Após a definição da região homogênea com composições de água, etanol e MIC, verificou-se o pH em função da adição de soluções de ácido nítrico ou de hidróxido de amônio nesta região, servindo como base para a discussão dos resultados de extração posteriormente obtidos.

Encontrou-se uma distribuição do pH nominal em fase única (pH_{FU}) (Martins, 1974) em função das concentrações de ácido (HNO_3) ou base (NH_4OH) presente nas misturas, com composições definidas pela região homogênea escolhida.

Para 20,00 g de 11 composições de misturas homogêneas distribuídas na região de interesse, foram medidos os respectivos valores de pH. Adicionou-se a cada uma das 11 misturas: 0,5 e 1,0 mL de HNO_3 0,96 mol L^{-1} ; 0,5 e 1,0 mL de solução aquosa de NH_3 0,80 mol L^{-1} , além de medir o pH sem a adição de base ou ácido. Totalizou-se, portanto, 55 leituras de pH. Garantiu-se sempre uma massa final de 20,00 g.

Utilizou-se um medidor de pH marca Metrohm, modelo 691-pHmeter.

Escolha das condições de experimentação

Para o estudo do sistema de extração por fase única através da técnica de planejamento split-plot utilizaram-se massas de misturas de 20,00 g e quebraram-se as fases com adição de cada mistura sobre 75,00 mL de água em funil de separação.

Obtiveram-se os resultados das extrações de 250 μg de Fe^{2+} ou 250 μg de Cu^{2+} variando-se as concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido ou base (variáveis de processo), além das proporções dos componentes das misturas, água, etanol e metil-isobutil-cetona (MIC) (variáveis de mistura). Foram empregados dois níveis para as variáveis de processo: 0,01 ou 0,001 mol kg^{-1} em TTA e 0,05 mol kg^{-1} em HNO_3 ou 0,04 mol kg^{-1} em NH_4OH . As onze composições de mistura continuam

de 5 a 37,5% m/m em água, de 42,5% a 65% m/m em etanol e de 20 a 52,5% m/m em MIC.

Após as extrações por fase única, coletou-se a fase aquosa em balão volumétrico de 100,00 mL, adicionando-se 1,000 mL de HNO₃ concentrado, completando-se o volume com etanol.

A fase orgânica era recolhida da mesma forma em balão volumétrico de 100,00 mL, procedendo-se a adição de 1,000 mL de HNO₃ concentrado, completando-se o volume com etanol.

As determinações das concentrações de Fe³⁺ e Cu²⁺, tanto na fase aquosa como orgânica, foram executadas em espectrofotômetro de absorção atômica com chama, marca Perkin Elmer, em comprimento de onda de 248,3 e 324,8 nm, com corrente de lâmpada de 30 e 13 mA e fenda de 0,20 e 0,70 mm, respectivamente.

Cada ponto correspondente às variações nas composições das misturas foi preparado em duplicata em cada combinação das variáveis de processo, obtendo-se assim 88 experimentos com 176 determinações da concentração de cada metal em estudo, metade em fase aquosa e metade em fase orgânica.

A Figura 4 ilustra o sistema empregado com a visualização das fases após o rompimento. A fase orgânica, menos densa, apresenta-se avermelhada devido a característica do complexo formado entre o Fe³⁺ e TTA.



Figura 4: Sistema de extração empregado após o rompimento das fases e a presença da fase orgânica de MIC, avermelhada, indicando a complexação do Fe(III) com TTA.

Os tratamentos dos dados

Após a obtenção dos resultados das porcentagens de extração, com os resultados da concentração dos metais estudados (ferro e cobre) nas fases aquosa e orgânica, utilizaram-se os programas computacionais desenvolvidos para a

otimização em planejamento com misturas (Barros Neto e colaboradores, 2003), bem como o programa desenvolvido especificamente para modelamento com a técnica de split-plot (Bortoloti e Bruns 2002).

Com as obtenções das tabelas de análises de variância, pode-se avaliar a adequação dos modelos obtidos, bem como o maior ou o menor efeito no uso de modelamentos quadráticos ou lineares em componentes de mistura e linear ou bilinear em variáveis de processo.

Os gráficos de resíduos e de probabilidade acumulada serviram de base para a verificação da falta de ajuste dos modelos split-plot possibilitando, apesar disto, selecionar o modelo mais adequado.

Ao final dos trabalhos, selecionaram-se as condições de processo e misturas que apresentaram melhores rendimentos de extrações para ferro e cobre. Procederam-se as extrações variando-se o pH nominal das composições de misturas escolhidas para a extração de ferro (5% m/m em água, 65% m/m em etanol e 30% m/m em MIC) e para a extração de cobre (21,35% m/m em água, 42,5% m/m em etanol e 36,25% m/m em MIC).

Prepararam-se curvas de analíticas com a extração dos metais ferro e cobre em um ponto de composição de misturas que apresentou extrações representativas de ambos. Para a composição de 11,72% m/m em água, 48,12% m/m em etanol e 40,16% em MIC, com concentrações de $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ em TTA e $0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ em NH_4OH , procederam-se extrações de 10 a 250 μg para ferro e cobre. Após as extrações, as fases orgânicas e aquosas eram recolhida em balões volumétricos de 100,00 mL, adicionava-se 1,000 mL de HNO_3 concentrado e completava-se o volume com etanol para posterior leitura. Prepararam-se também curvas analíticas, como descrito anteriormente, com recolhimento da fase orgânica após a extração em balões volumétricos de 10,00 mL, objetivando a concentração dos elementos para leitura, neste caso utilizando de 1 a 25 μg de ferro e cobre.

Com a obtenção dos valores dos fatores dos modelos pode-se discutir as influências das variáveis em estudo sobre o comportamento do sistema, no caso sobre a porcentagem de extração de cobre e ferro. As influências na variabilidade dos resultados para o delineamento main-plot e sub-plot podem ser verificadas

através da análise de variância. Outra informação de interesse é a relação entre as variáveis de processos e misturas estudadas, sendo possível a verificação da interação existentes entre elas.

Podem-se visualizar as superfícies de resposta para o delineamento sub-plot em cada condição de variáveis de processo empregadas, indicando-se regiões de melhor rendimento quanto a extração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguem-se as apresentações dos resultados obtidos neste trabalho, com enfoque inicial no sistema de extração por fase única utilizado, através de uma abordagem empírica da técnica. A seguir apresentam-se os resultados referentes às medidas dos valores de pH nominal das várias composições de misturas escolhidas para o estudo. Este pH nominal por convenção (Martins, 1974) será chamado de pH_{FU} também neste texto. Será iniciada, então, uma discussão em torno dos resultados do planejamento split-plot, com a escolha dos fatores e seus níveis, a sistemática de execução e interpretação das equações envolvidas, baseando-se no entendimento do uso deste tipo de planejamento para estudo das variáveis de misturas e processos (Cornell, 1988).

Concluindo serão apresentados alguns resultados de curvas analíticas em condições de processo e composição de misturas escolhidas a partir dos modelos obtidos.

Estudo preliminar do sistema empregado

A obtenção do diagrama de fases é importante pois, apesar do sistema de extração por fase única empregado ter sido estudado por técnicas univariadas (Silva e Martins, 1992), neste trabalho executou-se a preparação das composições de mistura a partir de medidas de massa. Tornou-se necessário a delimitação exata da fronteira entre a região homogênea e a região bifásica. O diagrama de Gibbs-Rozebomm para o sistema água-etanol-metil-isobutil-cetona foi obtido, como mostrado na Figura 2.

De posse do diagrama observou-se o mesmo comportamento anteriormente obtido nos estudos para este sistema, ou seja, uma divisão equivalente entre as duas regiões, característica importante ao procedimento de extração por fase única por possibilitar maior flexibilidade nas preparações das soluções e no rompimento das fases.

No procedimento de extração por fase única, parte-se de uma solução homogênea, seguindo-se da adição de excesso de um dos componentes imiscíveis,

no caso específico a água. A escolha da água como o componente a ser adicionado para a quebra de fases, reside no fato de se obter, ao final, uma quantidade menor de solvente que contém a espécie de interesse, aumentando sua concentração em relação ao procedimento de rompimento de fases feito com MIC, pois, caso este tivesse sido utilizado a espécie de interesse seria diluída na fase orgânica final.

Estipulou-se a região do sistema ternário em estudo favorável a realização das extrações. Experimentalmente foi verificado que, para se obter uma rápida quebra de fases sem a formação de emulsão, o sistema deveria ser delimitado com proporções de 5 a 37,5 % m/m em água, de 20 a 52,5 % m/m em MIC e de 42,5 a 65 % m/m em etanol. Esta delimitação gera a região de estudo indicada na Figura 5 e em destaque na Figura 6. As composições das misturas para a região estudada encontram-se na Tabela 6.

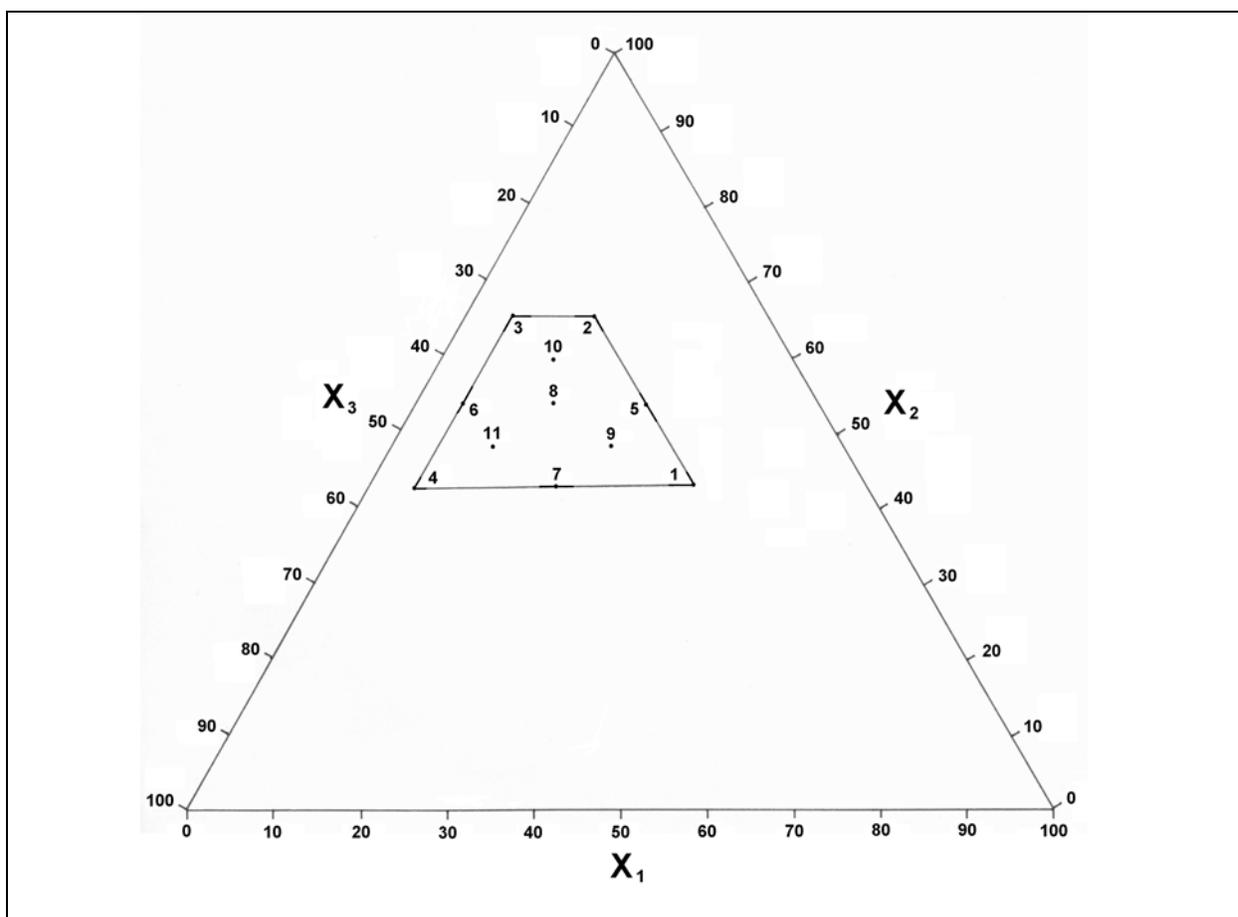


Figura 5: Sistema de mistura água (X_1), etanol (X_2) e metil-isobutil-cetona (X_3), destacando-se a região de estudo.

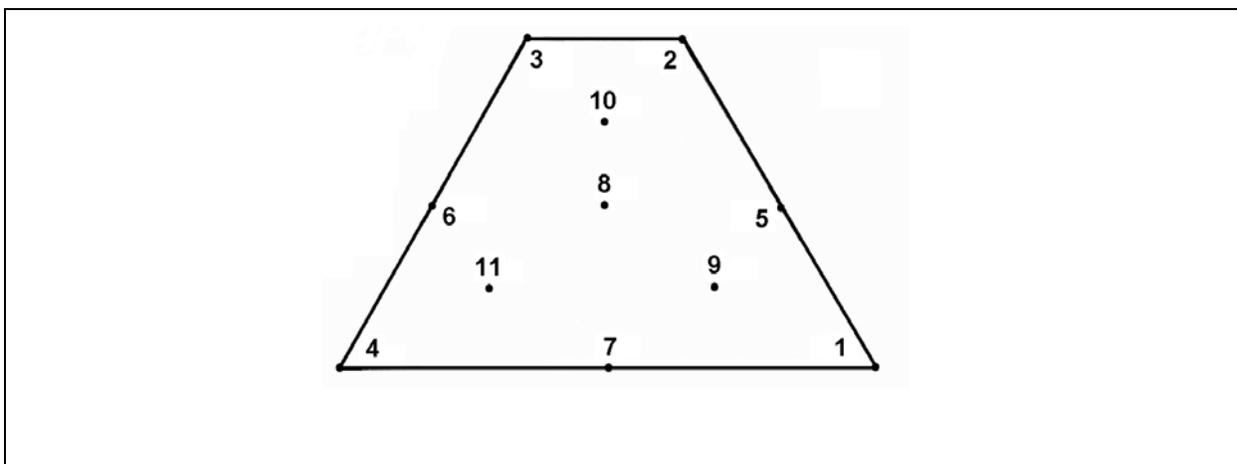


Figura 6: Destaque da região de estudo com os pontos do planejamento em mistura executado como delineamento sub-plot no planejamento split-plot empregado.

Tabela 6: Composições das misturas para os pontos escolhidos para o delineamento experimental em misturas (delineamento sub-plot) do planejamento split-plot em estudo.

Ponto	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11
%Água	37,50	15,00	5,00	5,00	26,25	5,00	21,25	15,62	25,16	12,81	11,72
%Etanol	42,50	65,00	65,00	42,50	53,75	53,75	42,50	53,75	48,12	59,38	48,12
%MIC	20,00	20,00	30,00	52,50	20,00	41,25	36,25	30,63	26,72	27,81	40,16

Executaram-se vários testes com formação de misturas ternárias ao longo da região monofásica, encontrando-se a delimitação apresentada com as composições de misturas com melhores rendimentos qualitativos com relação a quebra de fases. A composição de misturas que delimitaria a região de estudo como um triângulo equilátero apresentou emulsão quando do rompimento das fases. A maior proporção de etanol provoca este efeito. Optou-se por retirá-lo, delimitando a região como um trapézio, mesmo dificultando o planejamento em mistura (delineamento sub-plot) subsequente.

Verificação do comportamento do pH nas composições empregadas

Variaram-se as quantidades de ácido e base em cada um dos 11 pontos do sistema ternário em estudo, indicados na Figura 6, e procederam-se as leituras dos pH_{FU} . As quantidades de ácido e base presentes em cada mistura, bem como os respectivos valores de pH_{FU} , encontram-se na Tabela 7.

Verifica-se que em proporções com menor quantidade de água obtém-se valores menores de pH, além de uma pequena diminuição na amplitude total das variações do pH para estas quantidades de ácido e base utilizadas.

Tabela 7: Porcentagem dos componentes do sistema ternário em estudo na região de interesse. Valores de pH nominais encontrados, variando-se quantidades de ácido e base.

Ponto	% Componente m/m			pH (*) em função da quantidade de ácido, base ou água em 20,00 g de mistura final									
	Água	Etanol	MIC	HNO_3 0,96 mol L ⁻¹				Água		Solução de NH_3 0,80 mol L ⁻¹			
				1000 (μL)	500 (μL)	1000 (μL)	500 (μL)	1000 (μL)	500 (μL)	1000 (μL)	500 (μL)	1000 (μL)	
1	37,50	42,50	20,00	1,55	1,58	1,85	1,87	5,05	5,60	9,97	10,53	10,27	10,80
2	15,00	65,00	20,00	1,48	1,47	1,77	1,76	4,20	5,06	9,57	9,98	9,94	10,32
3	5,00	65,00	30,00	0,95	0,98	1,20	1,24	4,18	3,94	9,08	9,54	9,44	9,83
4	5,00	42,50	52,50	0,84	0,85	1,08	1,13	3,66	3,92	8,82	9,22	9,18	9,54
5	26,25	53,75	20,00	1,57	1,58	1,86	1,88	5,36	5,14	9,72	10,22	10,04	10,57
6	5,00	53,75	41,25	0,97	0,90	1,09	1,14	3,63	3,87	8,85	9,34	9,24	9,63
7	21,25	42,50	36,25	1,45	1,47	1,69	1,76	5,00	5,32	9,33	10,04	9,68	10,40
8	15,62	53,75	30,63	1,46	1,45	1,75	1,73	5,77	4,74	10,04	9,92	10,33	10,22
9	25,16	48,12	26,72	1,51	1,55	1,80	1,84	5,24	4,67	10,27	10,16	10,60	10,52
10	12,81	59,38	27,81	1,36	1,42	1,64	1,68	4,54	5,01	9,93	9,81	10,32	10,13
11	11,72	48,12	40,16	1,28	1,30	1,51	1,56	4,62	4,23	9,77	9,61	10,15	9,94
12 (**)	100	-	-	1,22	1,21	1,52	1,53	5,22	5,07	10,86	10,83	11,00	11,04

(*) Medidas em duplicatas em dias diferentes, pH em água e pH nominal nas composições estudadas.

(**) Medidas em 20,00 g de água.

Os resultados mostrados na Tabela 7 podem ser representados pela Figura 7, verificando-se o mesmo comportamento dos valores de pH nominais medidos em quaisquer composições de misturas empregadas, bem como em água.

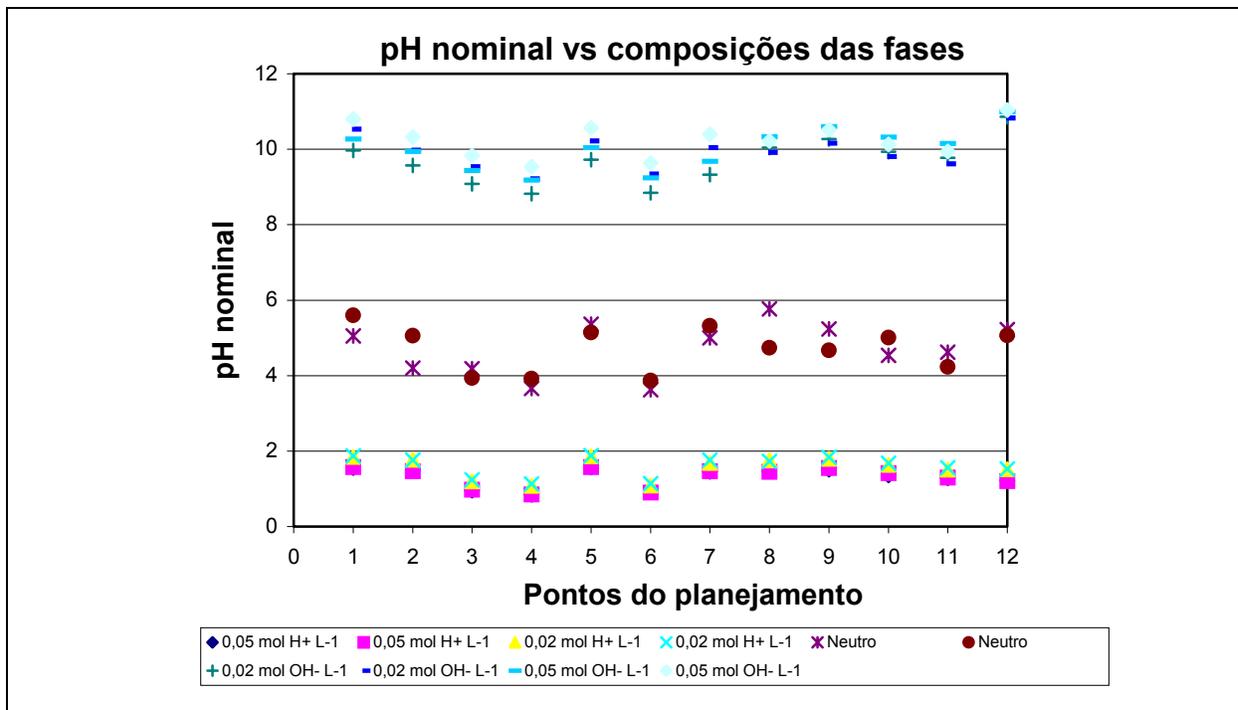


Figura 7: Valores de pH nominais medidos em função da composição das fases para diferentes quantidades de ácido ou base adicionadas, conforme Tabela 7.

Seleção dos níveis das variáveis de processo

Passou-se a considerar o sistema de extração e as variáveis de processo e mistura a serem estudadas.

A concentração de tenoiltrifluoracetona (TTA) de $1,72 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, utilizada por Silva e Martins (1992), referia-se a concentração no volume total de fase única preparada com uma mistura homogênea contendo 2 mL de água, 7,5 mL de etanol e 5 mL de MIC, tendo-se um volume final de 14,5 mL. Como as densidades dos componentes são, respectivamente, 1,0; 0,79 e 0,79 g cm^{-3} , pode-se estimar

uma concentração de TTA igual a $2,1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ para o sistema descrito pelos autores. Considerando estes aspectos, adotou-se a concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, como nível inferior, e $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$, como nível superior, para a variável de processo TTA.

Vale ressaltar que a concentração de $2,1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ de TTA já está em excesso, obtendo-se a mesma eficiência de extração com metade desta concentração (Silva e Martins, 1992). Como optou-se por trabalhar com 250 μg de ferro e 250 μg de cobre, metade da concentração utilizada por Silva e Martins (1992), diminuiu-se a concentração de TTA.

O uso de 250 μg de metal, tomados a partir de soluções estoques padrões de 1000 mg L^{-1} em ferro e cobre, foi escolhido devido a necessidade de diluição para as determinações em maiores concentrações. Optou-se assim pelo uso de menores quantidades de cada elemento estudado.

Apresentam-se na Tabela 8 as concentrações dos dois fatores em estudo, concentração de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e concentração de ácido ou base adicionada, sendo denominados como Fator 1 e Fator 2, respectivamente.

Tabela 8: Concentrações dos fatores estudados, chamados no planejamento split-plot de variáveis de processo e representando o delineamento main-plot.

Níveis	Fator 1: TTA	Fator 2: ácido ou base
-	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$	$0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em H^+
+	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$	$0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ em OH^-

Em cada combinação dos níveis das variáveis de processo foram executadas as extrações por fase única em todos os 11 pontos indicados na Figura 5 e 6, correspondentes a região de estudo. O planejamento experimental resultante pode ser ilustrado como indicado na Figura 8.

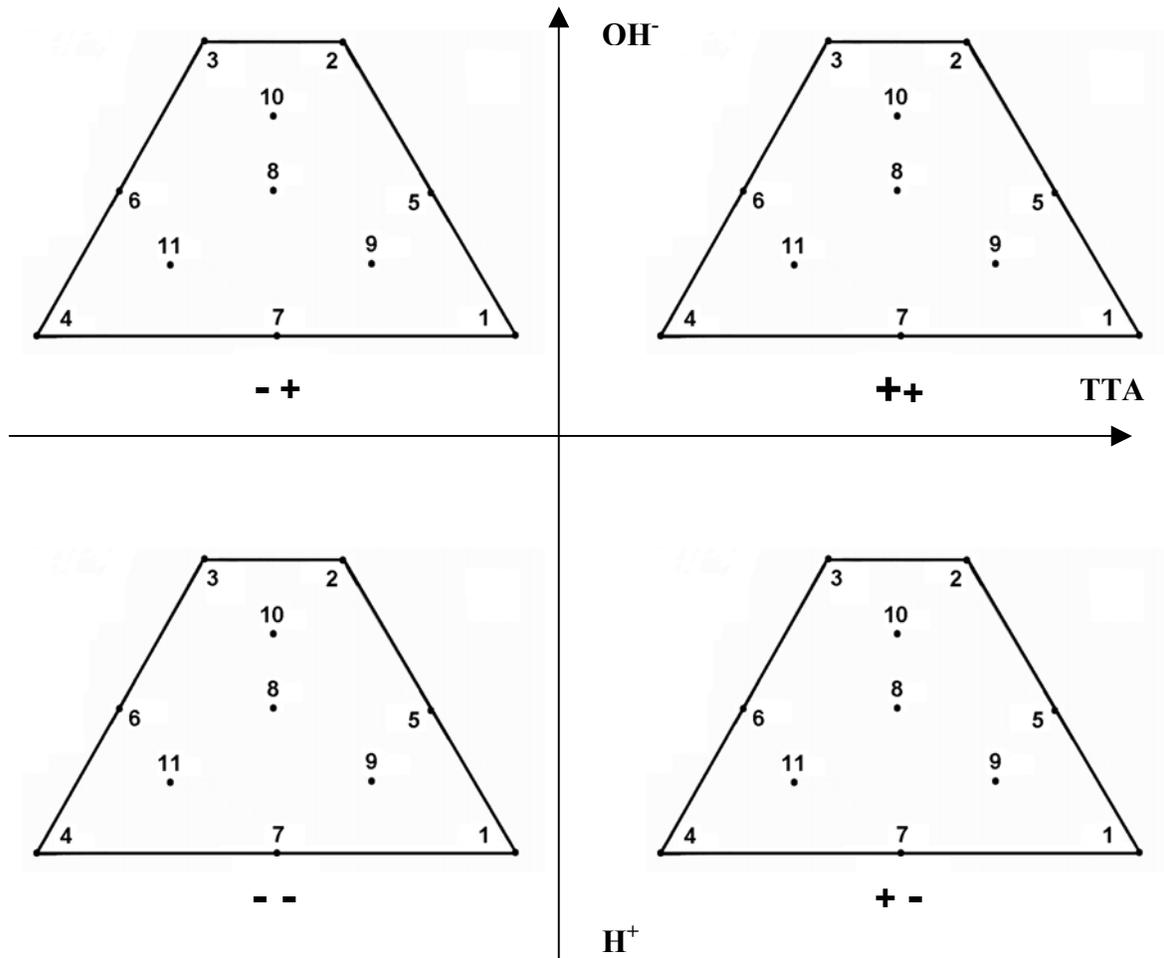


Figura 8: Planejamento experimental utilizado. Região em forma de losango, indicando os componentes de mistura, com 11 composições testadas. Posições - +, + +, - - e + -"representando as combinações entre as diferentes concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido (H⁺) ou base (OH⁻) adicionadas.

Sistemática de obtenção e interpretação das equações envolvidas

A partir dos resultados das concentrações dos metais na fase orgânica e aquosa, procederam-se os cálculos dos modelos correspondentes. Os modelos obtidos e as tabelas com as respectivas análises da variância encontram-se anexos

(Anexo 1). Para os cálculos do modelo split-plot foi utilizado o programa desenvolvido para ser executado na plataforma Matlab[®] (Bortoloti e Bruns 2002), além de cálculos com planilhas em Excel[®].

Neste trabalho, os experimentos são gerados em grupos de tratamento em que todas as diferentes composições de mistura são testadas em uma condição de processo, efetuando-se novamente este procedimento, tem-se duas fontes de erro experimental. A primeira fonte de erro experimental ocorre entre as quatro combinações de níveis das duas variáveis de processo e a outra fonte de erro experimental ocorre entre as composições de misturas com cada uma das quatro combinações de variáveis de processo.

Descrevendo-se como planejamento experimental split-plot, o erro entre as combinações das variáveis de processo (ou unidade main-plot) é o erro main-plot e o erro que está presente entre as composições de mistura (ou unidades sub-plot), é o erro sub-plot. Para se obter estimativas separadas das variâncias dos erros main e sub-plot(s), recomenda-se repetir no mínimo duas vezes cada experimento (Cornell, 1988).

Podemos escrever o modelo de componente de mistura e variáveis de processo da forma convencional, Equação (26), substituindo os fatores de main-plot, M_j com Z_j e os fatores sub-plot, S_k , com X_k . Assim como, o termo $\varepsilon_{l(ijk)}$ consiste da interação de RX_{ik} e RZX_{ijk} , sendo chamado de erro sub-plot. Simplifica-se o modelo da seguinte forma:

$$Y_{ijk} = \mu + R_i + Z_j + RZ_{ij} + X_k + ZX_{ik} + \varepsilon_{l(ijk)} \quad (27)$$

sendo,

$i = 1, 2, \dots, r$ (replicatas),

$j = 1, 2, \dots, P$ (tratamento de processo),

$k = 1, 2, \dots, m$ (tratamento de mistura),

μ = média geral,

R_i = efeito aleatório da i -ésima replicação, $R_i \approx \text{NID}(0, \sigma_R^2)$,

Z_i = efeito fixo do j -ésimo tratamento de processo (main-plot)

RZ_{ij} = efeito aleatório da i -ésima replicação com o j -ésimo tratamento de processo,

$$RZ_{ij} \approx \text{NID}(0, \sigma_{RZ}^2),$$

X_i = efeito fixo do k -ésimo tratamento de mistura (sub-plot),

ZX_{jk} = efeito fixo da interação dos tratamentos main-plot e sub-plot,

ε_{ijk} = erro aleatório da observação, $\varepsilon_{ijk} \approx \text{NID}(0, \sigma_e^2)$.

Para o modelo apresentado na Equação (27), tem-se a Tabela de análise de variância apresentada na Tabela 9. A Tabela 10 lista algumas médias de tratamento e algumas diferenças relevantes entre seus tratamentos médios e suas variâncias. A estimativa das variâncias das médias e as diferenças das médias listadas na Tabela 10 envolvem o cálculo de combinações lineares do quadrado das médias para o erro main-plot e sub-plot indicados na Tabela 9 (Cornell, 1988). Por exemplo, MSE é usado para estimar σ_{RZ}^2 . A estimativa das variâncias das diferenças, numeradas de 4 a 8 na Tabela 9 são:

$$4. \hat{V}(\bar{Y}_{.jk} - \bar{Y}_{.jk'}) = \frac{2MSE}{r};$$

$$5. \hat{V}(\bar{Y}_{.jk} - \bar{Y}_{.j'k}) = \frac{2}{r} \left[\frac{1}{m} (MSRZ - MSE) + MSE \right] = \frac{2}{rm} [MSRZ + (m-1)MSE];$$

$$6. \hat{V}(\bar{Y}_{.jk} - \bar{Y}_{.j'k'}) = \frac{2}{rm} [MSRZ + (m-1)MSE];$$

$$7. \hat{V}(\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{..k'}) = \frac{2}{rP} MSE;$$

$$8. \hat{V}(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{.j'.}) = \frac{2}{rm} MSRZ.$$

Em nosso caso utiliza-se os subscritos dos componentes de misturas usando $k = 1, 2, \dots, q$ onde o número de composições é $m (\geq q)$. As combinações das variáveis de processo serão indicadas pelo subscrito $j = 1, 2, \dots, P$, e as replicatas com subscritos $i = 1, 2, \dots, r$.

A forma do modelo entre as variáveis de processo e misturas, com os termos envolvendo os efeitos (principais e de interação) das replicatas será:

$$Y = \sum_{k=1}^3 [\beta_k^0 x_k + \beta_k^1 x_k z_1 + \beta_k^2 x_k z_2 + \beta_k^{12} x_k z_1 z_2] + R_i + RZ_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (28)$$

Tabela 9: Tabela de análise de variância para o modelo simplificado do planejamento split-plot. (Cornell, 1988)

Fonte	GL	Média Quadrática	Erro da Média Quadrática
Replicatas (R)	(r-1)	MSR	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2 + mP\sigma_R^2$
Main-plot (Z)	(P-1)	MSZ	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2 + r\theta_Z^2$
Erro de main-plot (RZ)	(r-1)(P-1)	MSRZ	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2$
Sub-plot (X)	(m-1)	MSX	$\sigma_e^2 + rP\theta_X^2$
Main-sub-int (ZX)	(P-1)(m-1)	MSZX	$\sigma_e^2 + r\theta_{ZX}^2$
Erro de sub-plot	P(r-1)(m-1)	MSE	σ_e^2

Z: variáveis Z_1 e Z_2 de processo, concentrações de ácido ou base e de tenoiltrifluoroacetona, respectivamente.

X: componentes X_1 , X_2 e X_3 de mistura, representando as quantidades de água, etanol e metil-isobutil-cetona, respectivamente.

Na Equação (28), RZ_{ij} representa o erro main-plot e ε_{ijk} é o erro sub-plot.

Para obter as variâncias das estimativas dos coeficientes de β_k^0 e $\beta_k^{l'}$; $k = 1, 2, 3$ e $l' = 1, 2, 12$, indicados na Equação (28), sabe-se que (Cornell, 1988):

$$b_k^0 = \bar{Y}_{..k}, \quad k = 1, 2, 3, \quad (29),$$

e por esta razão

$$Var(b_k^0) = \frac{P\sigma_R^2 + \sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2}{rP}. \quad (30).$$

Continuando-se a dedução, a estimativa dos coeficientes β_k^l , $l = 1, 2$, são funções lineares de $\bar{Y}_{.jk}$. As funções lineares são de fato contrastes, que são:

$$b_k^l = \frac{1}{4} \left[\sum_{j=1}^{p=4} c_j \bar{Y}_{.jk} \right] \quad (30.1),$$

onde $c_j = +1$ ou -1 dependendo se $z = +1$ ou -1 , e $\sum_{j=1}^4 c_j = 0$, resultando que,

$$Var(b_k^l) = \frac{4}{16} [Var(\bar{Y}_{.jk})] = \frac{1}{rp} (\sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2), \quad (31)$$

omitindo-se σ_R^2 , e também,

$$b_k^{12} = \frac{1}{4} \left[\sum_{j=1}^4 c_j \bar{Y}_{.jk} \right] \quad (31.1)$$

onde, $c_j = z_1 z_2 = +1$ ou -1 , sendo que:

$$Var(b_k^{12}) = \frac{1}{rP} (\sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2). \quad (32)$$

Tabela 10: Combinação entre as médias das variáveis de processo (main-plot), média das composições de misturas ou sub-plot, diferenças entre as médias e as variâncias associadas. Modelo da Equação (27) onde o número de replicatas, combinações das variáveis de processo e composições de misturas são r, P e m, respectivamente. (Cornell, 1988)

Nº	Média e Diferenças	Especificação	Variância
1.	$\bar{Y}_{.jk}$	Média das k-ésimas composições de misturas nas j-ésimas combinações das variáveis de processo	$\frac{1}{r}(\sigma_R^2 + \sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)$
2.	$\bar{Y}_{.j.}$	Resposta média nas j-ésimas combinações das variáveis de processo	$\frac{1}{rm}[m(\sigma_R^2 + \sigma_{RZ}^2) + \sigma_e^2]$
3.	$\bar{Y}_{..k}$	Média da k-ésima composição de mistura	$\frac{1}{rP}(P\sigma_R^2 + \sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)$
4.	$\bar{Y}_{.jk} - \bar{Y}_{.jk'}$ ($k \neq k'$)	Diferença entre as médias das composições k e k' nas j-ésimas combinações das variáveis de processo	$\frac{2}{r}\sigma_e^2$
5.	$\bar{Y}_{.jk} - \bar{Y}_{.j'k}$ ($j \neq j'$)	Diferença entre as médias das composições k nas j-ésimas e j'-ésimas combinações das variáveis de processo	$\frac{2}{r}(\sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)$
6.	$\bar{Y}_{.jk} - \bar{Y}_{.j'k'}$	Diferença entre as médias das composições k nas j'-ésimas combinações das variáveis de processo e a média das composições k' ($\neq k$) nas j-ésima combinação das variáveis de processo	$\frac{2}{r}(\sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)$
7.	$\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{..k'}$	Diferença entre as médias das composições de mistura k e k'	$\frac{2}{rP}\sigma_e^2$
8.	$\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{.j'.}$	Diferença entre a resposta média nas combinações j e j' das variáveis de processo	$\frac{2}{rm}(m\sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)$

Então, para as estimativas dos doze coeficientes indicados entre os colchetes do modelo representado pela Equação (28), os três primeiros b_1^0 , b_2^0 e b_3^0 têm variância $(P\sigma_R^2 + \sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)/rP$ e cada um dos nove coeficientes restantes têm variância $(\sigma_{RZ}^2 + \sigma_e^2)/rP$. Obtêm-se da Tabela 9 que as estimativas destas variâncias

são calculadas usando $[MSR+(m-1)MSE]/rmP$ e $[MSRZ+(m-1)MSE]/rmP$, respectivamente.

A análise de um experimento split-plot geralmente é executada expressando-se o modelo conforme a Equação (28) e isto produz uma Análise de Variância conforme a Tabela 9, em seguida os testes-F são desenvolvidos as fontes de variância das variáveis sub-plot e main-plot e das interações main e sub-plot, para determinar quais fatores afetam a resposta significativamente. Os efeitos significativos são interpretados executando-se a comparação entre as médias dos tratamentos main-plot e entre as médias dos tratamentos sub-plot.

Nos testes de hipótese dos coeficientes individuais, Equação (28), geralmente não se interessa pelo teste de hipótese nula $H_0 : \beta_k^0 = 0$, $k = 1, 2, 3$. Por outro lado, as fórmulas são tomadas para definirem os efeitos dos componentes, $E_k = \beta_k^0 - (\beta_{k'}^0 + \beta_{k''}^0)/2$ onde $k, k', k'' = 1, 2, 3$; $k \neq k' \neq k''$; e os testes são executados para as hipóteses $H_0 : E_k = 0$ contra $H_A : E_k \neq 0$. Se a hipótese nula $H_0 : E_k = 0$ não for rejeitada, o componente k é dito ter uma efeito de mistura zero.

O teste de hipótese, $H_0 : E_k = 0$, é executado pelo cálculo da estimativa $\hat{E}_k = b_k^0 - (b_{k'}^0 + b_{k''}^0)/2$ e sua variância, $Var(\hat{E}_k) = 3\sigma_e^2/2rP$. Como σ_e^2 é geralmente desconhecido, o quadrado da média do erro sub-plot, MSE, é obtido da ANOVA, Tabela 6, e substituído no lugar da σ_e^2 na $Var(\hat{E}_k)$. O teste estatístico para avaliar $H_0 : E_k = 0$ contra $H_A : E_k \neq 0$, ao nível α de significância, é dado por:

$$t = \frac{\hat{E}_k}{\sqrt{\frac{3MSE}{2rP}}}. \quad (33)$$

Quando o valor calculado de t na Equação (33) exceder o valor tabelado $t_{\alpha/2, P(r-1)(m-1)}$, $H_0 : E_k = 0$ é rejeitada em favor de $H_A : E_k \neq 0$ e o componente k é dito ter um efeito de mistura não nulo.

Os coeficientes restantes, $\beta_k^{l'}$, $l' \neq 0$, no modelo da Equação (33), também podem ser testado individualmente. O teste de $H_0 : \beta_k^{l'} = 0$ contra $H_A : \beta_k^{l'} \neq 0$, ao nível α de significância, envolve o cálculo:

$$t = \frac{b_k^{l'}}{\sqrt{[MSRZ + (m-1)MSE]/rmP}}, \quad (34)$$

e comparação do valor calculado na Equação (34) contra o valor Tabelado de $t_{\alpha/2, \nu}$, sendo que o valor do grau de liberdade, ν , para o teste estatístico é formado usando a fórmula de aproximação:

$$\nu = \frac{[MSRZ + (m-1)MSE]^2}{\frac{MSRZ^2}{(r-1)(P-1)} + \frac{[(m-1)MSE]^2}{P(r-1)(m-1)}}. \quad (35)$$

Neste estudo, uma relação importante entre o planejamento e o modelo de mistura associado a ser descrito é que se o planejamento possuir mais pontos (ditos m composições de mistura sub-plot) que os termos, p , nos modelos de mistura, então os graus de liberdade extras, $m-p$, e a soma dos quadrados associados podem ser usados para testar a falta de ajuste do modelo (lack of fit) se uma medida independente do erro da variância for avaliado.

O formato da tabela ANOVA depende de quanto o número de composições de mistura entrelaçadas, m é igual ou maior que o número de termos lineares de mistura, $q=3$. Quando $m = q = 3$ em cada uma das P combinações dos níveis das variáveis de processo em cada replicata r , a Tabela ANOVA será igual a Tabela 9. Quando $m > q = 3$, então é possível um desmembramento do sub-plot (X) e main (Z) pela interação main-sub-plot (ZX) como mostra a Tabela 11.

O melhor modelo da regressão do modelo da Equação (28) é determinado pelo teste de sua falta de ajuste (Lack of Fit). Assume-se que a falta de ajuste do modelo é resultante da não inclusão de algum termo de alto grau apenas na porção da mistura do modelo e possibilitado pela omissão de termos cruzados entre os $z_{(s)}$ e os termos de alto grau das misturas. Usando os resultados da Tabela 9, uma estatística para testar a falta de ajuste do modelo será:

$$F = \frac{(m-q)MSXLOF/P(m-q)}{MSE} + \frac{(P-1)(m-q)MSZXLOF/P(m-q)}{MSE}, =$$

$$\frac{XLOF/P(m-q) + (P-1)ZXLOF/P}{MSE} \quad (36)$$

onde MSE é a média quadrática do erro sub-plot. A falta de ajuste zero é rejeitada quando o valor de F na Equação (36) excede o valor de F tabelado no caso em que o modelo da Equação (28) é composto com termos de alta ordem como $\beta_{kk'}^0 x_k x_{k'}$ e termos cruzados associados entre os $x's$ e $z's$, tais como $\beta_{kk'}^l x_k x_{k'} z_l$.

Tabela 11: Tabela de análise de variância para o modelo simplificado do planejamento split-plot.

Fonte	GL	Média Quadrática	Média Quadrática
Replicatas (R)	(r-1)	MSR	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2 + mP\sigma_R^2$
Main-plot (Z)	(P-1)	MSZ	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2 + r\theta_Z^2$
Erro de main-plot (RZ)	(r-1)(P-1)	MSRZ	$\sigma_e^2 + m\sigma_{RZ}^2$
Sub-plot (X)	(m-1)	MSX	$\sigma_e^2 + r\theta_X^2$
Regressão (XREG)	(q-1)	MSXREG	
Lack of fit (XLOF)	(m-q)	MSLOF	
Main-sub-int (ZX)	(P-1)(m-1)	MSZX	$\sigma_e^2 + r\theta_{ZX}^2$
Main-plot pela regressão (ZXREG)	(P-1)(q-1)	MSZXREG	
Main-plot pelo lack of fit (ZXLOF)	(P-1)(m-q)	MSZXLOF	
Erro de sub-plot	P(r-1)(m-1)	MSE	σ_e^2

Z: variáveis Z_1 e Z_2 de processo, concentrações de ácido ou base e de tenoiltrifluoroacetona, respectivamente.

X: componentes X_1 , X_2 e X_3 de mistura representando as quantidades de água, etanol e metil-isobutil-cetona, respectivamente.

No estudo da extração por fase única, as variáveis de misturas são entrelaçadas como sub-plot_(s) com as variáveis de processo main-plot. Efeitos significativos de sub-plot_(s) estão relacionados a termos envolvendo apenas as coordenadas de X na Equação (26), enquanto que interações significativas de main e main-sub-plot_(s) correspondem a termos cruzados ambos contendo X e Z. A análise de variância contendo a contribuição da média quadrática da falta de ajuste (lack-of-fit) para as interações main-plot, sub-plot e main-sub-plot pode ser útil para indicar qual modelo com falta de ajuste pode ser melhorado por adição de termos contendo apenas coordenadas X e termos cruzados XZ (Bortoloti e colaboradores, 2004). Os cálculos dos coeficientes dos modelos, erros padrões e ANOVA foram executados utilizando-se um programa computacional desenvolvido no Instituto de Química da UNICAMP (Bortoloti, 2002).

Seis modelos para as variáveis de processo e misturas foram analisados, combinando-se os modelos de variáveis de processo linear e bi-linear, Equações

(20) e (21), com os modelos para as variáveis de mistura linear, quadrático e cúbico especial, Equações (22), (23) e (24). A Tabela 12 contém os resultados da análise de variância para a extração do Cu(II) nos três modelos envolvendo o modelo linear para as variáveis de processo. Os resultados da Tabela 13 correspondem aos modelos da extração do Cu(II) para os quais o modelo bi-linear é combinado com os três modelos de mistura. A Tabela 14 contém os resultados da análise de variância para a extração do Fe(III) nos três modelos envolvendo o modelo linear para as variáveis de processo. Os resultados da Tabela 15 correspondem aos modelos da extração do Fe(III) para os quais o modelo bi-linear é combinado com os três modelos de mistura. Os resultados experimentais das porcentagens de extração para o Cu(II) encontram-se nas Tabelas 5-A2, 6-A2, 7-A2 e 8-A2, por sua vez, os resultados experimentais das porcentagens de extração para o Fe(III) encontram-se nas Tabelas 1-A2, 2-A2, 3-A2 e 4-A2.

Tabela 12: Resultados do planejamento split-plot da extração do Cu(II) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo linear para as variáveis de processo.

Modelo	Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática
	Replicata – (R)	1	3.2073	3.2073
	Main-plot– (Z)	3	142667.9975	47555.9992
Linear	ZREG	2	142130.7230	71065.3615
	ZLOF	1	537.2745	537.2745
	Erro (RZ)	3	4.7757	1.5919
	Sub-plot - (X)	10	929.5257	92.9526
Linear	XREG	2	752.3132	376.1566
	XLOF	8	177.2125	22.1516
Quadrática	XREG	5	786.5093	157.3019
	XLOF	5	143.0164	28.6033
Cúbico Especial	XREG	6	787.5638	131.2606
	XLOF	4	141.9619	35.4905
	Interação – (ZX)	30	1796.2517	59.8751
Linear	ZXREG	4	700.2510	175.0628
	ZXLOF	26	1096.0007	42.1539
Quadrática	ZXREG	10	924.7988	92.4799
	ZXLOF	20	871.4530	43.5726
Cúbico Especial	ZXREG	12	931.1401	77.5950
	ZXLOF	18	865.1117	48.0618
	Erro sub-plot	40	113.2634	2.8316
	Total	87	145515.0213	

Tabela 13: Resultados do planejamento split-plot da extração do Cu(II) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo bi-linear para as variáveis de processo.

Modelo	Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática
	Replicata – (R)	1	3.2073	3.2073
	Main-plot– (Z)	3	142667.9975	47555.9992
Bi-linear	ZREG	3	142667.9975	47555.9992
	ZLOF	0	-	-
	Erro (RZ)	3	4.7757	1.5919
	Sub-plot - (X)	10	929.5257	92.9526
Linear	XREG	2	752.3132	376.1566
	XLOF	8	177.2125	22.1516
Quadrática	XREG	5	786.5093	157.3019
	XLOF	5	143.0164	28.6033
Cúbico Especial	XREG	6	787.5638	131.2606
	XLOF	4	141.9619	35.4905
	Interação – (ZX)	30	1796.2517	59.8751
Linear	ZXREG	6	1057.7026	176.2838
	ZXLOF	24	738.5491	30.7729
Quadrática	ZXREG	15	1461.1571	97.4105
	ZXLOF	15	335.0947	22.3396
Cúbico Especial	ZXREG	18	1486.9769	82.6098
	ZXLOF	12	309.2748	25.7729
	Erro sub-plot	40	113.2634	2.8316
	Total	87	145515.0213	

Tabela 14: Resultados do planejamento split-plot da extração do Fe(III) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo linear para as variáveis de processo.

Modelo	Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática
	Replicata – (R)	1	167.5872	167.5872
	Main-plot– (Z)	3	68269.3060	22756.4353
Linear	ZREG	2	62803.7379	31401.8689
	ZLOF	1	5465.5681	5465.5681
	Erro (RZ)	3	169.8713	56.6238
	Sub-plot - (X)	10	8072.7987	807.2799
Linear	XREG	2	6277.7246	3138.8623
	XLOF	8	1795.0742	224.3843
Quadrática	XREG	5	7362.6548	1472.5310
	XLOF	5	710.1439	142.0288
Cúbico Especial	XREG	6	7887.3705	1314.5617
	XLOF	4	185.4283	46.3571
	Interação – (ZX)	30	28535.5704	951.1857
Linear	ZXREG	4	13176.3048	3294.0762
	ZXLOF	26	15359.2657	590.7410
Quadrática	ZXREG	10	15614.9936	1561.4994
	ZXLOF	20	12920.5768	646.0288
Cúbico Especial	ZXREG	12	16941.0263	1411.7522
	ZXLOF	18	11594.5441	644.1413
	Erro sub-plot	40	1043.9287	26.0982
	Total	87	106259.0623	

Tabela 15: Resultados do planejamento split-plot da extração do Fe(III) para os três modelos de variáveis de mistura envolvendo o modelo bi-linear para as variáveis de processo.

Modelo	Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática
	Replicata – (R)	1	167.5872	167.5872
	Main-plot– (Z)	3	68269.3060	22756.4353
Bi-linear	ZREG	3	68269.3060	22756.4353
	ZLOF	0	-	-
	Erro (RZ)	3	169.8713	56.6238
	Sub-plot - (X)	10	8072.7987	807.2799
Linear	XREG	2	6277.7246	3138.8623
	XLOF	8	1795.0742	224.3843
Quadrática	XREG	5	7362.6548	1472.5310
	XLOF	5	710.1439	142.0288
Cúbico Especial	XREG	6	7887.3705	1314.5617
	XLOF	4	185.4283	46.3571
	Interação – (ZX)	30	28535.5704	951.1857
Linear	ZXREG	6	18561.8039	3093.6340
	ZXLOF	24	9973.7665	415.5736
Quadrática	ZXREG	15	21223.9018	1414.9268
	ZXLOF	15	7311.6686	487.4446
Cúbico Especial	ZXREG	18	23752.1258	1319.5625
	ZXLOF	12	4783.4447	398.6204
	Erro sub-plot	40	1043.9287	26.0982
	Total	87	106259.0623	

Os resultados obtidos, que permitiram a construção das tabelas de análises de variância para os modelos do sistema (Anexo 1), mostram que o efeito main-plot é significativo a 95% de confiança, visto que o quociente de sua média quadrática pelo erro mostra-se maior que o valor previsto pelo teste F ($F_{3,3,0,05\%} = 9,28$) para o sistema de extração do Cu(II) ($F_{\text{calculado } z} = 29873,74$) e do Fe(III) ($F_{\text{calculado } z} = 401,888$), como mostram as Tabela 1 e 3 (Anexo 1), respectivamente. Existe diferença significativa entre os tratamentos individuais dos níveis das variáveis de processo e seu erro associado nos modelos.

Verifica-se também que os efeitos das variações das misturas em cada nível do planejamento das variáveis de processo são significativas, visto que o quociente da média quadrática do sub-plot pelo seu erro mostra-se maior que o valor previsto pelo teste F ($F_{10,40,0,05\%} = 2,08$) para o sistema de extração do Cu(II) ($F_{\text{calculado } x} = 32,827$) e do Fe(III) ($F_{\text{calculado } x} = 30,932$). Pode-se dizer que existe diferença significativa entre os tratamentos individuais dos níveis de variáveis de misturas e seu erro.

Outro dado importante a ser ressaltado é a observação de ser significativo o efeito de interação entre o main-plot e do sub-plot, mostrando que o efeito sobre a extração em cada nível da variável de processo pode ser diferente em cada composição de mistura. Verifica-se isto pelo valor do quociente entre a média quadrática da interação dos planejamentos main e sub-plot (ZX) e o erro do sub-plot, rendendo um valor maior que o previsto pelo teste F ($F_{30,40,0,05\%} = 1,74$) para o sistema de extração do Cu(II) ($F_{\text{calculado } x} = 21,145$) e do Fe(III) ($F_{\text{calculado } x} = 36,446$).

Com relação a falta de ajuste, verifica-se que todos os modelos apresentam falta de ajuste significativa, com uma redução do valor do teste F calculado a medida que se utiliza modelos com maior número de coeficientes, sendo necessário a utilização dos modelos quadráticos nas variáveis de mistura e bilinear nas variáveis de processo, para avaliação do sistema de extração para ferro e cobre.

Utilizando-se a Equação (36) e os resultados apresentados nas Tabelas 12, 13, 14 e 15, calcularam-se os respectivos valores de F para a falta de ajuste (lack of fit). Para a extração de cobre o modelo quadrático das variáveis de misturas e bilinear das variáveis de processo apresenta-se com o menor valor de F para lack of

fit. Para a extração de ferro o modelo cúbico especial das variáveis de misturas e bi-linear das variáveis de processo apresenta o menor valor de F, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Valores de F calculados para os modelos de split-plot para o Fe(III) e Cu(II) a partir da Equação (36).

Modelo		F _{v1;v2;0,05} - Tabelado	Cu(II)	Fe(III)
Misturas	Processo		F	F
Linear	Linear	34,40 = 1,74	13,22	19,33
Quadrático	Linear	25,40 = 1,79	14,33	20,89
Cúbico	Linear	22,40 = 1,84	16,17	20,51
Linear	Bi-linear	32,40 = 1,74	10,11	14,09
Quadrático	Bi-linear	20,40 = 1,84	8,44	15,37
Cúbico	Bi-linear	16,40 = 1,92	16,17	11,90

O modelo quadrático nas variáveis de mistura e bilinear nas variáveis de processo que representa o sistema de extração por fase única de cobre foi o seguinte:

$$\begin{aligned}
 Cu(\%) = & +26,91 X_{\text{etanol}} + 113,61 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} - 46,61 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}} + 121,4 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 7,06) \quad (\pm 35,77) \quad (\pm 13,04) \quad (\pm 22,67) \\
 & + 132,7 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{ácido/base}} + 92,02 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} + 145,61 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 35,07) \quad (\pm 23,33) \quad (\pm 35,77) \\
 & - 55,29 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} + 82,63 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 13,04) \quad (\pm 34,90) \\
 & + 136,05 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} - 87,14 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 22,66) \quad (\pm 35,47)
 \end{aligned} \tag{37}$$

Enquanto que para o sistema de extração por fase única de ferro, para o modelo quadrático nas variáveis de mistura e bilinear nas variáveis de processo, tem-se:

$$\begin{aligned}
 Fe(\%) = & +174,47 X_{\text{água}} + 56,31 X_{\text{etanol}} - 313,7 X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} - 140,9 X_{\text{água}} Z_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 39,65) \quad (\pm 21,51) \quad (\pm 71,93) \quad (\pm 39,70) \\
 & + 310,4 X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} Z_{\text{TTA}} + 137,5 X_{\text{água}} Z_{\text{ácido/base}} - 616,9 X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} Z_{\text{ácido/base}} \quad (38) \\
 & (\pm 112,4) \quad (\pm 40,59) \quad (\pm 73,27) \\
 & - 188,4 X_{\text{água}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}} + 307,0 X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 39,69) \quad (\pm 112,3)
 \end{aligned}$$

Como as variâncias dos valores médios das respostas são funções das componentes das variâncias σ_R^2 , σ_{RZ}^2 e σ_e^2 , associados com o termo específico do modelo, as variâncias dos coeficientes estimados no modelo ajustado são também funções de σ_R^2 , σ_{RZ}^2 e σ_e^2 (Reis, 1996). A matriz de variância e covariância do vetor de observações Y pode ser escrita como (Cornell 1988):

$$Var(\mathbf{Y}) = \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_1' \sigma_R^2 + \mathbf{U}_2 \mathbf{U}_2' \sigma_{RZ}^2 + \mathbf{I}_N \sigma_e^2 = \mathbf{V} \quad (39),$$

onde, \mathbf{U}_1 é uma matriz de $N \times r$ de $0'_{(s)}$ e $1'_{(s)}$ e \mathbf{U}_2 é uma matriz de $N \times rP$ de $0'_{(s)}$ e $1'_{(s)}$.

A matriz de covariância estimada, \mathbf{V} , é obtida pela substituição das estimativas de σ_R^2 , σ_{RZ}^2 , e σ_e^2 na Equação (39), obtidas da Tabela 11 e os resultados da análise de variância dos planejamentos estudados, Anexo 1, para o cobre e ferro.

A matriz de covariância aproximada dos coeficientes estimados na Equação (28) é $(\mathbf{X}'\mathbf{V}^{-1}\mathbf{X})^{-1}$, sendo que os erros padrões estimados são os resultados da raiz quadrada dos elementos da diagonal principal de $(\mathbf{X}'\mathbf{V}^{-1}\mathbf{X})^{-1}$ (Cornell 1988).

Com os resultados das estimativas das variâncias, pode-se testar individualmente cada coeficiente do modelo, quanto a influência significativas ou não nas propriedades das misturas.

Verifica-se no procedimento de extração do cobre que a adição de base ao meio favorece a extração. Não ocorre grande influência com aumento da concentração de agente para formar o complexo, principalmente quando se tem grande proporção do componente água.

Já para o procedimento de extração do ferro, verifica-se grande influência do meio reacional, provavelmente devido a hidrólise deste elemento. Desta forma a concentração de agente para formar o complexo passa a influenciar a extração em maior grau, provavelmente por competir no equilíbrio de formação destes complexos.

Para uma visualização das melhores condições de extração, pode-se avaliar as equações dos experimentos de misturas, individualmente em cada ponto do planejamento de processo.

A seguir estão descritas as equações para os níveis, - -, + -, - + e + +, considerando-se como primeiro fator a concentração de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e como segundo a adição de ácido ou base, conforme a Tabela 8.

Para uma extração próxima a 100% do cobre é necessária a utilização de uma maior concentração de TTA e o meio básico (nível + +), tendo-se um efeito de interação entre os componentes água e metil-isobutil-cetona, provavelmente devido a uma maior solubilização do complexo formado durante o rompimento das fases.

Equações do modelamento em misturas para a extração do cobre nos diversos níveis das variáveis de processos:

Nível - -:

$$\begin{aligned} \text{Cu}(\%)_{\text{Nível--}} = & + 37,8 X_{\text{água}} + 20,3 X_{\text{etanol}} + 31,4 X_{\text{MIC}} - 90,3 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} \\ & (\pm 16,1) \quad (\pm 8,6) \quad (\pm 13,4) \quad (\pm 43,5) \\ & - 52,5 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} - 98,1 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} \\ & (\pm 29,1) \quad (\pm 43,5) \end{aligned} \quad (40),$$

Nível + -:

$$\begin{aligned} \text{Cu}(\%)_{\text{Nível+-}} = & + 32,4 X_{\text{água}} + 21,9 X_{\text{etanol}} - 23,7 X_{\text{MIC}} - 84,0 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} \\ & (\pm 10,1) \quad (\pm 5,4) \quad (\pm 8,4) \quad (\pm 27,2) \\ & - 43,6 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} + 50,9 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} \\ & (\pm 18,2) \quad (\pm 27,2) \end{aligned} \quad (41),$$

Nível - +:

$$\text{Cu}(\%)_{\text{Nível-+}} = + 18,7 X_{\text{água}} + 67,1 X_{\text{etanol}} + 118,9 X_{\text{MIC}} \quad (42),$$

$(\pm 12,4) \quad (\pm 8,3) \quad (\pm 11,0)$

Nível + +:

$$\begin{aligned} \text{Cu}(\%)_{\text{Nível++}} = & - 71,5 X_{\text{água}} + 75,7 X_{\text{etanol}} + 86,4 X_{\text{MIC}} + 211,6 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} \\ & (\pm 46,6) \quad (\pm 24,7) \quad (\pm 38,6) \quad (\pm 125,5) \\ & + 316,0 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} \\ & (\pm 84,0) \end{aligned} \quad (43).$$

Equações do modelamento em misturas para a extração do ferro nos diversos níveis das variáveis de processos:

Nível - -:

$$\begin{aligned} \text{Fe}(\%)_{\text{Nível--}} = & + 41,6 X_{\text{etanol}} - 24,2 X_{\text{MIC}} - 147,7 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} \\ & (\pm 13,4) \quad (\pm 20,8) \quad (\pm 67,7) \\ & + 221,6 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} \\ & (\pm 45,3) \end{aligned} \quad (44),$$

Nível + -:

$$\begin{aligned} \text{Fe}(\%)_{\text{Nível}+-} = & + 89,3 X_{\text{água}} + 105,1 X_{\text{etanol}} - 101,7 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} \\ & (\pm 36,9) \quad (\pm 19,6) \quad (\pm 99,4) \\ & + 340,5 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} \\ & (\pm 66,5) \end{aligned} \quad (45),$$

Nível - +:

$$\text{Fe}(\%)_{\text{Nível}-+} = + 561,3 X_{\text{água}} - 916,7 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} - 853,0 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} \quad (46),$$

$(\pm 255,3) \quad (\pm 633,3) \quad (\pm 633,3)$

Nível + +:

$$\text{Fe}(\%)_{\text{Nível}++} = - 191,6 X_{\text{água}} + 136,3 X_{\text{etanol}} + 80,8 X_{\text{MIC}} \quad (47).$$

$(\pm 41,9) \quad (\pm 28,0) \quad (\pm 37,1)$

Para a obtenção dos erros associados a cada coeficiente das equações obtidas, calcula-se a seguinte matriz:

$$\mathbf{V}(b) = (\mathbf{X}^T * \mathbf{X})^{-1} \quad (48),$$

com diagonais representando as variâncias dos coeficientes, obtendo-se os erros padrão dos coeficientes por:

$$\text{erro padrão} = \sqrt{[\text{Var}(b).s^2]} \quad (49).$$

Para verificação da adequação dos modelos de primeiro, segundo ou terceiro grau, calcula-se o F, da seguinte forma:

$$F_{calc} = \frac{(SQ_{rI} - SQ_{rII})}{d} \cdot \frac{1}{MQ_{rII}}, \quad (50),$$

sendo d o número de parâmetros dos respectivos modelos.

O modelo para a extração do cobre nos níveis -1 de TTA e -1 de ácido ou base, mostrou-se não significativo, provavelmente devido às baixas porcentagens de extração obtidas nestas condições, sendo as leituras correspondentes aos erros experimentais (Anexo 2, Tabela 5-A2).

Com relação às superfícies obtidas para a extração do ferro, verifica-se um efeito mais pronunciado da variável TTA, sendo decisiva na obtenção de uma melhor extração. Quando se executa o procedimento no nível $+1$ de ácido/base, a passagem do nível -1 para $+1$ em TTA possibilita uma maior extração, com a mudança na influência do componente água que passa a ter um efeito negativo e influenciando a solubilização do complexo formado e a hidrólise do elemento. Para o procedimento de extração por fase única fica demonstrado que, quando ocorre hidrólise, além do aumento da proporção de agente para formar o complexo no meio, pode-se diminuir a proporção do componente água para se favorecer a extração.

Representam-se através das Figuras 9 e 10 os resultados para o sistema de extração do ferro e cobre, respectivamente. Para o sistema de extração do cobre, Figura 10, a superfície de resposta obtida para o nível $-$ em TTA e ácido ou base não apresentou teste F significativo. Optou-se por suprimir as curvas de nível para esta superfície, considerando-se zero em extração para este elemento.

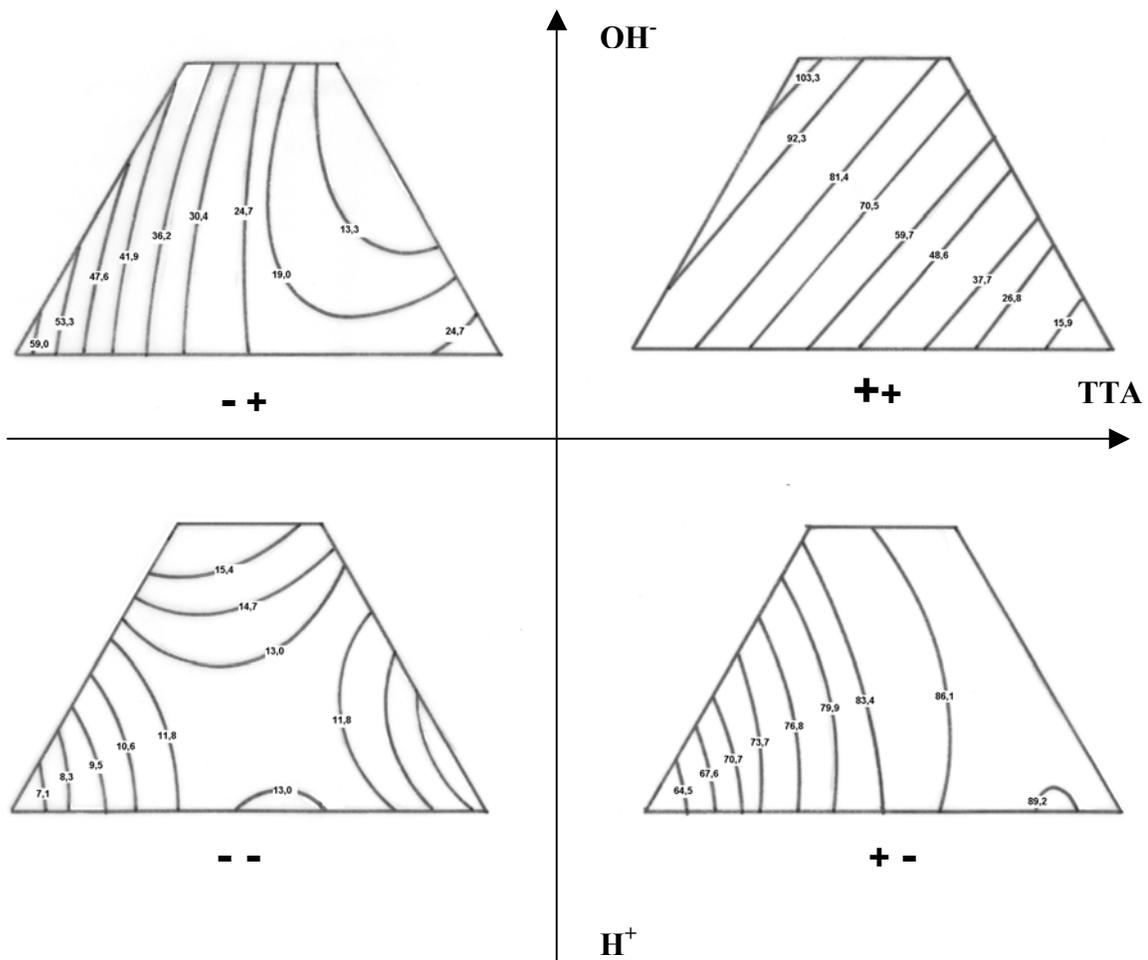


Figura 9: Planejamento experimental utilizado. Região em forma de losango, indicando as superfícies de resposta obtidas para os procedimentos de extração do ferro. Posições $- +$, $++$, $--$ e $+ -$ representando as combinações entre as diferentes concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido (H^+) ou base (OH^-) adicionadas.

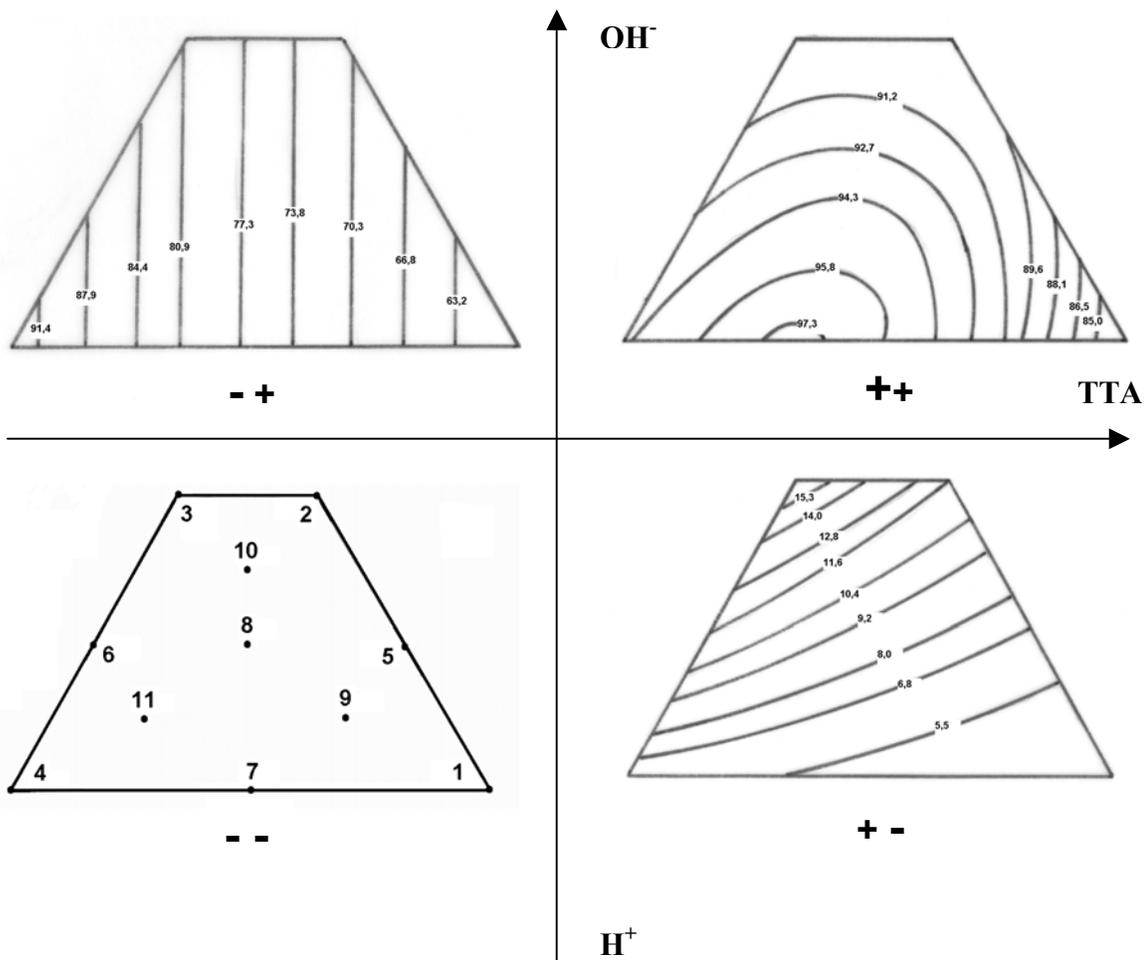


Figura 10: Planejamento experimental utilizado. Região em forma de losango, indicando as superfícies de resposta obtidas para os procedimentos de extração do cobre. Posições - +, + +, - - e + - representando as combinações entre as diferentes concentrações de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e ácido (H^+) ou base (OH^-) adicionadas.

A Tabela 17, a seguir, apresenta as varias composições de mistura que se encontram os melhores rendimentos de extração, baseando-se nas superfícies de resposta (Neto e colaboradores, 1995) obtidas para as equações apresentadas anteriormente em cada nível das variáveis de processo.

Pode-se notar que as composições das misturas para se obter as maiores porcentagens de extração são distintas para o ferro e o cobre, observando-se os níveis + da variável de processo TTA.

Avaliando-se de forma global os resultados obtidos, verifica-se que para uma menor proporção do componente água, nas misturas, obtêm-se melhor extração tanto para o cobre como para o ferro. Com exceção do nível + - para ferro, onde se verifica melhor extração em proporções mais elevadas do componente água.

Tabela 17: Composições de misturas para se obter as maiores porcentagens de extração para o ferro e o cobre, nas quatro condições das variáveis de processo: TTA e ácido/ base.

Níveis de Processo		Ferro				Cobre			
TTA	Ácido/ base	Etanol	Água	MIC*	% extração	Etanol	Água	MIC*	% extração
+	+	65	5	30	100	42,5	21,25	36,25	96
+	-	42,5	37,5	20	90	65	5	30	15
-	+	42,5	5	52,5	59	42,5	5	52,5	91
-	-	65	5	30	17	42,5	37,5	20	0**

* MIC: metil-isobutil-cetona.

** Indicou-se 0% extração pois o modelamento neste nível mostrou-se não significativo. Devido a baixa porcentagem de extração ocorreu sobreposição das medidas com o erro de leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

As equações obtidas para o modelamento em blocos, ou seja, o modelamento em misturas representados pelas Equações (40), (41), (42) e (43) para a extração do cobre e equações (44), (45), (46) e (47) para a extração do ferro e para o modelamento split-plot apresentam os coeficientes com a mesma ordem de grandeza e sinal, conforme indicam as equações (37) e (38), para cobre e ferro, respectivamente. Isto demonstra coerência no desenvolvimento do modelo proposto englobando conjuntamente tanto as variáveis de processo quanto as de misturas.

Curvas de analíticas em condições de processo e composição de misturas selecionadas

Com o objetivo de se confirmar os resultados obtidos nos modelamentos propostos e verificar o comportamento do pH_{FU} sobre as extrações nos pontos de melhor extração obtidos e indicados na Tabela 17, executou-se as curvas de extração variando-se o pH_{FU} , representadas nas Figuras 11 e 12 para o ferro e cobre, respectivamente. Os resultados obtidos e utilizados para a construção das curvas de %E versus pH_{FU} são mostrados nas Tabelas 18 e 19, respectivamente.

Para este estudo foram selecionados os pontos de composição de mistura com melhores rendimentos de extração para ferro e cobre. O ponto de composição de mistura 7 (21,25 % m/m em água, 42,50% m/m em etanol e 36,25% m/m em MIC) foi selecionado para o estudo do comportamento do pH_{FU} por ter apresentado melhor extração para o cobre. Já o ponto de composição de mistura 3 (5,00 % m/m em água, 65,00% m/m em etanol e 30,00% m/m em MIC) foi selecionado para o estudo do comportamento do pH_{FU} por ter apresentado melhor extração para o ferro.

Verifica-se um comportamento similar ao encontrado nos trabalhos anteriores de Martins e da Silva e Martins, utilizando o sistema de extração por fase única com tenoiltrifluoroacetona e água, etanol e MIC. O ferro com grande extração em toda a escala de pH_{FU} e o cobre aumentando rapidamente a porcentagem de extração a medida que se aumenta o pH_{FU} .

Prepararam-se curvas analíticas de ferro e cobre para verificar o comportamento para várias concentrações destes metais no ponto de composição de misturas 11 do planejamento (11,72% m/m em água, 48,12% m/m em etanol e 40,16% m/m em MIC, com condições de processo no nível + +). Este ponto de composição de fases definida, apresentou uma melhor extração para ambos os elementos ferro e cobre. Os resultados estão listados na Tabela 20 e ilustrados nas Figura 13 e 14.

Tabela 18: Resultados para o experimento de extração por fase única de ferro, no sistema ternário utilizado, na condição de concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol kg⁻¹ em tenoiltrifluoroacetona e variando-se o pH_{FU}.

Ponto	Concentração Fe mg/L		pH _{FU}	% E
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	0,00	2,39	9,18	95,6
1ii	0,24	2,03	9,18	81,2
2i	0,11	2,26	9,00	90,4
2ii	0,00	2,25	9,00	90,0
3i	0,08	2,50	8,70	100,0
3ii	0,00	2,42	8,70	96,8
4i	0,00	2,62	8,12	104,8
4ii	0,00	2,44	8,12	97,6
5i	0,00	2,63	7,04	105,2
5ii	0,00	2,65	7,04	106,0
6i	0,00	2,39	1,72	95,6
6ii	0,00	2,51	1,72	100,4
7i	0,10	2,40	1,34	96,0
7ii	0,06	2,47	1,34	98,8
8i	0,19	2,50	1,18	100,0
8ii	0,21	2,60	1,18	104,0
9i	0,29	2,21	1,08	88,4
9ii	0,27	2,22	1,08	88,8
10i	0,37	2,15	1,01	86,0
10ii	0,44	2,19	1,01	87,6
11i	0,46	2,21	0,93	88,4
11ii	0,47	2,35	0,93	94,0

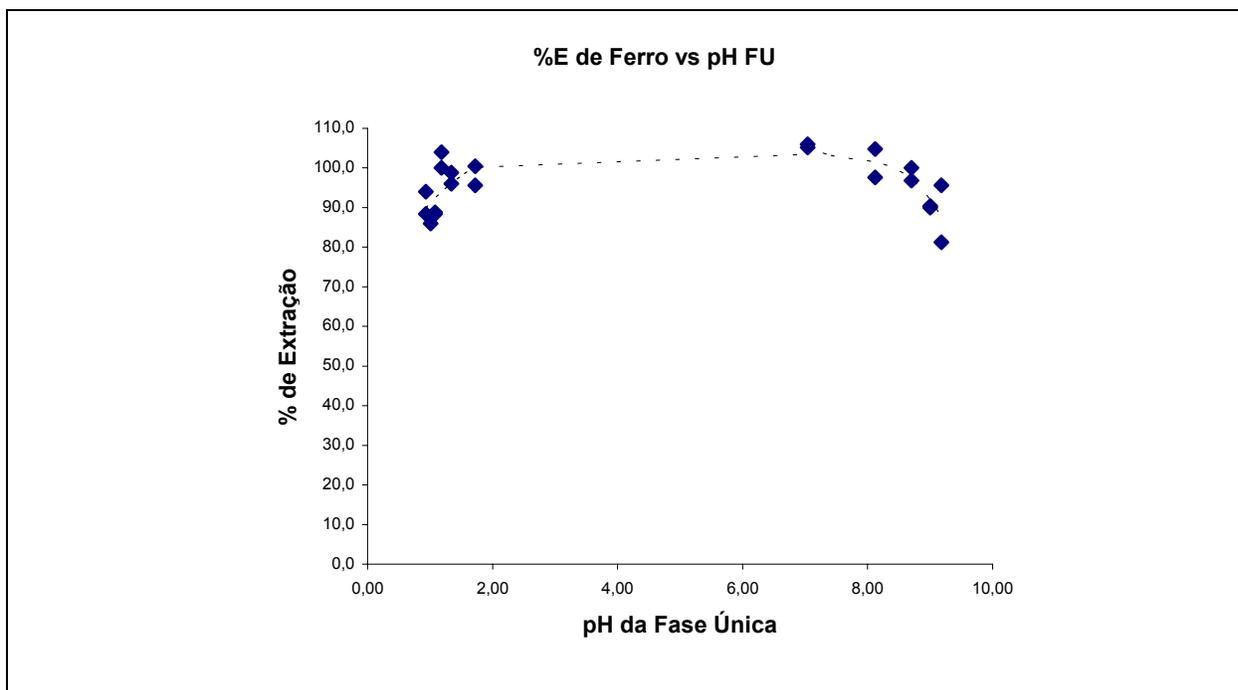


Figura 11: Variação do pH contra a porcentagem de extração obtida para o ferro

Tabela 19: Resultados para o experimento de extração por fase única de cobre, no sistema ternário utilizado, na condição de concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol kg^{-1} em tenoiltrifluoroacetona e variando-se o pH_{FU} .

Ponto	Concentração Cu mg/L		pH_{FU}	% E
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	0,16	2,49	9,18	99,6
1ii	0,15	2,37	9,18	94,8
2i	0,17	2,45	9,00	98,0
2ii	0,20	2,66	9,00	106,4
3i	0,16	2,49	8,70	99,6
3ii	0,12	2,47	8,70	98,8
4i	0,16	2,46	8,12	98,4
4ii	0,17	2,43	8,12	97,2
5i	0,15	2,47	7,04	98,8
5ii	0,13	2,45	7,04	98,0
6i	0,38	2,18	1,72	87,2
6ii	0,32	2,32	1,72	92,8
7i	1,19	1,49	1,34	59,6
7ii	1,17	1,50	1,34	60,0
8i	1,71	1,04	1,18	41,6
8ii	1,75	1,22	1,18	48,8
9i	2,10	0,70	1,08	28,0
9ii	2,04	0,73	1,08	29,2
10i	2,30	0,46	1,01	18,4
10ii	2,34	0,52	1,01	20,8
11i	2,37	0,41	0,93	16,4
11ii	2,46	0,41	0,93	16,4

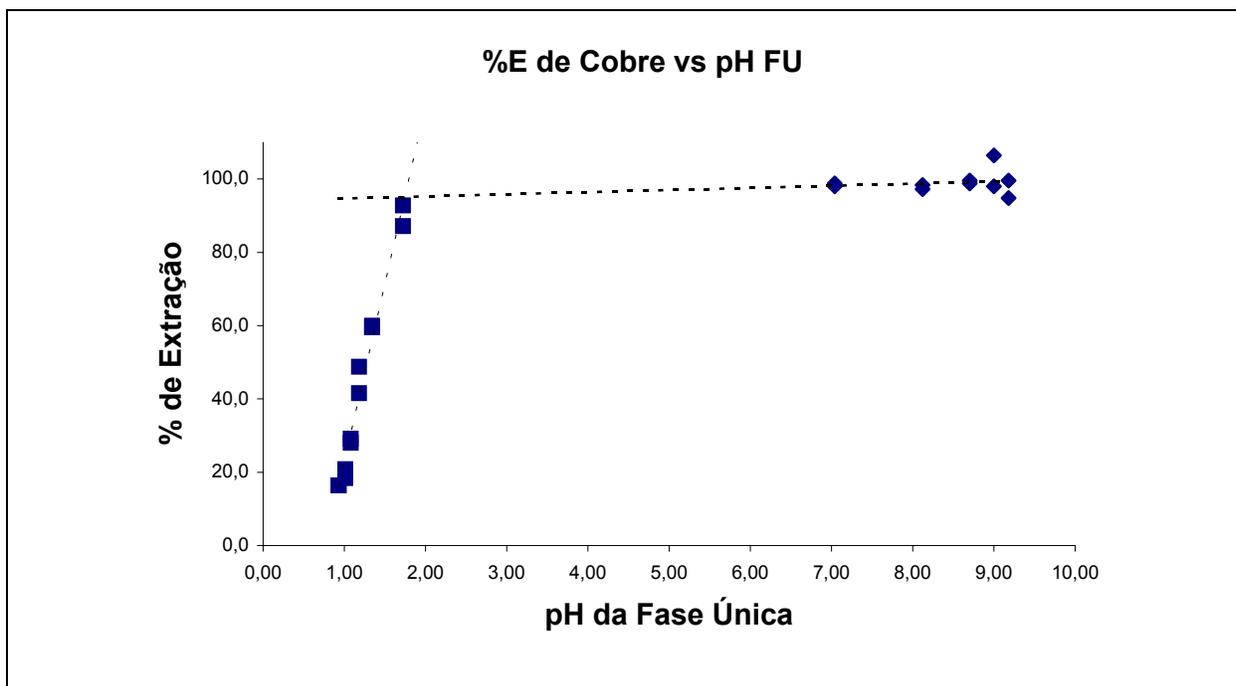


Figura 12: Variação do pH contra a % de extração obtida para o cobre

Observando-se a curva analítica no ponto de composição de fases 11 verifica-se uma menor sensibilidade para as determinações de ferro, além de uma menor repetitividade. Vale ressaltar que os valores das absorvâncias medidas foram os mesmos comparados aos daqueles durante os planejamentos.

Tabela 20: Valores de absorvância para o sistema de extração de ferro e cobre por fase única na composição de misturas definida pelo ponto 11 do planejamento (11,72% m/m em água, 48,12% m/m em etanol e 40,16% m/m em MIC, com condições de processo no nível + +).

Ponto	Concentração (mg/L)	Absobância	
		Fe(III)	Cu(II)
Branco i	0,00	-0,001	0,002
Branco ii	0,00	0,010	0,002
1i	0,10	0,015	0,013
1ii	0,10	0,010	0,012
2i	0,25	0,017	0,025
2ii	0,25	0,020	0,026
3i	0,50	0,039	0,052
3ii	0,50	0,031	0,053
4i	0,75	0,041	0,076
4ii	0,75	0,042	0,078
5i	1,00	0,050	0,100
5ii	1,00	0,051	0,097
6i	1,50	0,065	0,147
6ii	1,50	0,069	0,147
7i	2,00	0,093	0,206
7ii	2,00	0,090	0,201
8i	2,50	0,112	0,246
8ii	2,50	0,101	0,248

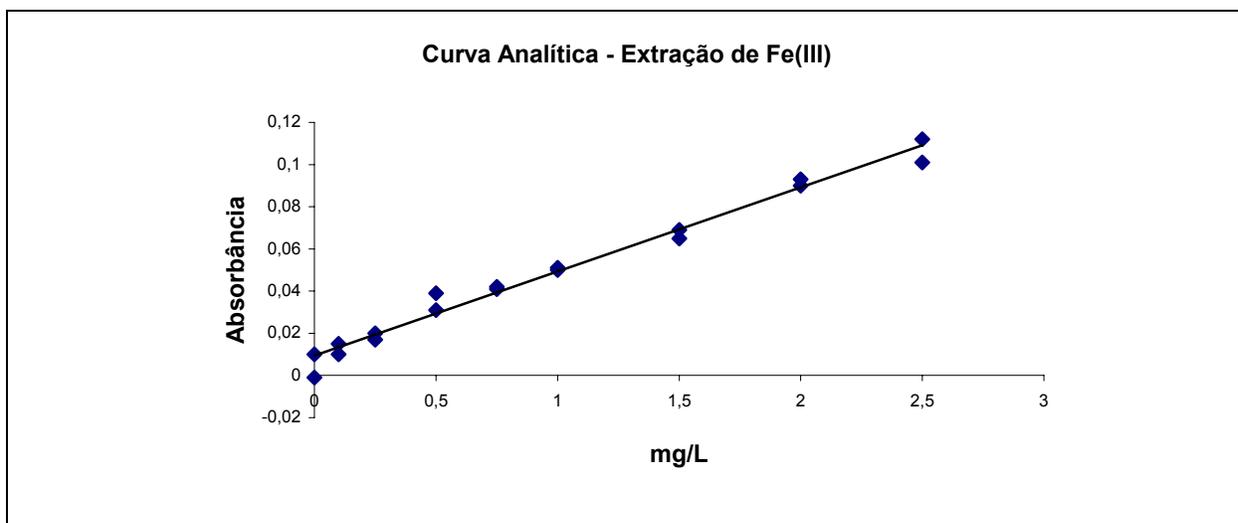


Figura 13: Curva analítica obtida para o procedimento de extração de ferro. Equação da reta: $y=ax+b$ ($a=0,0399$, $b=0,009$, $r^2=0,9827$).

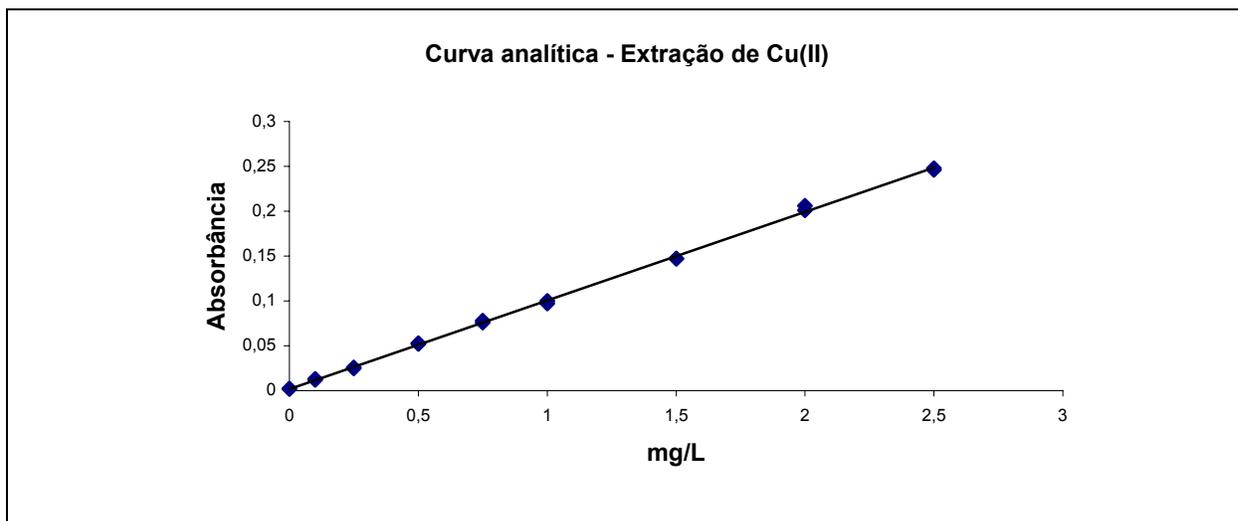


Figura 14: Curva analítica obtida para o procedimento de extração de cobre. Equação da reta: $y=ax+b$ ($a=0,0986$, $b=0,0019$, $r^2=0,9992$).

As condições utilizadas para as curvas analíticas indicadas nas figuras 13 e 14 haviam sido escolhidas com o intuito de demonstrar a extração simultânea de ferro e cobre em um único ponto de composição de misturas.

Para a aplicação da técnica existe a necessidade do uso de baixas quantidades de água nas composições de misturas, assim pode ser necessário que

a concentração de misturas inicial, antes da extração, nesta fase aquosa seja elevada para possibilitar a extração. Uma alternativa é recolher a fase orgânica em um frasco de menor volume. Assim, procederam-se novamente as extrações para ferro e cobre e recolheu-se a fase orgânica em balões volumétricos de 10,00 mL contendo 0,100 mL de ácido nítrico concentrado, completando-se o volume com etanol antes da leitura. Os resultados encontram-se na Tabela 21.

As curvas analíticas são mostradas nas Figuras 15 e 16. Verifica-se uma melhora na sensibilidade tanto para o ferro como para o cobre neste meio orgânico, devido a concentração, além de se verificar a aplicabilidade das extrações nestas faixas de concentração.

Tabela 21: Valores de absorvância obtidos para as extrações de cobre e ferro no ponto 11 do planejamento (11,72% m/m em água, 48,12% m/m em etanol e 40,16% m/m em MIC, com condições de processo no nível + +). Fase orgânica recolhida em balões volumétricos de 10,00 mL.

Ponto	Massa extraída ^(a) (μg)	Concentração (mg/L)	Leituras de absorvância	
			Fe(III)	Cu(II)
Branco i	0	0	0,000	0
Branco ii	0	0	-0,011	-0,003
1i	0,5	0,05	0,000	0,063
1ii	0,5	0,05	0,000	0,061
2i	1,0	0,1	0,087	0,118
2ii	1,0	0,1	0,063	0,103
3i	2,5	0,25	0,165	0,295
3ii	2,5	0,25	0,165	0,3
4i	5,0	0,5	0,301	0,541
4ii	5,0	0,5	0,305	0,564
5i	10	1	0,504	0,977
5ii	10	1	0,502	0,99
6i	20	2	0,67	_(^(b))
6ii	20	2	0,687	_(^(b))

(a) Massa adicionada a partir de soluções 100 mg/L, diluídas a partir das soluções estoque 1000 mg/L.

(b) Leitura acima da escala.

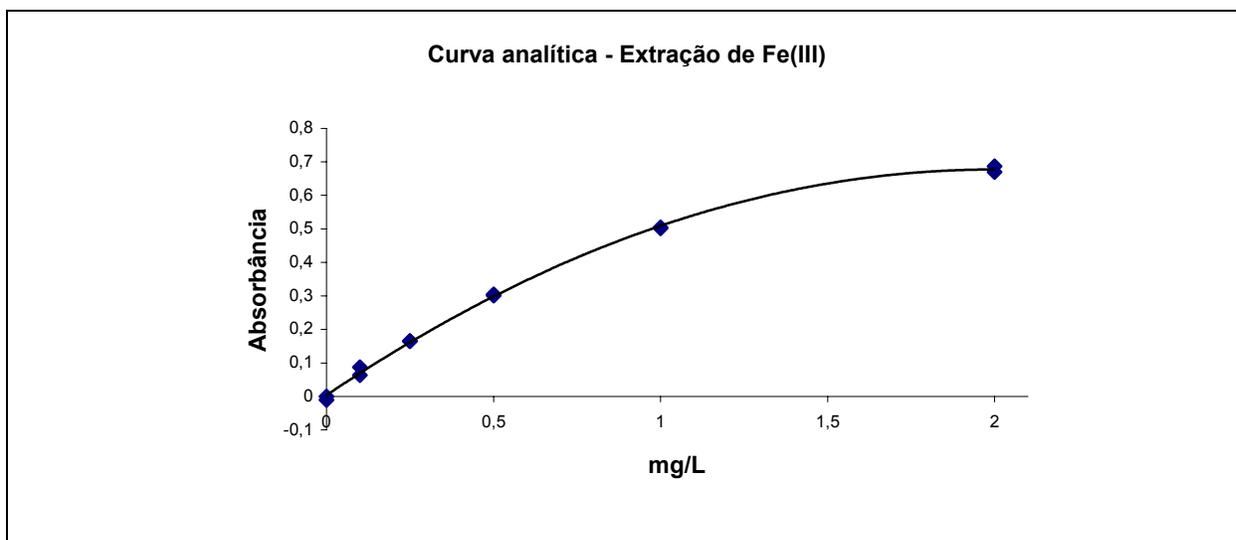


Figura 15: Curva analítica para extração de ferro, concentrando-se a fase orgânica em balões de 10,00 mL. Equação da curva: $y=ax^2+bx+c$ ($a=0,1687$, $b=0,6743$, $c=0,0035$, $r^2=0,9987$).

Este procedimento pode ser útil em determinações de amostras reais em que se necessita de uma concentração maior das curvas de calibração. Recolhendo-se os extratos extraídos em 10,00 mL parte-se inicialmente, não mais de 10 μg de ferro e 10 μg Cobre, mas sim de 1 e 0,5 μg , respectivamente.

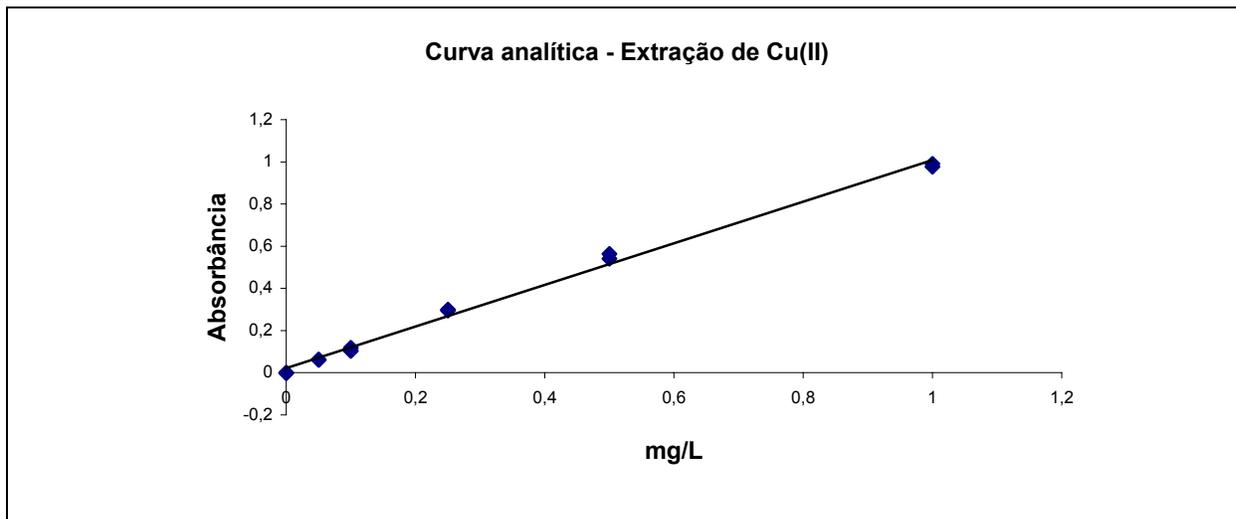


Figura 16: Curva analítica para extração de cobre, concentrando-se a fase orgânica em balões de 10,00 mL. Equação da curva: $y=ax+b$ ($a=0,9864$, $b=0,0217$, $r^2=0,9946$).

Fica aparente a vantagem de se conhecer previamente o modelamento do sistema. Podem ser efetuadas variações nas composições das fases e concentração das variáveis de processo sem que isto provoque inviabilidade do procedimento de extração.

Em sistemas com elementos interferentes este conhecimento prévio pode ser útil, pois se pode selecionar a melhor condição para a extração de um determinado constituinte em detrimento de outro. O modelamento prévio do sistema de extração possibilita a escolha do uso de menores concentrações de agente complexante, em composições de fases específicas, mostrando-se como uma vantagem para a escolha do melhor ponto de extração.

Pelo exposto entende-se que é viável a aplicação do planejamento split-plot para o estudo de técnicas de extração por fase única, pois se descreve a região experimental de interesse. Isto possibilita variações nas condições de mistura e processo com previsão das respostas da extração.

CONCLUSÕES

O procedimento de execução do planejamento split-plot forneceu a importante informação de que existe influência das variáveis de processo sobre as composições de mistura, no que se refere a extração de ferro e cobre com TTA no sistema de fase única estudado, verificado pelo valor do quociente entre a média quadrática da interação dos planejamentos main e sub-plot (ZX) e o erro do sub-plot, rendendo um valor maior que o previsto pelo teste F ($F_{30,40,0,05\%} = 1,74$) para o sistema de extração do cobre ($F_{\text{calculado } X} = 21,145$) e do ferro ($F_{\text{calculado } X} = 36,446$).

Pode-se trabalhar em regiões de composições de fases distintas para se obter as maiores porcentagens de extração para o ferro e cobre. Sendo estas de 65%, 5% e 30% na extração do ferro e, 40%, 15% e 45% na extração do cobre, considerando as porcentagens de etanol, água e metil-isobutil-cetona, respectivamente, no ponto de maior concentração de TTA e base. A proporção aproximada utilizada para a montagem da fase única nos trabalhos anteriores de estudo desse sistema (Silva 1978, Silva e Martins 1992), foi a de 49,9%; 16,8% e 33,3 %, para etanol, água e metil-isobutil-cetona, respectivamente.

Possibilita-se, assim, com a descrição do comportamento do sistema, a escolha de regiões ternárias para se proceder as extrações, com o alcance da maior porcentagem de extração. Podendo-se optar por menores concentrações de agentes para formarem os complexos, ácidos ou bases, escolhendo-se regiões distintas.

A sistemática de otimização utilizada poderá ser empregada nos novos desenvolvimentos analíticos com fase única, em extrações para determinações de interesse ambiental, como técnica preparativa e de determinação direta de agregados orgânicos.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, V. L. and McLean R. A. "Design of Experiments: A Realist Approach". Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
- de Andrade, J. C.; Cuelbas, C. J. and de Paula Eiras, S.. "Spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in steel using a homogeneous ternary solvent system after single-phase extraction". Talanta, 1998; 47(3):719-727.
- Anthemidis, A. N.; Zachariadis, G. A.; Farastelis, C. G. and Stratis, J. A. "Online liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic-absorption spectrometric determination of ultra-trace cadmium in natural waters". Talanta, 2004; 62(3):437-443.
- del-Olmo, M; Zafra, A.; Navas, N. A.; Vilchez, J. L. "Trace determination of phenol, bisphenol A and bisphenol A diglycidyl ether in mixtures by excitation fluorescence following micro liquid-liquid extraction using partial least-squares regression". Analyst, 1999;124(3):385-390.
- Baccan, N; de Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S. e Barone, J.S. "Química Analítica Quantitativa Elementar". 3ª edição, Editora UNICAMP, Campinas, 2001.
- Barros Neto, B; Scarmínio, I. S. e Bruns, R. E. "Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria". 3ª edição, Editora UNICAMP, Campinas, 2003.
- Belcher, R.; Martin, R. J.; Stephen, W. I.; Henderson, D. E.; Kamalizad, A. and Uden, P. C. Anal. Chem., 1973; 45:1197.
- Berezin, O. Y.; Tur'yan, Y. I.; Kuselman, I. and Shenhar, A.. "Rapid and complete extraction of free fatty acids from oil seeds for acid value determination". J. Am. Oil. Chem. Soc., 1996; 73(12):1707-1711.
- Bingham, D.D.; Sitter, R.R.."Some theoretical results for fractional factorial split-plot designs". Ann. Statist. 1999, 27(4):1240-1255.
- Bortoloti, J. A.. Dissertação de Mestrado: Análise de Variáveis de Processo e Mistura pelo Método "Split-plot". UNICAMP, 2001.
- Bortoloti, J. A. e Bruns, R.E. Projeto de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP 2002.
- Bortoloti, J. A.; Bruns, R. E.; de Andrade, J. C. and Vieira, R. K.. "Split-plot design optimization for trace determination of lead by anodic stripping voltammetry in a

- homogeneous ternary solvent system". Chemometrics and intelligent laboratory Systems., 2004, 70, 113-121.
- Box, G. E. P.; Hunter, W. G. and Hunter, J. S.. "Statistics for Experiments". John Wiley & Sons, New York, 1978.
- Christian, G. D. "Analytical Chemistry". 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Catelo, M.M.; Katta, S.K.; Summer, S.S.; Hanna, M.A. and Bullerman, L.B. "Extrusion cooking reduces recoverability of fumonisin B1 from extruded corn grits" J. Food. Sci., 1998, 63(4):696-698.
- Cornell, J. A.. "Analyzing data from mixture experiments containing process variables: a split-plot approach". J. Qual. Technol., 1988, 20(1):2-23.
- Cornell, J. A.. "Experiments with Mixtures: Design, Models and the Analysis of Mixture Data". John Wiley & Sons, New York, 1990.
- Dean, A. and Voss, D."Design and Analysis of Experiments". Springer-Verlag, New York, 1999.
- Dyrssen, D.; Liljenzin, J. O. and Rydberg, J. "Solvent Extraction Chemistry" John Wiley & Sons, New York, 1967.
- Eiras, S. P.; Peralta-Zamora, P. G. e Reis, E. L. "Estudo do efeito de misturas de solventes na determinação espectrofotométrica por absorção atômica". Química Nova, 1994, 17(5):369-371.
- Eiras, S. P.; Custódio, U. M. and Pavanin, L. A. "Determination of chromium (III) using a homogeneous mixture of water-ethanol-methylisobutylketone solvents". Talanta. 2003, 59:621-625.
- Eiras, S. P.; Cruz, W. O. e Pires, N. J. "Avaliação da clivagem oxidativa do cicloexeno em solução fase única com KMnO₄ para obtenção de ácido adípico". Ciência & Engenharia. 2004, 13(1):07-11
- Facchin, I.; Martins, J. W.; Peralta-Zamora, P. G. and Pasquini, C.. "Single-phase liquid-liquid extraction in mono-segmented continuous flow systems". Anal. Chim. Acta, 1994; 285(3):287-292.
- Ferreira, A. B. de H. "Novo dicionário da língua portuguesa", Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 2^a edição. 1986.
- Hamaker, H.C. "Statistician's approach to repeatability and reproducibility". J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1986, 69(3):417-428.

- Jawitz, J.W; Annable, M.D.; Rao, R.S.C; Rhue, R.D. "Field implementation of a Winsor Type I surfactant/ alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single-phase microemulsion" Environm. Sci. Technol. 1998, 32(4):523-530.
- John, P. W. M. "Statistics: Design and Analysis of Experiments". MacMillan Comp, New York, 1971.
- Lenz, HJ; Wilrich, P.T.."Frontiers in Statistical Quality Control 6. Workshop: Intelligent Statistical Quality Control", 6th edition, International, Wurzburg, 1998.
- Lindman, H. R. "Analysis of variance in complex experimental designs" W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1974.
- Martins, J. W.. Tese de Doutorado: Extração líquido-líquido por Fase única. Estudo de Separação no Sistema Fe-Cu-Co com Tenoiltrifluoroacetona e Água-acetona-ciclohexano (ou benzeno). Unicamp, 1974.
- Mira, S.L.. "Testing sub hypotheses in whole plot covariates in non-replicates two-way split-plot experiments" Egypt. Statist. J., 2000, 44(2):228-249.
- Montgomery, D. C.. "Design and Analysis of Experiments" 3rd edition, John Wiley & Sons. New York, 1991, 649p.
- Morita, T. e Assumpção, R.M.A. "Manual de Soluções Reagentes & Solventes". 2^a edição, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1972.
- Morrison, G.H.; Freiser, H. "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1962.
- Murata, K. and Ikeda, S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970,32,267.
- Ostle, B. "Statistics in Research". Iowa State Press, Ames, 2nd edition, 1963.
- Peralta-Zamora, P.. Dissertação de Mestrado: "Extração Líquido-Líquido por Fase Única de Ce, La, Pv, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y. Estudo da Separação de Terras Raras de Monazita Brasileira. Sistema: Água-etanol-MIC e HTTA". Unicamp, 1990.
- Peralta-Zamora, P.; Martins, J. W. "Anomalies in the spectrophotometric and extractive behaviour of zirconium and hafnium. Evidence of a synergistic effect". Talanta, 1999, 49(4):937-941.
- Peralta-Zamora, P. and Martins, J. W.. "Anomalies in the spectrophotometric and extractive behaviour of zirconium and hafnium. Evidence of a synergistic effect". Talanta, 1999; 49(4):937-941.

- Reddy, B. R.; Kulmar, J. R. and Reddy, A. V. "Liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium from acidic chloride solutions using Cyanex 272". Anal. Sci., 2004; 20(3):501-505.
- Reis, C.. Tese de Doutorado: Otimização de Método Catalítico Para a Determinação de Cr(VI) com o-Dianisidina, usando Planejamento Combinado de Misturas e Variáveis de Processo. Unicamp, 1996.
- Reis, C.; de Andrade, J.C.; Bruns, R.E. and Moran, R.C.C.P. "Application of the split-plot experimental design for the optimization of a catalytic procedure for the determination of Cr(VI)". Anal.Chim.Acta. 1998, 369:269-279.
- Siggia, S. and Hanna, J. G. "Analysis of three-components systems containing two mutually immiscible components". Anal. Chem., 1949, 21:1086-1089.
- Silva, J. F.. Dissertação de Mestrado: Extração Líquido-Líquido por Fase Única. Sistema água-etanol-metil-isobutil-cetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com Tenoiltrifluoroacetona. Unicamp, 1978.
- Silva, J. F. and Martins, J. W. "Extraction of Fe(III), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) with thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent system water/ethanol/methylisobutylketone". Talanta, 1992, 39:1307-1312.
- Stary, J. "The Solvent Extraction of Metal Chelates", London, Pergamon Press. 1964.
- Teixeira, J. L. e Eiras, S. P. "Avaliação de uma coluna de vidro para separação de fases na extração líquido-líquido por fase única". Ciência & Engenharia. 1999, 8(1):45-47.
- Xu, Z. F.; Liu, C. Q.; Zhang, H. X; Ma, Y. J. and Lin, S. L. "Determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and flow injection liquid-liquid extraction". Anal. Sci., 2003, 19(12):1625-1629.
- Wooding, W.M.."The split-plot Design". J. Qual. Technol., 1973, 5:16-33.
- Zolotov, Y. A. "Extraction of Chelate Compounds", Ann Arbor Science Publishers, London, 1970.

ANEXO 1: Resultados das análises de variância dos modelos split-plot.

Tabela 1-A1: Análise de variância para o sistema de extração de cobre, com modelo bilinear para variáveis de processo e quadrático para as variáveis de mistura.

Fonte	GL	Soma Quadrática	Média Quadrática	F
Replicatas	1	3,2073	3,2073	
main-plot (Z)	3	142667,9975	47555,9992	29873,74
Erro (RZ)	3	4,7757	1,5919	
sub-plot (X)	10	929,5257	92,9526	32,827
Main-Sub-int (ZX)	30	1796,2517	59,8751	21,145
Erro de sub-plot	40	113,2634	2,8316	
Total	87	145515,0213	1672,5865	

Falta de Ajuste do modelo = 478,111, $F_{\text{calculado}}$, Falta de ajuste = 5,277, $F_{\text{Tabelado}} = 1,84$

$$\begin{aligned}
 Cu(\%) = & +26,91_{(\pm 7,06)} X_{\text{etanol}} + 113,61_{(\pm 35,77)} X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} - 46,61_{(\pm 13,04)} X_{\text{água}} Z_{\text{TTA}} + 121,4_{(\pm 22,67)} X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} \\
 & + 132,7_{(\pm 35,07)} X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} Z_{\text{ácido/base}} + 92,02_{(\pm 23,33)} X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} Z_{\text{ácido/base}} + 145,61_{(\pm 35,77)} X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} Z_{\text{ácido/base}} \\
 & - 55,29_{(\pm 13,04)} X_{\text{água}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}} + 82,63_{(\pm 34,90)} X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}} \\
 & + 136,05_{(\pm 22,66)} X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}} - 87,14_{(\pm 35,47)} X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}}
 \end{aligned}$$

(1-A1)

Termos não significativos:

$$\begin{aligned}
 & 14,11_{(\pm 13,03)} X_{\text{água}} + 17,20_{(\pm 10,96)} X_{\text{MIC}} + 36,76_{(\pm 35,75)} X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} + 40,22_{(\pm 23,69)} X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} \\
 & + 15,07_{(\pm 6,94)} X_{\text{etanol}} Z_{\text{TTA}} + 6,21_{(\pm 10,63)} X_{\text{MIC}} Z_{\text{TTA}} + 59,22_{(\pm 34,87)} X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} - 40,91_{(\pm 35,45)} X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} \\
 & - 24,70_{(\pm 12,79)} X_{\text{água}} Z_{\text{ácido/base}} + 4,81_{(\pm 7,06)} X_{\text{etanol}} Z_{\text{ácido/base}} + 8,98_{(\pm 10,97)} X_{\text{MIC}} Z_{\text{ácido/base}} \\
 & + 8,99_{(\pm 6,94)} X_{\text{etanol}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}} + 25,22_{(\pm 10,93)} X_{\text{MIC}} Z_{\text{TTA}} Z_{\text{ácido/base}}
 \end{aligned}$$

(2-A1)

Tabela 2-A1: Valores para a falta de ajuste e F calculados para os modelos encontrados na extração do cobre.

Modelos*	Falta de Ajuste	F
Linear – linear	1810,4877	19,98
Linear – quadrático	1551,7438	17,12
Bilinear – linear	915,76	10,11
Bilinear – quadrático	478,111	5,28

* Para variáveis de processo e de misturas, respectivamente.

Tabela 3-A1: Análise de variância para o sistema de extração de ferro, com modelo bilinear para variáveis de processo e quadrático para as variáveis de mistura.

Fonte	GL	Soma Quadrática	Média Quadrática	F
Replicatas	1	167,5872	167,5872	
main-plot (Z)	3	68269,3060	22756,4353	401,888
Erro (RZ)	3	169,8713	56,6238	
sub-plot (X)	10	8072,7987	807,2799	30,932
Main-Sub-int (ZX)	30	28535,5704	951,1857	36,446
Erro de sub-plot	40	1043,9287	26,0982	
Total	87	106259,0623	1221,3685	

Falta de Ajuste do modelo = 8029,7440, $F_{\text{calculado}}$, Falta de ajuste=9,61, $F_{\text{Tabelado}} = 1,84$

$$\begin{aligned}
 Fe(\%) = & +174,47 X_{\text{água}} + 56,31 X_{\text{etanol}} - 313,7 X_{\text{água}}Z_{\text{MIC}} - 140,9 X_{\text{água}}X_{\text{TTA}} \\
 & (\pm 39,65) \quad (\pm 21,51) \quad (\pm 71,93) \quad (\pm 39,70) \\
 & + 310,4 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}} + 137,5 X_{\text{água}}Z_{\text{ácido/base}} - 616,9 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 112,4) \quad (\pm 40,59) \quad (\pm 73,27) \\
 & - 188,4 X_{\text{água}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} + 307,0 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & (\pm 39,69) \quad (\pm 112,3)
 \end{aligned}$$

(3-A1)

Termos não significativos:

$$\begin{aligned}
 & + 1,83(\pm 33,39)X_{\text{MIC}} - 276,29(\pm 108,5)X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} + 156,5(\pm 108,6)X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} + 7,65(\pm 22,09)X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}} \\
 & - 40,64(\pm 33,65)X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}} + 69,53(\pm 76,35)X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}} - 185,9(\pm 110,0)X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}} \\
 & - 10,60(\pm 21,51)X_{\text{etanol}}Z_{\text{ácido/base}} - 38,67(\pm 33,46)X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} - 180,8(\pm 111,0)X_{\text{água}}X_{\text{etanol}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & + 83,08(\pm 108,6)X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{ácido/base}} - 26,47(\pm 22,06)X_{\text{etanol}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & - 45,47(\pm 33,67)X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} + 18,95(\pm 76,37)X_{\text{água}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}} \\
 & + 155,2(\pm 109,9)X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}}Z_{\text{TTA}}Z_{\text{ácido/base}}
 \end{aligned}$$

(4-A1)

Tabela 4-A1: Valores para a falta de ajuste e F calculados para os modelos encontrados na extração do ferro.

Modelos*	Falta de Ajuste	F
Linear – linear	22617,35	27,08
Linear – quadrático	19096,299	22,86
Bilinear – linear	11762,40	14,08
Bilinear – quadrático	8029,7440	9,61

* Para variáveis de processo e de misturas, respectivamente.

ANEXO 2: Tabelas com os resultados obtidos nas extrações por fase única executadas nas quatro combinações das variáveis de processo.

Tabela 1-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em H^+ , para extração do ferro.

Ponto	Concentração Fe (mg/L)		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	2,46	0,22	107	9,0
1ii	2,44	0,24	107	9,7
2i	2,20	0,32	101	12,9
2ii	2,24	0,37	104	14,8
3i	2,27	0,42	108	16,8
3ii	2,12	0,45	103	17,8
4i	2,71	0,16	115	6,6
4ii	2,64	0,15	112	5,8
5i	2,15	0,24	96	9,7
5ii	2,31	0,25	102	9,9
6i	2,79	0,23	120	9,0
6ii	2,39	0,24	105	9,4
7i	2,19	0,31	100	12,4
7ii	2,48	0,31	112	12,4
8i	2,15	0,37	100	14,7
8ii	2,15	0,38	101	15,0
9i	2,29	0,28	103	11,1
9ii	2,15	0,28	97	11,3
10i	2,05	0,47	101	18,9
10ii	2,28	0,42	108	16,9
11i	2,45	0,35	112	14,0
11ii	2,27	0,37	106	14,6

B.M.: Balanço de Massa.

Tabela 2-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - + das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em OH^- , para extração do ferro.

Ponto	Concentração Fe mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	1,43	0,64	83	25,5
1ii	1,33	0,76	84	30,5
2i	2,24	0,00	89	0,0
2ii	1,96	0,14	84	5,5
3i	0,96	1,42	95	56,7
3ii	1,73	1,13	114	45,0
4i	0,43	1,83	90	73,2
4ii	1,59	1,17	110	46,7
5i	1,50	0,47	79	18,7
5ii	1,54	0,64	87	25,8
6i	0,52	1,61	85	64,5
6ii	1,41	0,87	91	35,0
7i	1,93	0,54	99	21,4
7ii	2,01	0,83	114	33,2
8i	2,21	0,33	101	13,2
8ii	1,83	0,30	85	12,2
9i	1,45	0,76	89	30,4
9ii	1,61	0,64	90	25,5
10i	1,77	0,68	98	27,2
10ii	1,70	0,58	91	23,3
11i	2,49	0,03	101	1,3
11ii	2,77	0,00	111	0,0

B.M.: Balanço de Massa

Tabela 3-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição + - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em H^+ , para extração do ferro.

Ponto	Concentração Fe mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	0,16	2,26	97	90,4
1ii	0,18	2,23	96	89,4
2i	0,26	2,19	98	87,5
2ii	0,26	2,19	98	87,6
3i	0,30	2,08	95	83,2
3ii	0,39	2,08	99	83,1
4i	0,67	1,54	88	61,4
4ii	0,66	1,52	87	60,8
5i	0,16	2,14	92	85,6
5ii	0,16	2,14	92	85,4
6i	0,43	1,79	89	71,7
6ii	0,44	1,76	88	70,3
7i	0,13	2,06	88	82,6
7ii	0,13	2,05	87	82,0
8i	0,20	2,19	96	87,5
8ii	0,13	2,18	92	87,0
9i	0,13	2,15	91	86,1
9ii	0,10	2,18	91	87,0
10i	0,14	2,15	92	83,7
10ii	0,13	2,18	92	83,2
11i	0,18	2,15	93	79,9
11ii	0,18	2,18	94	79,6

B.M.: Balanço de Massa.

Tabela 4-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição ++ das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em OH^- , para extração do ferro.

Ponto	Concentração Fe mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	2,17	0,54	108	21,8
1ii	1,63	0,53	86	21,2
2i	0,05	2,11	86	84,4
2ii	0,29	2,01	92	80,5
3i	0,00	2,41	96	96,5
3ii	0,00	2,29	91	91,2
4i	0,06	2,52	103	101
4ii	0,00	2,36	94	94,4
5i	2,89	0,52	136	20,6
5ii	0,38	0,38	30	15,1
6i	0,00	2,68	107	107
6ii	0,00	2,42	97	96,9
7i	1,84	0,50	94	20,1
7ii	1,90	0,37	91	14,7
8i	0,09	2,36	98	94,5
8ii	0,18	2,14	93	85,7
9i	1,77	0,53	92	21,2
9ii	1,89	0,48	95	19,0
10i	0,00	2,34	93	93,4
10ii	0,02	2,23	90	89,3
11i	0,00	2,47	99	98,7
11ii	0,36	1,95	92	78,2

B.M.: Balanço de Massa.

Tabela 5-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em H^+ , para extração do cobre.

Ponto	Concentração Cu mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	2,76	0,05	113	2,1
1ii	2,75	0,08	113	3,3
2i	2,75	0,09	114	3,6
2ii	2,95	0,05	120	1,9
3i	3,02	0,04	122	1,4
3ii	2,74	0,01	110	0,4
4i	3,02	0,06	123	2,2
4ii	2,90	0,03	117	1,1
5i	2,95	0,01	118	0,2
5ii	2,93	0,00	117	0,1
6i	3,11	0,03	126	1,2
6ii	2,91	0,02	117	0,7
7i	2,71	0,01	109	0,4
7ii	3,10	0,02	125	0,7
8i	2,94	0,00	118	0,2
8ii	2,95	0,02	119	1,0
9i	3,01	0,01	121	0,6
9ii	2,81	0,04	114	1,5
10i	2,78	0,01	111	0,2
10ii	2,65	0,02	107	0,7
11i	3,24	0,05	132	2,0
11ii	3,08	0,05	125	1,9

B.M.: Balanço de Massa.

Tabela 6-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição - + das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em OH^- , para extração do cobre.

Ponto	Concentração Cu mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	0,90	1,52	97	61,8
1ii	0,88	1,50	95	59,8
2i	1,14	1,41	102	56,2
2ii	1,01	1,64	106	65,5
3i	0,33	2,24	102	89,4
3ii	0,58	2,15	109	86,0
4i	0,28	2,25	101	89,9
4ii	0,40	2,29	108	91,7
5i	0,71	1,75	99	70,2
5ii	0,70	1,74	98	69,6
6i	0,24	2,19	97	87,6
6ii	0,36	2,17	101	86,8
7i	0,80	1,86	107	74,6
7ii	0,72	1,80	101	72,0
8i	0,65	1,82	98	72,6
8ii	0,62	1,83	98	73,0
9i	0,72	1,86	103	74,5
9ii	0,58	1,95	101	77,9
10i	0,67	1,93	104	77,1
10ii	0,52	1,94	98	77,6
11i	0,69	1,89	103	75,5
11ii	0,58	1,96	101	78,3

B.M.: Balanço de Massa.

Tabela 7-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição + - das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em H^+ , para extração do cobre.

Ponto	Concentração Cu mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	1,94	0,11	82	4,3
1ii	2,04	0,11	86	4,4
2i	2,18	0,30	99	12,0
2ii	1,91	0,27	87	10,6
3i	1,91	0,40	92	15,8
3ii	2,07	0,37	98	15,0
4i	1,90	0,15	82	6,0
4ii	1,84	0,20	82	7,8
5i	1,95	0,17	85	6,8
5ii	1,93	0,21	86	8,2
6i	2,01	0,29	92	11,7
6ii	1,96	0,28	90	11,3
7i	1,98	0,11	84	4,4
7ii	1,99	0,11	84	4,4
8i	1,75	0,22	79	8,7
8ii	1,78	0,23	80	9,2
9i	2,05	0,13	87	5,1
9ii	1,88	0,13	80	5,2
10i	2,24	0,22	98	8,9
10ii	1,84	0,22	82	8,9
11i	1,99	0,17	87	6,9
11ii	1,88	0,15	81	6,0

B.M.: Balanço de Massa.

Tabela 8-A2: Resultados para o experimento de extração por fase única, no sistema ternário utilizado, na condição ++ das variáveis de processo, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ em tenoiltrifluoroacetona e $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ em OH^- , para extração do cobre.

Ponto	Concentração Cu mg/L		B.M. (% m/m)	% de Extração
	Fase Aquosa	Fase Orgânica		
1i	0,42	2,07	100	82,8
1ii	0,33	2,06	95	82,3
2i	0,14	2,23	95	89,1
2ii	0,29	2,19	99	87,6
3i	0,18	2,25	97	90,1
3ii	0,05	2,30	94	91,9
4i	0,08	2,36	98	94,2
4ii	0,03	2,38	96	95,0
5i	0,18	2,26	97	90,2
5ii	0,07	2,24	92	89,8
6i	0,42	2,14	102	85,4
6ii	0,03	2,36	95	94,3
7i	0,09	2,41	100	96,5
7ii	0,24	2,39	105	95,7
8i	0,01	2,37	95	94,8
8ii	0,11	2,40	100	95,7
9i	0,19	2,40	104	96,0
9ii	0,15	2,45	104	98,2
10i	0,06	2,37	97	94,9
10ii	0,10	2,33	97	93,1
11i	0,00	2,50	100	100
11ii	0,08	2,50	103	100

B.M.: Balanço de Massa.

Anexo 3: Valores calculados e tabelados de F, para os modelos de misturas nas extrações de cobre e ferro.

Tabela 1-A3: Valores de F calculados para os modelos de misturas para o cobre.

Modelo		F _{v1;v2;0,05} - Tabelado	Cu(II) F	Atributo Significativo (Sim/Não)
Misturas	Nível das variáveis			
Quadrático	- -	5,10 = 3,33	2,0818	Não
Linear	- +	2,13 = 3,81	24,5477	Sim
Quadrático	+ -	5,10 = 3,33	125,5892	Sim
Quadrático	+ +	5,10 = 3,33	7,1351	Sim

Equações:

$$\text{Cu(\%)}_{\text{Nível--}} = + 37,8 X_{\text{água}} + 20,3 X_{\text{etanol}} + 31,4 X_{\text{MIC}} - 90,3 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} - 52,5 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} - 98,1 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} \quad (1\text{-A3})$$

$$\text{Cu(\%)}_{\text{Nível-+}} = + 18,7 X_{\text{água}} + 67,1 X_{\text{etanol}} + 118,9 X_{\text{MIC}} \quad (2\text{-A3})$$

$$\text{Cu(\%)}_{\text{Nível+-}} = + 32,4 X_{\text{água}} + 21,9 X_{\text{etanol}} - 23,7 X_{\text{MIC}} - 84,0 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} - 43,6 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} + 50,9 X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} \quad (3\text{-A3})$$

$$\text{Cu(\%)}_{\text{Nível++}} = - 71,5 X_{\text{água}} + 75,7 X_{\text{etanol}} + 86,4 X_{\text{MIC}} + 211,6 X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} + 316,0 X_{\text{água}}X_{\text{MIC}} \quad (4\text{-A3})$$

Termos não significativos:

$$+ 211,6(\pm 119,6)X_{\text{água}}X_{\text{etanol}} + 31,9(\pm 119,6)X_{\text{etanol}}X_{\text{MIC}} \quad (4\text{i-A3})$$

Tabela 2-A3: Valores de F calculados para os modelos de misturas para o ferro.

Modelo		F _{v1;v2;0,05 - Tabelado}	Fe(III) F	Atributo Significativo (Sim/Não)
Misturas	Nível das variáveis			
Quadrático	- -	5,10 = 3,33	16,2792	Sim
Quadrático	- +	5,10 = 3,33	5,3698	Sim
Quadrático	+ -	5,10 = 3,33	60,1804	Sim
Linear	+ +	2,13 = 3,81	21,9534	Sim

Equações:

$$\text{Fe}(\%)_{\text{Nível--}} = + 41,6 X_{\text{etanol}} - 24,2 X_{\text{MIC}} - 147,7 X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} + 221,6 X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} \quad (5\text{-A3})$$

$(\pm 13,4) \quad (\pm 20,8) \quad (\pm 67,7)$
 $(\pm 45,3)$

Termos não significativos:

$$+ 11,4(\pm 23,8) X_{\text{água}} - 12,2(\pm 64,4) X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} \quad (5\text{i-A3})$$

$$\text{Fe}(\%)_{\text{Nível-+}} = + 561,3 X_{\text{água}} - 916,7 X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} - 853,0 X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} \quad (6\text{-A3})$$

$(\pm 255,3) \quad (\pm 633,3) \quad (\pm 633,3)$

Termos não significativos:

$$+ 15,8(\pm 119) X_{\text{etanol}} + 69,9(\pm 186) X_{\text{MIC}} + 133,5(\pm 603) X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} \quad (6\text{i-A3})$$

$$\text{Fe}(\%)_{\text{Nível+-}} = + 89,3 X_{\text{água}} + 105,1 X_{\text{etanol}} - 101,7 X_{\text{água}} X_{\text{etanol}} + 340,5 X_{\text{água}} X_{\text{MIC}} \quad (7\text{-A3})$$

$(\pm 36,9) \quad (\pm 19,6) \quad (\pm 99,4)$
 $(\pm 66,5)$

Termos não significativos:

$$- 29,0(\pm 29,1) X_{\text{MIC}} + 88,12(\pm 94,4) X_{\text{etanol}} X_{\text{MIC}} \quad (7\text{i-A3})$$

$$\text{Fe}(\%)_{\text{Nível++}} = - 191,6 X_{\text{água}} + 136,3 X_{\text{etanol}} + 80,8 X_{\text{MIC}} \quad (8\text{-A3})$$

$(\pm 41,9) \quad (\pm 28,0) \quad (\pm 37,1)$

ANEXO 4: Gráficos dos resíduos e probabilidade acumulada.

Planejamento split-plot para a extração de ferro (III), com modelo linear para variáveis de processo e de primeiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos

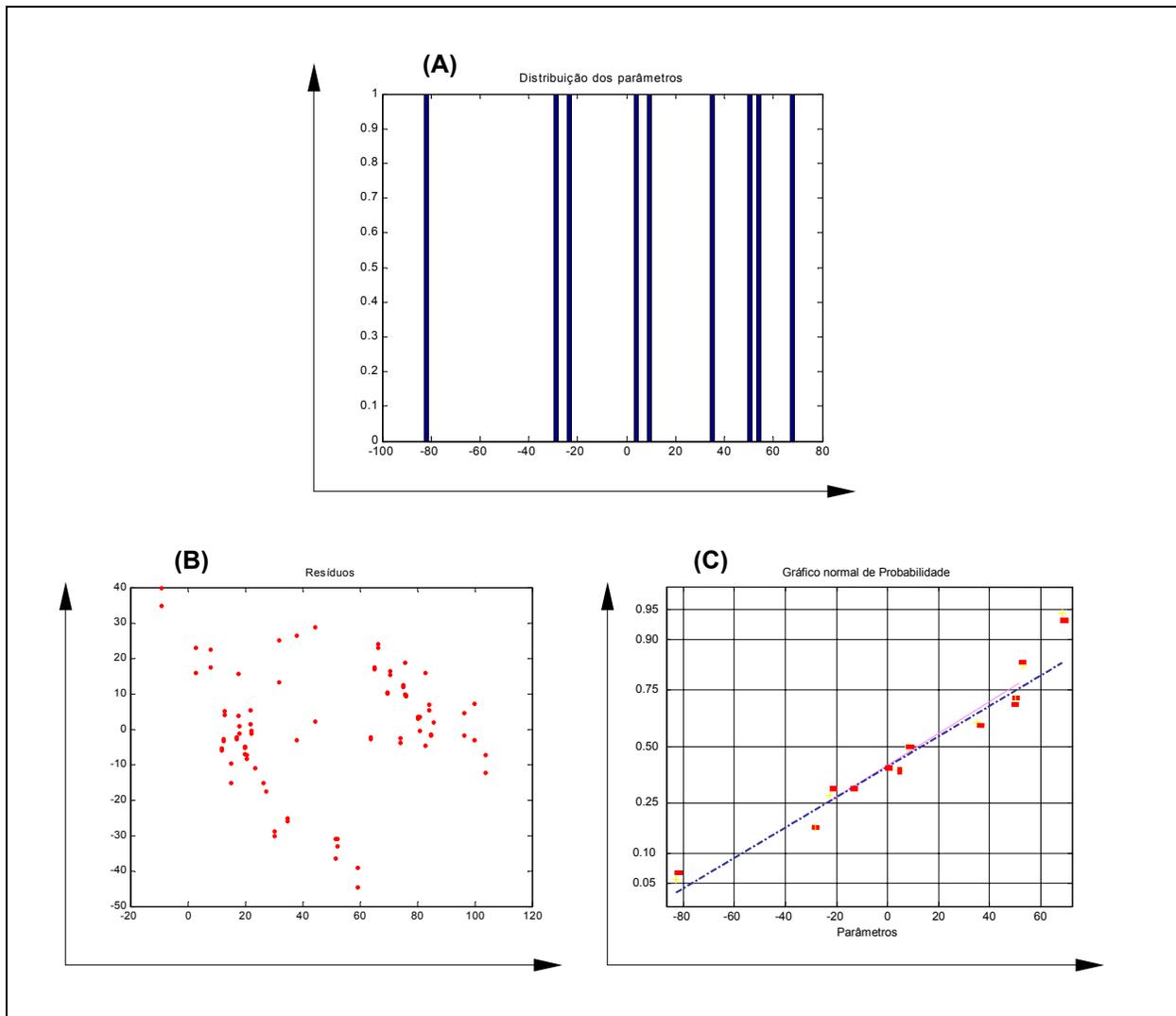


Figura 1-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de ferro (III), com modelo linear para variáveis de processo e de primeiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos.

Planejamento split-plot para a extração de ferro (III), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos

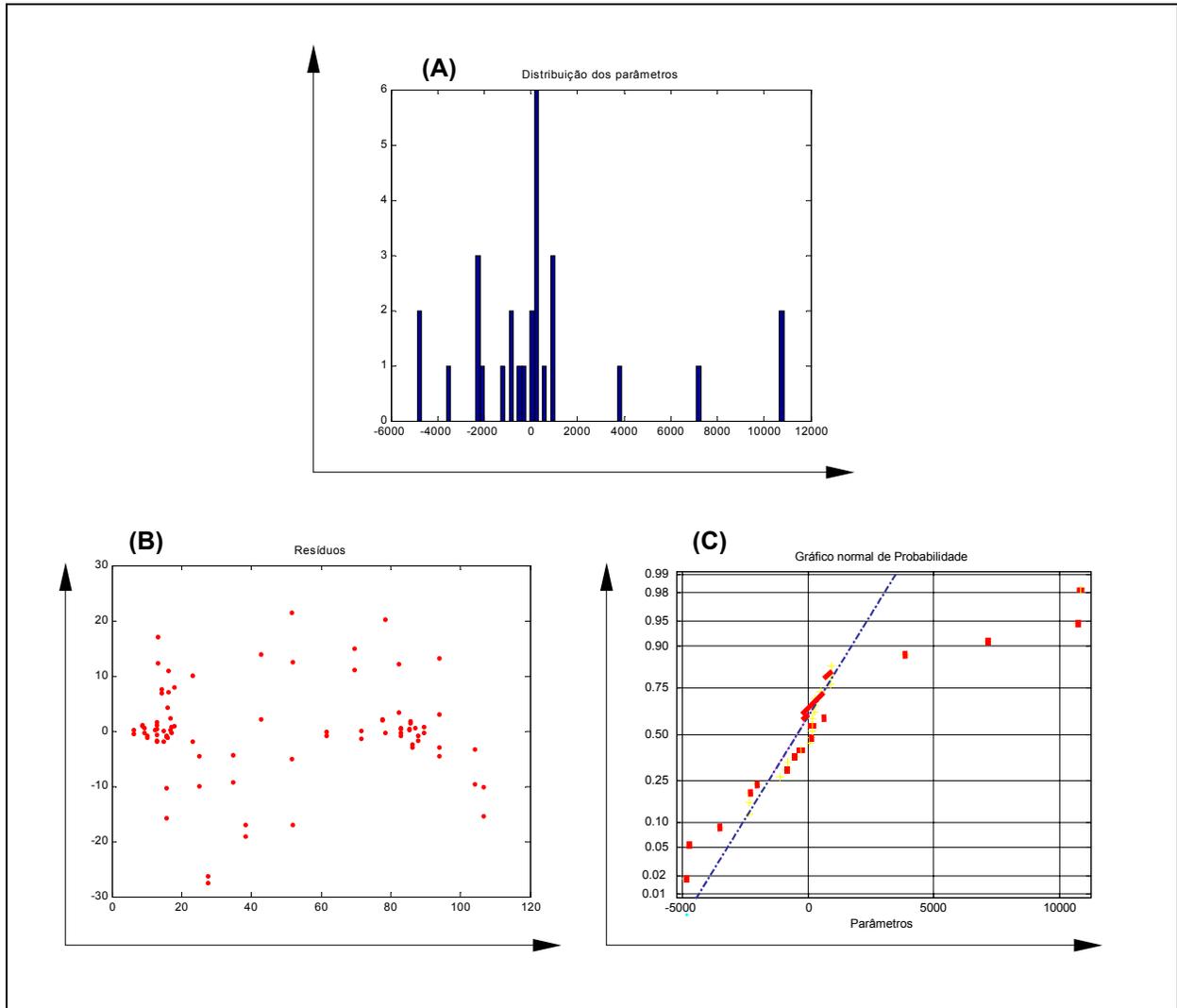


Figura 2-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de ferro (III), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos.

Planejamento split-plot para a extração de ferro (III), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 64 experimentos

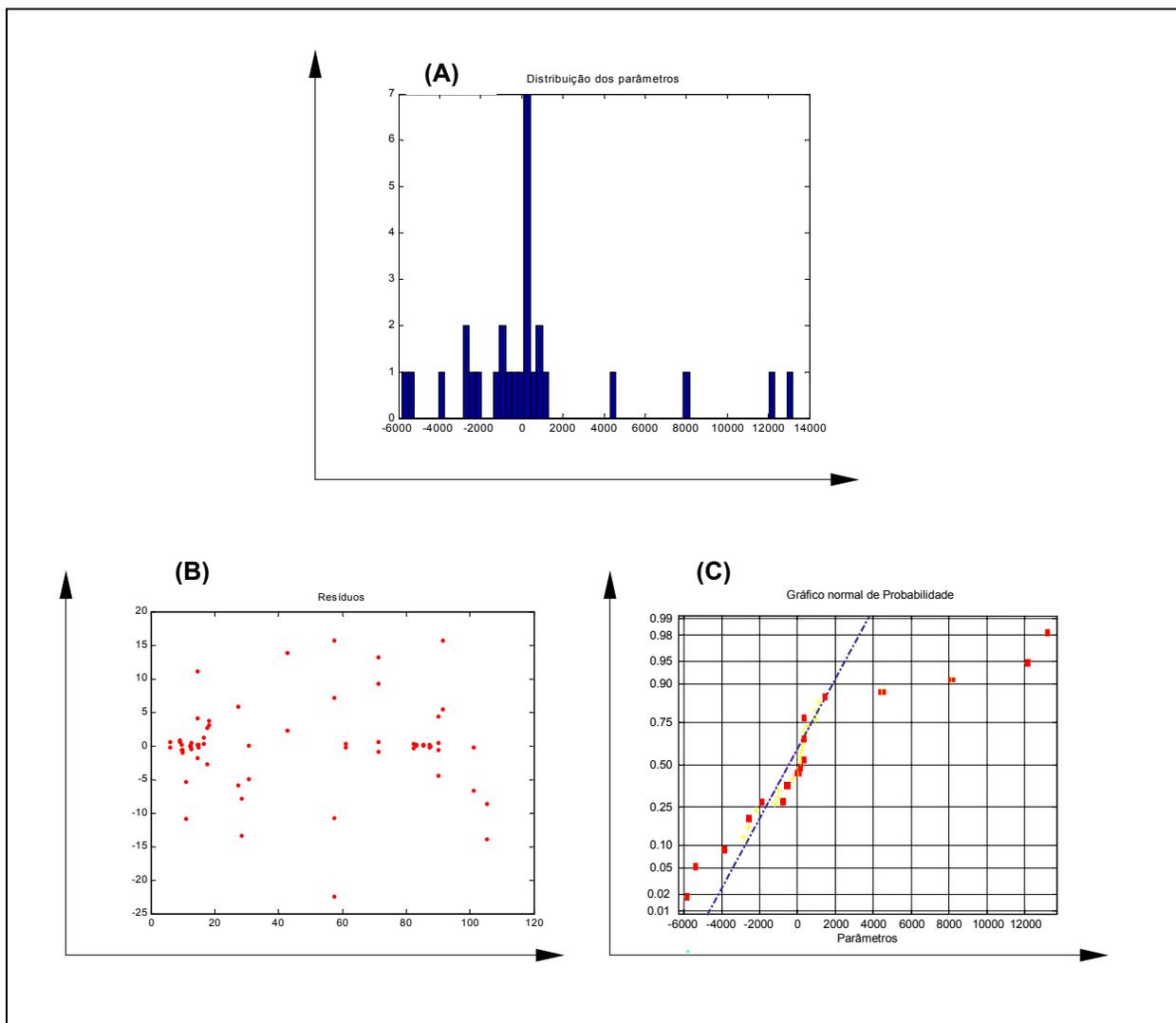


Figura 3-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de ferro (III), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 64 experimentos.

Planejamento split-plot para a extração de cobre (II), com modelo linear para variáveis de processo e de primeiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos.

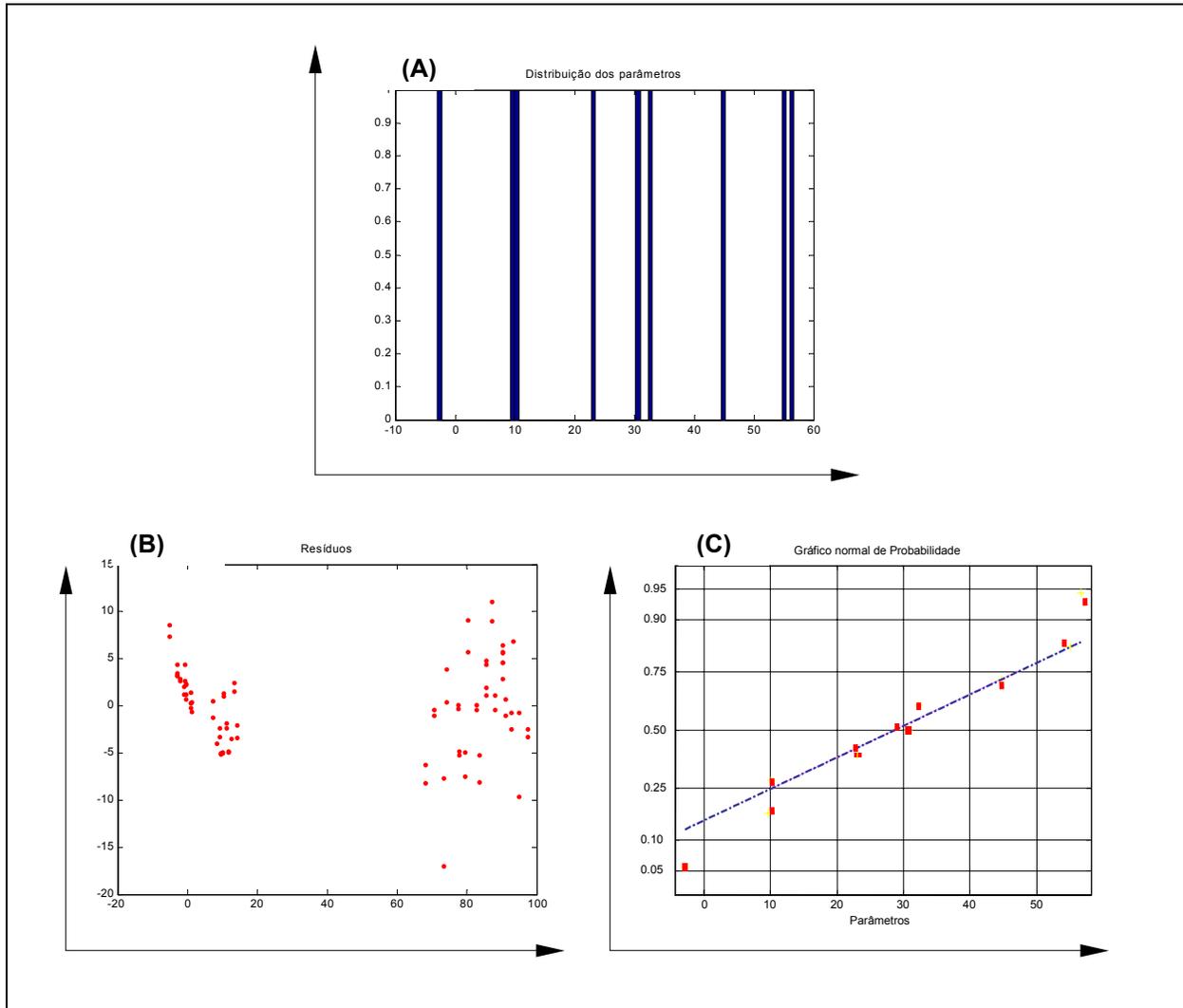


Figura 4-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de cobre (II), com modelo linear para variáveis de processo e de primeiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos.

Planejamento split-plot para a extração de cobre (II), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos.

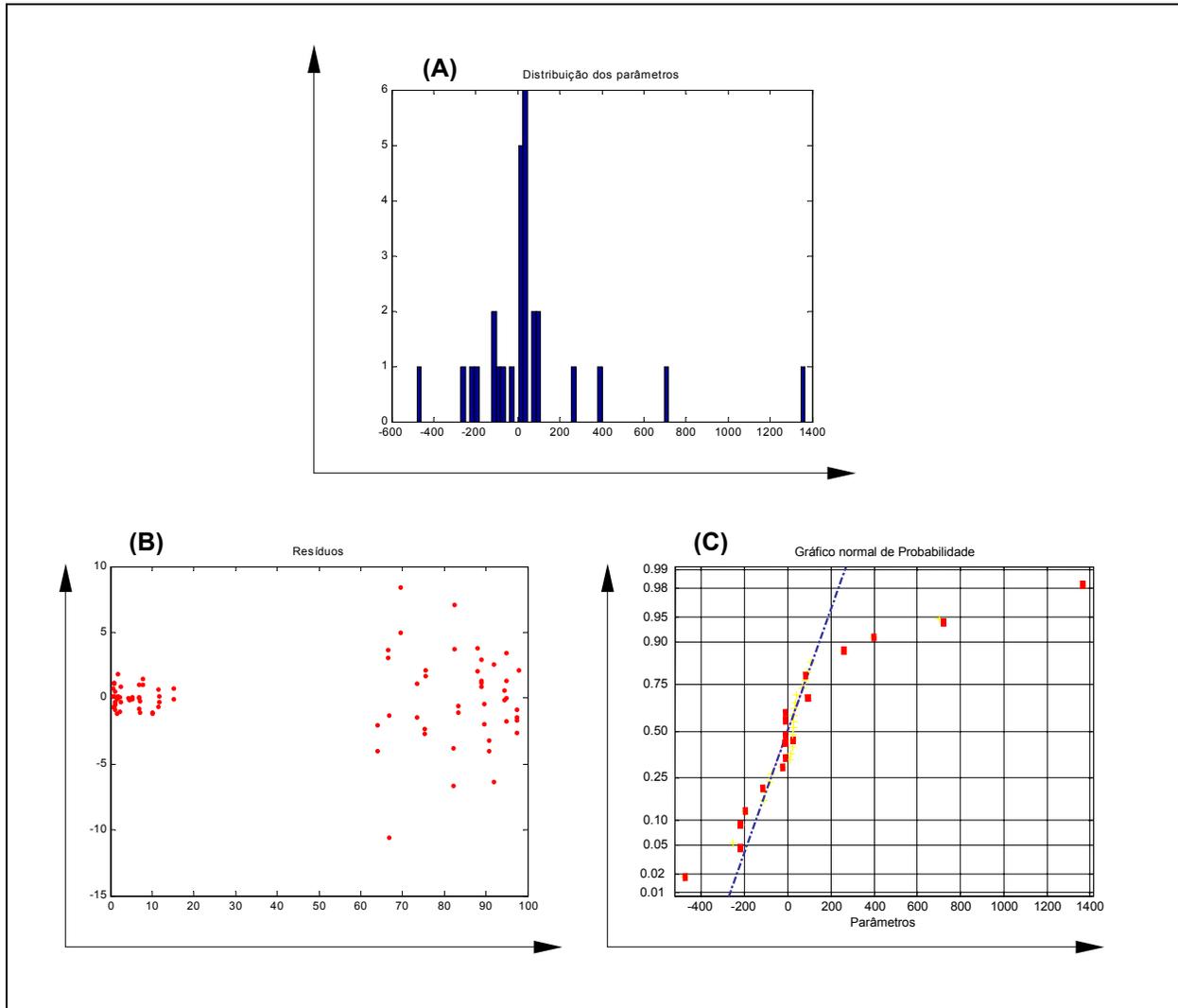


Figura 5-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de cobre (II), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 88 experimentos.

Planejamento split-plot para a extração de cobre (II), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 64 experimentos.

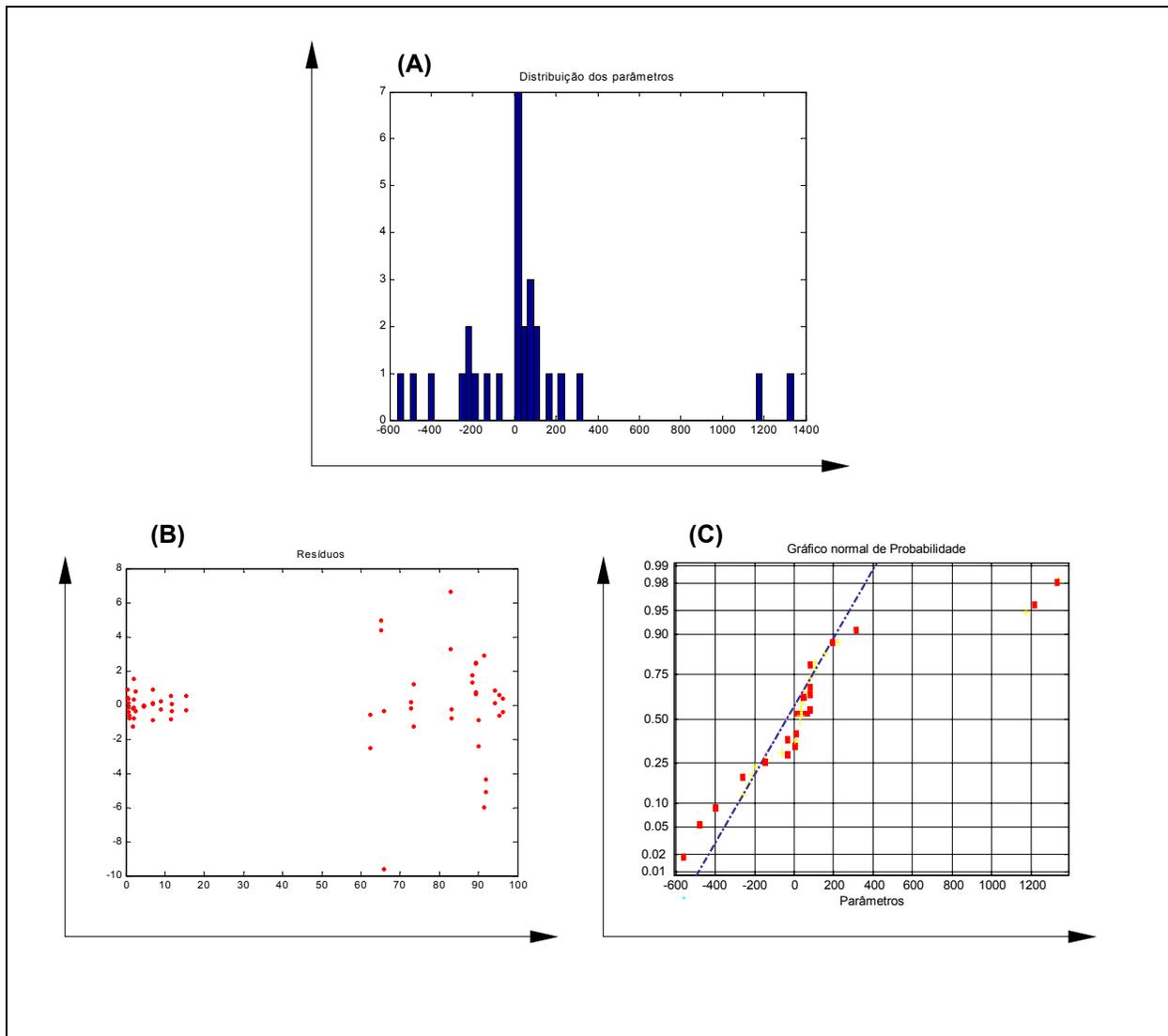


Figura 6-A4: Gráficos das ocorrências versus os parâmetros do modelo (A), dos resíduos versus os valores previstos (B) e da probabilidade versus os parâmetros do modelo (C) para a extração de cobre (II), com modelo bi-linear para variáveis de processo e de terceiro grau para variáveis de misturas, utilizando 64 experimentos.