

# CAPÍTULO IX

## PARTE EXPERIMENTAL

### 9.1. Objetivo Geral

Desenvolver procedimento analítico, utilizando um reagente orgânico para a separação, pré-concentração e determinação de vanádio e cobre em matriz salina por Espectrometria Atômica.

### 9.2. Objetivos Específicos

1. Aplicar matriz Doehlert e planejamento fatorial na otimização de variáveis experimentais associadas ao desenvolvimento de método analítico para separar, pré-concentrar e determinar vanádio e cobre em amostras de água de mar, usando 1-(2-piridilazo)-2-naftol como agente complexante e carvão ativado como coletor.
2. Estudar os efeitos termodinâmicos e as características físico-químicas do complexo vanádio(IV)-PAN sobre carvão ativado
3. Separar e determinar vanádio e cobre através da metodologia desenvolvida em amostras de efluentes hídricos de refinaria para monitoramento dos níveis dos referidos metais nos efluentes descartados na Baía de Todos os Santos.
4. Realizar análises em amostras de água de mar da região da Baía de Todos os Santos a fim de detectar os níveis de vanádio e cobre e as possíveis influências em caso de teores acima do esperado.

### 9.3. Experimental

#### 9.3.1. Instrumentação

Foi utilizado um Espectrômetro seqüencial de Emissão Ótica Indutivamente Acoplado modelo 3410 com minitocha com computador IBM PC-AT. A intensidade da emissão foi medida nas condições mostradas na Tabela 9.1.

**Tabela 9.1.** - Parâmetros operacionais para o Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente acoplado (ICP OES)

Potência incidente	650 W	
Potência refletida	< 5W	
Nebulizador	Pneumático, concêntrico, Meinhard	
Vazão do gás refrigerante	7,5 L min <sup>-1</sup>	
Vazão do gás auxiliar	0,81 L min <sup>-1</sup>	
Vazão do gás de arraste	0,81 mL min <sup>-1</sup>	
Vazão da amostra	2,5 L min <sup>-1</sup>	
Tempo de integração do sinal	5 s	
Integração por determinação	3	
Linha de emissão	Vanádio	Cobre
	309,299 nm	324,753 nm
Limite de detecção	73 ng L <sup>-1</sup>	94 ng L <sup>-1</sup>
Limite de quantificação	243 ng L <sup>-1</sup>	313 ng L <sup>-1</sup>

Outros equipamentos utilizados:

Um pH metro 300 ANALYSER foi usado para medidas de valores de pH.

Um agitador mecânico VKS-100 100 cpm.

Um salinômetro para determinação da salinidade.

Um DGPS (Diferencial Global Positioning System), marca Etrex para georeferenciamento dos pontos de amostragem.

### 9.3.2.Reagentes

Foram utilizados reagentes com grau analítico. A água ultrapura foi obtida do deionizador EASYpure RF (Barnstedt, Dubuque, IA, USA). As vidrarias do laboratório foram mantidas 24 horas em solução de ácido nítrico 10 % v/v. Antes do uso, as vidrarias foram lavadas com água desionizada e secas em ambiente livre de impurezas.

*Solução de Vanádio* ( $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) foi preparada por diluição de solução de vanádio  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  (Merck) com solução de ácido clorídrico 1%.

*Solução de Cobre* ( $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) foi preparada por diluição de solução de cobre  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  (Merck) com solução de ácido clorídrico 1%.

*Solução de PAN* (0,25 %) preparada por dissolução de 1,25 g de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (Aldrich) em 500 mL de etanol (Merck).

*Solução de Ácido Ascórbico 10%* preparada com 1,0 g de ácido ascórbico em 10 mL de água ultrapura.

*Solução Tampão Acetato 2 moles.L<sup>-1</sup>* (pH 3,75) preparado por mistura de 14,76 g of acetato de sódio e 104,1 mL of ácido acético concentrado com diluição para 1L com água ultrapura.

*Solução Tampão Acetato 2 moles.L<sup>-1</sup>* (pH 5,75) preparado por mistura de 149,24 g de acetato de sódio e 10,3 mL de ácido acético concentrado com diluição para 1L com água ultrapura.

*Solução de Ácido Clorídrico (3 moles.L<sup>-1</sup>)* preparado a partir de HCl concentrado (Merck) com água ultrapura.

*Carvão Ativado* marca Aldrich (100-150 mash) preparado através do pré-tratamento com uma solução 1:1 de ácido clorídrico durante 48 horas (a solução de ácido clorídrico foi trocada a cada 24 horas), lavado até completa retirada da solução ácida (pH neutro) e submetido à secagem a  $110^{\circ}\text{C}$  para

retirada da umidade. Testes foram realizados no ICP OES para verificação de traços de cobre e vanádio no carvão ativado para que este fosse utilizado como coletor <sup>[123]</sup>.

*Água de Mar Sintética* preparada com a composição de (em g L<sup>-1</sup>): 27,9 de NaCl, 1,4 de KCl, 2,8 de MgCl<sub>2</sub>, 0,5 de NaBr e 2,0 de MgSO<sub>4</sub> <sup>[124]</sup>.

### **9.3.3. Amostras Reais**

As estações de amostragem foram praias do Oceano Atlântico em Salvador, efluentes hídricos da Refinaria Landolfo Alves de Mataripe (RLAM) e pontos da Baía de Todos os Santos localizados próximo à referida Refinaria. Nas tabelas 9.2, 9.3 e 9.4 estão descritos os pontos de amostragem, suas respectivas localizações e características.

#### **9.3.3.1. Amostras de Água de Mar e Efluentes Hídricos**

As amostras de água de mar e efluentes hídricos provenientes da Refinaria Landolfo Alves de Mataripe (RLAM), foram coletadas em recipientes de polipropileno previamente descontaminados por imersão em ácido nítrico 10 % v/v, lavados e secos em ambiente livre de contaminações. As amostras foram filtradas através de membrana de celulose de 0,45 µm (tamanho do poro), acidificadas com ácido nítrico 1 % (v/v) a pH 2 e estocadas em baixa temperatura (4°C) até análise <sup>[125]</sup>.

**Tabela 9.2.** - Amostras de água de mar coletadas na orla marítima de Salvador-Bahia.

Ponto	Localização	pH	Salinidade (‰)	Temp . (°C)	OD (gL <sup>-1</sup> )	Data	Hora
Ribeira	S 12° 55' 50,2" W 38° 30' 3,8"	8,2	38	31	6,8	26/08/02	11:15
Boa Viagem	S 12° 55' 50,2" W 38° 30' 56,2"	8,1	36	31	6,9	26/08/02	11:30
Porto da Barra	S 13° 00' 08,5" W 38° 31' 56,6"	8,1	34	31	6,8	12/02/01	11:15
Praia de Ondina	S 13° 00' 38,0" W 38° 30' 38,7"	8,0	34	30	7,0	14/02/01	10:32
Pedra da Sereia	S 13° 00' 39,1" W 38° 30' 05,2"	8,2	36	31	6,8	14/02/01	10:46
Jardim de Alá	S 12° 59' 50,7" W 38° 26' 32,0"	8,2	35	30	6,5	08/03/02	12:00
Boca do Rio	S 12° 58' 56,8" W 38° 25' 52,0"	8,2	34	30	6,8	08/03/02	12:30
Corsário	S 12° 58' 28,5" W 38° 25' 52,0"	8,2	35	30	7,0	08/03/02	12:50
Jaguaribe	S 12° 57' 36,7" W 38° 20' 42,6"	8,1	34	31	6,9	08/03/02	13:15
Patamares	S 12° 58' 04,5" W 38° 24' 22,8"	8,2	36	30	6,8	14/02/01	12.40
Piatã	S 12° 57' 17,4" W 38° 20' 03,8"	8,2	36	30	6,9	08/03/02	13:53
Itapoan	S 12° 57' 08,5" W 38° 21' 36,0"	8,3	36	30	6,9	14/02/01	13:25
Stella Mares	S 12° 56' 27,9" W 38° 20' 10,6"	8,1	36	29	7,0	14/02/01	15:30

**Tabela 9.3.** - Amostras de água de mar coletadas na região da Baía de Todos os Santos.

Ponto	Localização	pH	Salinidade (‰)	Temp. (°C)	Data	Hora
01	S 12 <sup>0</sup> 46'16,6" W 38 <sup>0</sup> 34'19,2"	7,9	39,8	31	26/11/02	10:25
02	S 12 <sup>0</sup> 45'2,2" W 38 <sup>0</sup> 34'26,3"	7,9	39,8	30	26/11/02	11:08
03	S 12 <sup>0</sup> 44' 3,7" W 38 <sup>0</sup> 34'21,9"	7,9	42,0	30	26/11/02	11:43
04	S 12 <sup>0</sup> 44'54,9" W 38 <sup>0</sup> 37'41,9"	7,9	36,0	31	26/11/02	12:50
05	S 12 <sup>0</sup> 47'8,4" W 38 <sup>0</sup> 39'49,1"	7,9	38,0	31	26/11/02	13:50
06	S 12 <sup>0</sup> 48'48,7" W 38 <sup>0</sup> 38'40,8"	7,9	43,0	31	26/11/02	14:43

**Tabela 9.4.** - Amostras de efluentes hídricos coletadas na Refinaria Landolfo Alves de Mataripe (RLAM)

Ponto	pH	Salinidade (‰)	Temp. (°C)	Data	Hora
Ponto 8 UI-76	7,7	5,31	38	25/04/02	10:16
Ponto 8 U-75	8,0	5,40	37,5	06/08/02	11:14
Ponto 8 U-75	7,5	2,86	38,2	12/08/02	10:45
Ponto 8 U-76	8,0	5,31	37	15/08/02	11:00

#### **9.4.Procedimento Geral**

Nos recipientes já preparados, foram adicionados 800 mL de amostra contendo íons vanádio e cobre, seguida da adição de 1,0 mL de ácido ascórbico 10%, 10 mL de solução tampão acetato e do volume de PAN (0,25%). Após rápida homogeneização, foi adicionada uma massa de carvão ativado e a mistura foi agitada por um tempo determinado. O sistema foi então filtrado sob vácuo com membrana de celulose com tamanho do poro de 0,45  $\mu\text{m}$  e 2,5 cm de diâmetro. O resíduo filtrado do carvão ativado foi transferido para um erlenmeyer e digerido com 4 mL de ácido nítrico concentrado em 120°C até secura. O resíduo foi tratado com 10 mL de solução de ácido nítrico 3 mol L<sup>-1</sup> e filtrado em papel de filtro (Whatman n° 40). O filtrado foi coletado e levado à determinação de vanádio e cobre por ICP OES, usando as linhas V II 309,311 nm e Cu II 324,754 nm.

#### **9.5.Procedimento usado no planejamento fatorial de dois níveis**

Primeiramente foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>4</sup>, com 16 corridas em duplicata para o estudo dos fatores e suas influências sobre superfície de resposta do método de pré-concentração em estudo. O procedimento geral foi aplicado nas condições experimentais de massa de PAN, pH, massa de carvão ativado e tempo de agitação, demonstrados adiante na tabela 11.1. Os níveis máximos e mínimos de cada fator foram escolhidos de acordo com os dados informados por trabalhos prévios.

#### **9.6.Procedimentos usados na matriz de Doehlert**

Para otimizar quatro variáveis (massa de PAN, pH, massa de carvão ativado e tempo de agitação) foram utilizados dois planejamentos Doehlert para

cada par de fatores que mostraram efeitos de interações mais significativos. Desta maneira, os procedimentos para os referidos planejamentos foram aplicados nas condições experimentais estabelecidas conforme a necessidade no processo de otimização, para, a partir daí, estabelecer as condições ótimas que serão encontradas dentro do domínio experimental.

O processo de otimização foi realizado usando fatoriais de dois níveis completos e planejamento de matriz de Doehlert. Todos os experimentos foram feitos em duplicata, usando 800 mL de água de mar sintética contendo 10,0 µg de vanádio e cobre. Quatro variáveis (massa de PAN, pH, massa de carvão ativado e tempo de agitação) foram consideradas como fatores. Os dados experimentais foram processados utilizando o programa STATISTICAL.

### **9.7. Validação do método**

Para avaliar a aplicabilidade do método, este foi validado através de suas figuras de mérito, conforme parâmetros recomendados na literatura e amostras certificadas.



# CAPÍTULO X

## DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES CINÉTICAS E TERMODINÂMICAS DA ADSORÇÃO DO COMPLEXO VANÁDIO(IV)- PAN SOBRE O CARVÃO ATIVADO

### 10.1. Introdução

O carvão ativado é um carvão moído ou granular que apresenta poros muito pequenos que proporcionam uma grande área superficial efetiva, sendo um sorvente muito utilizado em procedimentos de separação e pré-concentração para determinação de elementos traços através de técnicas espectroanalíticas [68, 92, 123], devido à sua elevada capacidade de adsorção permite o desenvolvimento de procedimentos com fatores de pré-concentração relativamente altos. Contudo, raramente são caracterizados os parâmetros relacionados com os fenômenos de adsorção e as propriedades cinéticas e termodinâmicas. Okutani e colaboradores determinaram a isoterma de Freundlich para o processo de extração de índio(III) [126] e berílio(II) [127] como complexos de acetilacetatos sobre carvão ativado. Saeed e colaboradores [128, 129, 130, 131] e Hasany e colaboradores [132, 133, 134, 135] determinaram as propriedades cinéticas e termodinâmicas como  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  dos processos de adsorção de vários complexos de metal sobre espuma de poliuretano.

No presente capítulo, as condições termodinâmicas e cinéticas do complexo vanádio (IV) - PAN, em solução de água de mar, tendo como suporte carvão ativado foram pesquisadas, utilizando diferentes isotermas de adsorção.

## 10.2. Processos nas superfícies sólidas

A sorção é a retenção de uma dada espécie, dita sorvato ou adsorvato em um material, dito sorvente ou adsorvente. A diferenciação dos processos sortivos, além de ser função das interações químicas entre as espécies envolvidas, depende das características de superfície do sorvente. Devido à alta afinidade do sorvente pelo sorvato, esse é atraído em direção ao sólido por diferentes mecanismos. Tal fenômeno ocorre até que um equilíbrio entre a quantidade do sorvato ligado ao sólido e a quantidade da espécie remanescente na solução seja estabelecida. O grau de afinidade do sorvente pelo sorvato determina a distribuição entre fases sólida e líquida.

As moléculas e átomos podem se ligar a uma superfície sólida por meio de adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, há uma interação tipo forças de Van Der Waals, consideradas fracas. Assim quando uma partícula é adsorvida fisicamente, a fraca energia liberada pode ser absorvida como vibrações da rede cristalina do adsorvente e dissipada como movimento térmico. A entalpia de adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura da amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Esta pequena variação da entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas, e assim, apesar da molécula retida fisicamente poder ser deformada pela presença de campos de força de superfície, ela mantém sua identidade.

Na quimissorção, as moléculas se ligam à superfície do adsorvente quimicamente, geralmente por ligações covalentes e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. Nesse caso, a entalpia de adsorção é muito maior do que a da fisissorção.

A adsorção é um processo exotérmico, com raras exceções. Um processo espontâneo, à temperatura constante. Uma vez que a liberdade de translação do adsorvato é reduzida na adsorção, ocorre uma diminuição da entropia.

A espontaneidade de um processo adsortivo pode significar pouco para fins analíticos, caso a cinética do processo não seja favorável. Portanto, devem

ser considerados tanto os dados termodinâmicos quanto cinéticos, para que o sistema seja então aplicado analiticamente.

### 10.3. Procedimento de pré-concentração para os estudos termodinâmicos

Em recipiente com tampa foi adicionado um volume de 50 mL da amostra, contendo íons vanádio (IV) (10 µg). O pH foi ajustado para 5,75 com tampão acetato 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Foram adicionados 1 mL de ácido ascórbico 10% e 4 mL de solução de PAN 0,25 %. Em seguida foi adicionado 150 mg de carvão ativado e a mistura foi levada à agitação por 30 min. O sistema foi filtrado a vácuo através de membrana celulose (Millipore) de 0,45 µm de porosidade. A membrana contendo o resíduo foi transferida para erlenmeyer e digerida com 4,0 mL de ácido nítrico concentrado e em seguida, o sistema foi aquecido a 120°C até a secura. O resíduo foi tratado com 10,0 mL de solução de ácido nítrico 3 mol L<sup>-1</sup> e filtrado. Foi feita a determinação de vanádio por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado no filtrado.

### 10.4. Estudos de adsorção

A quantidade do complexo adsorvido foi expressa em porcentagem de sorção, % S:

$$\% S = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde  $C_0$  e  $C_e$  correspondem à concentração do complexo em solução antes e depois da agitação, respectivamente. O percentual de sorção é correlacionado com a razão de distribuição através das equações <sup>[128, 134]</sup>:

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times V/W \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde V é o volume da solução (mL) e W é a massa do carvão ativado em equilíbrio. Então,

$$\% \text{ Sorção} = (100 k_d) / (k_d + V/W) \quad [\text{Eq. 3}]$$

Realizando o experimento nas condições previamente estabelecidas, controlando o pH do meio em 5,75, com solução tampão de acetato à temperatura de 298 K, sorção de  $(98 \pm 3)\%$  é obtida, correspondendo ao coeficiente de distribuição,  $k_d = 1,72 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . O alto valor de  $K_d$  indica que a sorção do complexo vanádio(IV)-PAN é altamente favorável.

#### 10.4.1. Isotermas de adsorção

A derivação original do modelo de adsorção Langmuir considera somente forças entre sorvato e sorvente, conduzindo a formação de monocamada quimisorvida de um gás ideal sobre sítios distintos de uma superfície homogênea. Como consequência, a entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ) deve ser constante para todos sítios, independente da superfície recoberta <sup>[136]</sup>. Na adsorção do sorvato em solução, interações e possivelmente outras forças entre sorvente-solvente, solvente-sorvato, também são envolvidas e, portanto, uma descrição teórica completa é altamente complexa <sup>[137]</sup>. Apesar disto, Giles e colaboradores <sup>[137, 138]</sup> propuseram um tratamento simplificado, mostrando evidências teóricas e experimentais para um ajuste adequado dos dados de adsorção de sorvato em solução de acordo com a isoterma de Langmuir. Desta forma, a cinética da adsorção do sorvato em solução é considerada similar à adsorção de um gás, levando em conta contudo, diferenças no caminho traçado pelas moléculas <sup>[137, 139]</sup>.

De uma derivação cinética e considerando um sistema de soluto-solvente onde só um componente da solução líquida (adsorvato) adsorve significativamente sobre a superfície sólida (adsorvente), a curva de adsorção da isoterma de Langmuir pode ser expressa como:

$$\frac{C_e}{C_{ads}} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_e}{K_L} \quad [\text{Eq. 4}]$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato remanescente em solução ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $C_{ads}$  é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ );  $K_L$  é o sorção máximo às condições experimentais, correspondendo à quantidade necessária para completar a monocamada. O termo  $b$  compreende várias constantes.

A isoterma de Langmuir para a adsorção do complexo de vanádio(IV)-PAN está mostrada na Figura 10.1. Os parâmetros  $K_L$  e  $b$ , foram avaliados através dos coeficientes angulares e lineares da curva  $C_e/C_{ads} \times C_e$ , respectivamente, sendo  $K_L = 4,34 \pm 0,05 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  e  $b = 2,61 \pm 0,02 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$ . O valor de  $K_L = 4,34 \pm 0,05 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  indica que é atingida uma baixa cobertura de superfície do carvão ativado.



**Figura 10.1.** - Isoterma de Langmuir para a adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN.

A isoterma de Freundlich, o modelo matemático mais usado na descrição de processos sortivos, fornece uma expressão empírica da heterogeneidade superficial e da distribuição exponencial dos sítios ativos e suas energias:

$$C_{\text{ads}} = K_F C_e^{1/n} \quad [\text{Eq. 5}]$$

Onde  $K_F$  e  $1/n$  são parâmetros próprios que podem ser derivados diretamente da curva dos dados de adsorção. A forma linear da equação é dada por:

$$\log C_{\text{ads}} = \log K_F \frac{1}{n} C_e \quad [\text{Eq.5}']$$

Os valores de  $K_F$  e  $1/n$  são determinados no gráfico de isoterma de Freundlich (Figura 10.2), nos quais são derivados dos coeficientes angular e linear, respectivamente.

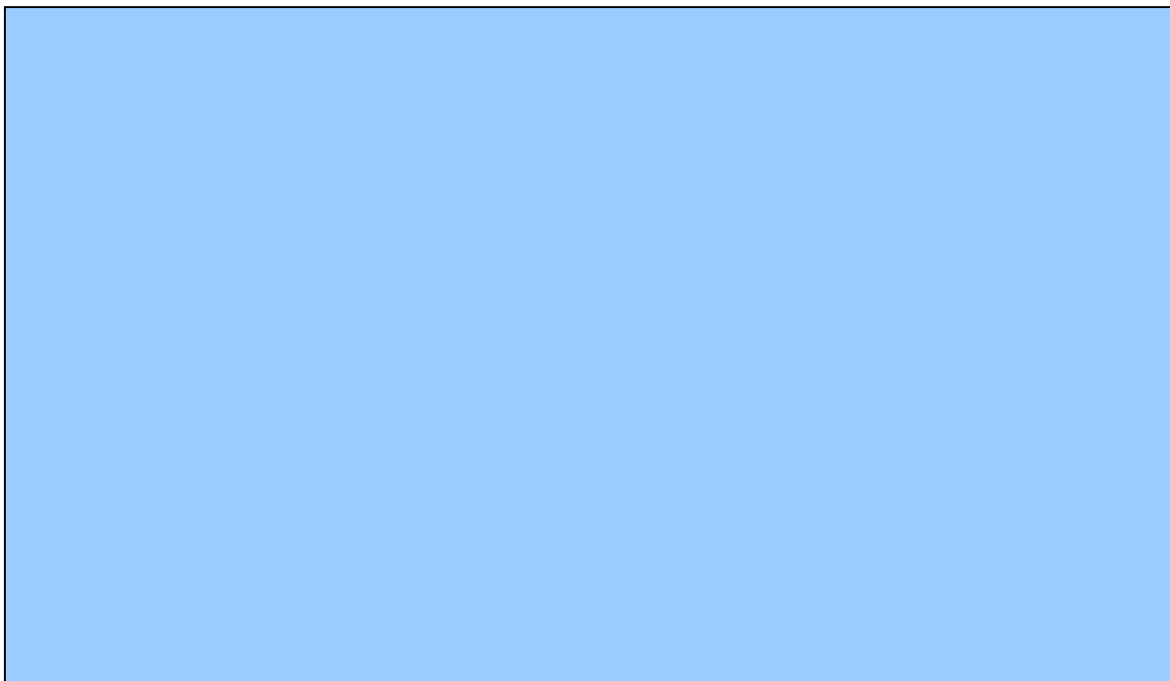
A isoterma de adsorção de Freundlich para o complexo vanádio(IV)-PAN sobre carvão ativado, a 298 K, está apresentada na Figura 10.2. Os parâmetros de adsorção foram determinados pela equação 5, correspondendo a  $K_F = 2,66 \pm 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  e  $1/n = 0,57 \pm 0,02$ .

A equação 5 normalmente ajusta-se melhor para os dados relativos a adsorção de sorvato em solução sobre superfícies porosas que a isoterma de adsorção de Langmuir, pois são consideradas a heterogeneidade da superfície e a distribuição de energia nos sítios de adsorção. Contudo, os parâmetros para a equação de Freundlich são úteis somente para uma faixa estreita de concentração do adsorvato. Além disso, como não prediz qualquer saturação da superfície sólida pelo adsorvato, seu valor determinado está limitado e o modelo de Freundlich é discutido de fato como uma expressão empírica para correlacionar dados experimentais <sup>[136]</sup>.

Apesar da discussão anterior, ainda permanece um esforço considerável na literatura <sup>[127-134, 140, 141, 142]</sup> na interpretação física aos parâmetros de Freundlich. Saeed e colaboradores <sup>[128, 131]</sup> e Hasany e colaboradores <sup>[132-135, 140, 141]</sup> interpretaram  $K_F$  como um indicador da capacidade de adsorção de um adsorbente em relação a um complexo de metal, considerando uma sub-região estreita onde os sítios apresentam distribuição de energia similares. Já a constante  $1/n$  foi relacionada à natureza e força do processo de adsorção, como também à heterogeneidade da superfície.

Com base nas suposições anteriores <sup>[127-134, 140, 141, 142]</sup>, os dados experimentais obtidos nesse trabalho foram interpretados e o valor encontrado para  $1/n = 0,57 \pm 0,02$ , foi relacionado a uma superfície bastante homogênea para o adsorbente carvão ativado <sup>[128],[129]</sup>. De acordo com Peña e colaboradores <sup>[142]</sup>, um valor  $1/n < 0,5$  é típico de uma superfície onde a adsorção é impedida de ocorrer. Então, para  $1/n = 0,57$  pode-se esperar que a acessibilidade do complexo vanádio(IV)-PAN aos poros do carvão ativado seja alta e que a transferência de massa não seja significativa para esse processo de adsorção. Por outro lado, as interações de Waals entre os sítios ácidos na superfície do carvão ativado e o

complexo de vanádio(IV)-PAN devem favorecer a adsorção, baseado no alto valor encontrado de  $K_F 2,66 \pm 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ .



**Figura 10.2.** - Isoterma de Freundlich para a adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN

### 10.5. Estudos termodinâmicos

A termodinâmica da adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN sobre carvão ativado foi investigada na faixa de temperatura de 298 a 313 K, aplicando o tratamento simplificado proposto por Saeed e colaboradores <sup>[128, 129]</sup> e Hasany e colaboradores <sup>[132-134, 140, 141]</sup>. Assim, os valores para entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ); entropia ( $\Delta S^\circ$ ); energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e constante equilíbrio ( $K_c$ ) foram calculados usando as equações seguintes:



$$\log K_c = \frac{-(\Delta H^\circ)}{2,303RT} + \frac{(\Delta S^\circ)}{2,303R} \quad [\text{Eq. 6}]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_c) \quad [\text{Eq. 7}]$$

$$K_c = C_{\text{ads}} / C_e \quad [\text{Eq. 8}]$$

Onde T é a temperatura absoluta (K), R é a constante para um gás ideal (8,3143 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); C<sub>ads</sub> e C<sub>e</sub> são, respectivamente, a concentração de equilíbrio do complexo vanádio(IV)-PAN adsorvido sobre o carvão ativado e em solução, à temperatura constante.

Os valores para K<sub>c</sub>, (ΔH°), (ΔS°) e (ΔG°) estão mostrados na Tabela 10.1. Os valores negativos encontrados para as funções termodinâmicas indicam que o processo de adsorção é espontâneo (ΔG°), o aumento no valor de ΔG° com a temperatura mostra que a sorção é mais favorável a baixa temperatura, sugerindo uma quimissorção exotérmica. Similarmente, o valor negativo de ΔH° pode também ser interpretado como o processo de quimissorção exotérmica, acompanhado por uma diminuição de entropia (ΔS°), o que já era esperado da natureza do processo de adsorção. Estes resultados também confirmam as suposições previstas com base na análise do parâmetro b da isoterma de Langmuir.

**Tabela 10.1.** - Propriedades termodinâmicas do complexo vanádio(IV)-PAN sobre o carvão ativado

T (K)	$K_c$	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
283	199	-96,31 ± 0,98	-289,91 ± 2,12	-12,45
293	99			-11,19
298	61,5			-10,21
313	6,69			-4,95
323	2,33			-2,27

### 10.6. Estudos Cinéticos

A cinética de extração depende da natureza das espécies envolvidas no processo sortivo, de suas concentrações iniciais e das condições físicas do sistema, tais como a temperatura. Considerando-se que a sorção pode envolver a formação das espécies que podem ser adsorvidas e a transferência de matéria entre as fases líquidas e sólida, aquela que controlará a velocidade global do processo será a etapa mais lenta.

Os dados cinéticos podem ser afetados pela difusão ou transferência de massa. A difusão trata a fase sólida como partículas esféricas contendo microporos, por onde o adsorvato se difunde. A extração em fase sólida pode envolver três etapas: o transporte do adsorvato em solução; transferência de filme, envolvendo a difusão do soluto da interface entre as fases líquida e sólida para o sólido e a difusão nos microporos do adsorvente.

A agitação mecânica permite acelerar o transporte de matéria, minimizando a influência deste processo na velocidade global da extração sólido-líquido. Assim, o filme (superfície irregular, tridimensional e inconstante com o

tempo) presente como interface entre as fases, passa a ser o fator principal no controle das taxas de adsorção de soluções através de sólidos porosos.

Diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais e, assim, avaliar o mecanismo controlador do processo sortivo. Uma análise cinética simples é a equação de primeira ordem ou equação de Lagergren <sup>[132,134]</sup>:

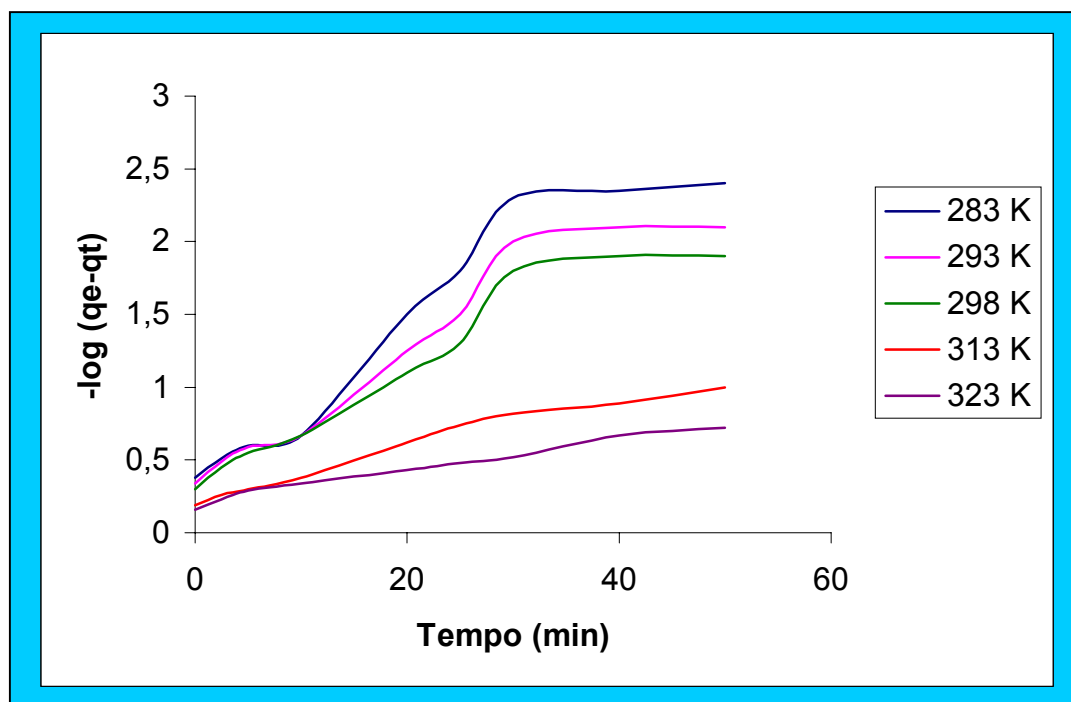
$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (kt / 2,303) t \quad [\text{Eq. 9}]$$

Onde  $q_e$  é a concentração de equilíbrio do complexo vanádio(IV)-PAN adsorvido sobre o carvão ativado;  $q_t$  é a concentração do complexo vanádio(IV)-PAN adsorvido no tempo  $t$  e  $kt$  é a constante da taxa de adsorção a uma determinada temperatura,  $T$ .

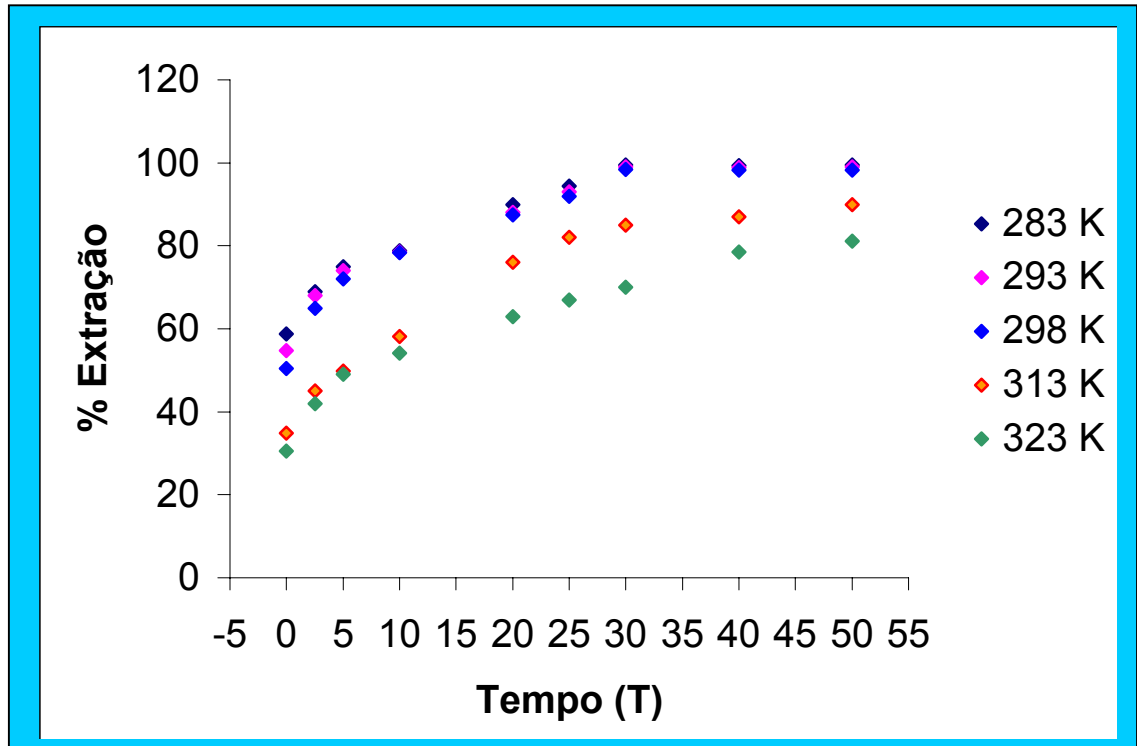
A cinética do complexo vanádio(IV)-PAN sobre carvão ativado foi investigada a partir do gráfico  $\log (q_e - q_t)$  contra  $t$  para os dados obtidos na faixa de temperatura de 283 a 323 K, durante 50 minutos os resultados mostraram uma série de linhas até que fosse atingido o equilíbrio, apresentadas na Figura 10.3, indicando que o processo de adsorção segue a cinética de primeira ordem nas condições experimentais aplicadas. Os valores para  $kt$  ( $T$ ) foram determinados, por meio do coeficiente angular de cada reta e estão mostrados na Tabela 10.2. Pode-se observar claramente na Figura 10.3 que o tempo necessário para ser atingido o equilíbrio de adsorção aumenta com o aumento de temperatura. Estes valores também podem ser expressos em forma de percentagem de extração, como mostra a Figura 10.4.

**Tabela 10.2.** - Valores das constantes da taxa de adsorção.

T (K)	$k_t$
283	0,0470
298	0,0401
303	0,0358
313	0,0169
323	0,0108



**Figura 10.3.** - Adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN em diferentes temperaturas em função do tempo de agitação.



**Figura 10.4.** – Eficiência de Extração do complexo vanádio(IV)-PAN em função do tempo de agitação em minutos (T) em diferentes temperaturas.

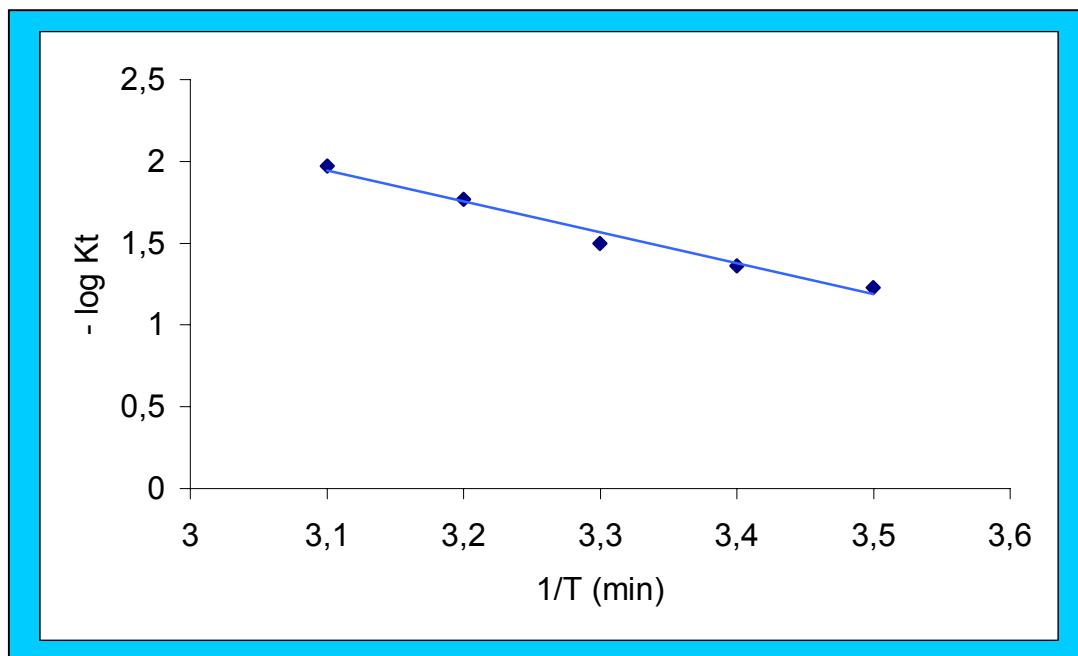
A energia de ativação para o processo de adsorção foi então calculada usando a equação de Arrhenius:

$$\log kt = \log A - Ea/(2,303 RT) \quad [\text{Eq. 10}]$$

Onde  $kt$  é a constante da taxa de adsorção e  $Ea$  é a energia de ativação para o processo de adsorção. Novamente, através da inclinação da reta do gráfico  $\log Kt \times 1/T$  (Figura 10.5) obteve-se a energia de ativação,  $Ea$ ,  $1,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Então, a energia de dessorção foi calculada a partir da equação:

$$E_{\text{dess}} = \Delta H + Ea \quad [\text{Eq. 11}]$$

Onde  $E_{\text{dess}}$  é a energia de dessorção, assumindo o valor de  $98,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A energia de adsorção é muito menor que a energia de dessorção indicando que a adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN é rápida enquanto a dessorção, demandante de alta energia de ativação, é uma etapa lenta do processo .



**Figura 10.5.** - Variação da constante de adsorção ( $K_t$ ) em função da temperatura.

Além disso, a constante de taxa de dessorção pode ser calculada a partir da equação:

$$K_c = \frac{k_t}{k_{\text{dess}}} \quad [\text{Eq. 12}]$$

Onde  $K_c$  é a constante de equilíbrio,  $k_t$  é constante da taxa de adsorção e  $k_{\text{dess}}$  constante da taxa de dessorção, com valores descritos mostrados na Tabela 10.3. Os baixos valores obtidos para a constante da taxa de dessorção nas diferentes temperaturas em comparação com a constante da taxa de adsorção confirma o alto favorecimento da ligação do complexo vanádio(IV)-PAN sobre o carvão ativado.

**Tabela 10.3.** - Constante da taxa de dessorção,

<b>T (K)</b>	<b>K<sub>c</sub></b>	<b>K<sub>t</sub></b>	<b>K<sub>dess</sub></b>
283	199	0,0470	2,36 x10 <sup>-4</sup>
298	99,0	0,0401	4,05 x10 <sup>-4</sup>
303	61,5	0,0358	5,82 x10 <sup>-4</sup>
313	6,69	0,0169	2,52 x10 <sup>-3</sup>
323	2,30	0,0108	4,70 x10 <sup>-3</sup>

## 10.7. Conclusão sobre os estudos termodinâmicos

O processo de adsorção entre o complexo vanádio(IV)-PAN é espontâneo e exotérmico com uma diminuição de entropia.

A sorção do complexo vanádio(IV)-PAN segue uma cinética de primeira ordem.

A constante da taxa de adsorção é significativamente maior que a constante da taxa de dessorção favorecendo a ligação do complexo vanádio(IV)-PAN sobre o carvão ativado.

A energia necessária para promover a adsorção é menor que a necessária para ocorrer a dessorção.

Os resultados apresentados mostram que carvão ativado é uma fase sólida adequada para a pré-concentração de vanádio, complexado com o reagente PAN.



# CAPÍTULO XI

## PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO DOEHLERT PARA DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM AMOSTRAS SALINAS

### 11.1. Estudos prévios e definição de fatores para determinação de vanádio

Os fatores selecionados para o procedimento de extração do complexo vanádio(IV)-PAN em fase sólida, utilizando carvão ativado são: massa de PAN, pH, massa de carvão ativado e tempo de agitação.

### 11.2. Planejamento Fatorial

A princípio, foi realizado um planejamento fatorial completo em dois níveis  $2^4$  com 16 corridas para determinar a influência dos fatores no processo de extração. A tabela 11.1 lista os valores máximo e mínimo de cada fator:

**Tabela 11.1.** - Fatores e níveis usados no planejamento fatorial para extração de vanádio e cobre.

Variável	Baixo (-)	Alto (+)
Massa de PAN (A)	1.250 µg	12.500 µg
pH (B)	3,75	5,75
Massa de carvão ativado (C)	50 mg	200 mg
Tempo de agitação (D)	10 min	50 min

A tabela 11.2 mostra a matriz do planejamento experimental e os resultados (média de cada corrida em duplicata) expressos em percentagem de extração para vanádio. A significância dos efeitos foi checada por Análise de Variância (ANOVA) e usando o nível de significância *P*-valor (tabela 11.3). Este valor representa a probabilidade do efeito de um fator ser somente devido a erros aleatórios.

**Tabela 11.2.** - Planejamento da matriz e resultados para extração de vanádio (%).

<b>Nº</b>	<b>Massa de PAN</b>	<b>pH</b>	<b>Massa de carvão ativado</b>	<b>Tempo de agitação</b>	<b>Extração de vanádio (%)</b>
1	+	+	+	+	100/110
2	+	+	+	-	98/102
3	+	+	-	+	90/98
4	+	+	-	-	94/88,4
5	+	-	+	+	98/95
6	+	-	+	-	97/94,4
7	+	-	-	+	62/70,8
8	+	-	-	-	53/55,6
9	-	+	+	+	104/104
10	-	+	+	-	100/108
11	-	+	-	+	90/97,8
12	-	+	-	-	91/95
13	-	-	+	+	90/92
14	-	-	+	-	88/94
15	-	-	-	+	72/76,6
16	-	-	-	-	55/65

**Tabela 11.3.** - Resultados do planejamento fatorial para extração de vanádio (ANOVA).

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>SQ<sup>a</sup></b>	<b>GL<sup>b</sup></b>	<b>MQ<sup>c</sup></b>	<b>F-razão</b>	<b>P nível<sup>d</sup></b>
Massa de PAN (A)	- 1,01	1,24	1	1,24	0,0526	0,8207
pH (B)	19,49	3234,09	1	3234,09	137,27	0,0000
Massa de carvão ativado (C)	20,01	3008,94	1	3008,94	127,72	0,0000
Tempo de agitação (D)	4,48	209,61	1	209,61	8,8972	0,0071
(A) X (B)	- 0,16	4,883	1	4,883	0,2073	0,6536
(A) X (C)	2,81	94,188	1	94,188	3,9979	0,0587
(A) X (D)	0,69	0,025	1	0,025	0,0011	0,9742
(B) X (C)	- 9,79	672,53	1	672,53	28,5460	0,0000
(B) X (D)	- 2,31	69,32	1	69,32	2,9426	0,1010
(C) X (D)	- 3,04	46,325	1	46,325	1,9661	0,1755
Erro	---	494,749	21	23,559		
Total		7835,90	31			

<sup>a</sup>**SQ** = soma dos quadrados. <sup>b</sup>**GL** = graus de liberdade. <sup>c</sup>**MQ** = média dos quadrados.

<sup>d</sup>**P nível** = nível de probabilidade.



**Figura 11.1.** - Gráfico de Pareto dos Efeitos para Extração de Vanádio.

Os resultados da ANOVA para o planejamento experimental com relação ao vanádio estão descritos na tabela 11.3, demonstram que os efeitos significantes são pH, massa de carvão ativado e tempo de agitação, bem como a interação pH X massa de carvão ativado (caracteres em destaque). Os valores de *P* confirmam estes resultados, já que são menores que 5%, ou seja, existe uma probabilidade pouco significativa dos efeitos relacionados a seus respectivos fatores, juntamente com a interação (pH X massa de carvão ativado), de serem referentes somente a erros aleatórios.

O gráfico de Pareto <sup>[143], 144]</sup>, dos principais efeitos, é mostrado na figura 11.1. A extensão da barra horizontal trata-se dos valores absolutos dos efeitos estimados, auxiliando na comparação dos efeitos de relativa importância. A interpretação deste gráfico revela que pH e massa de carvão ativado, juntamente com sua interação (pH X massa de carvão ativado) são altamente significantes. O

pH exerce uma influência significativa na extração de vanádio, mostrando que o complexo formado depende consideravelmente do pH. O aumento da massa de carvão torna a extração mais eficiente, já que o aumento da fase sólida favorece a adsorção do complexo vanádio(IV)-PAN. O tempo de agitação é o fator menos significativo, dentre os três fatores que exercem influência significativa sob o sistema. O fator massa de PAN possui efeito insignificante.

Outra forma de ilustrar a significância dos efeitos e suas interações é através do gráfico cúbico, exposto na figura 11.2.

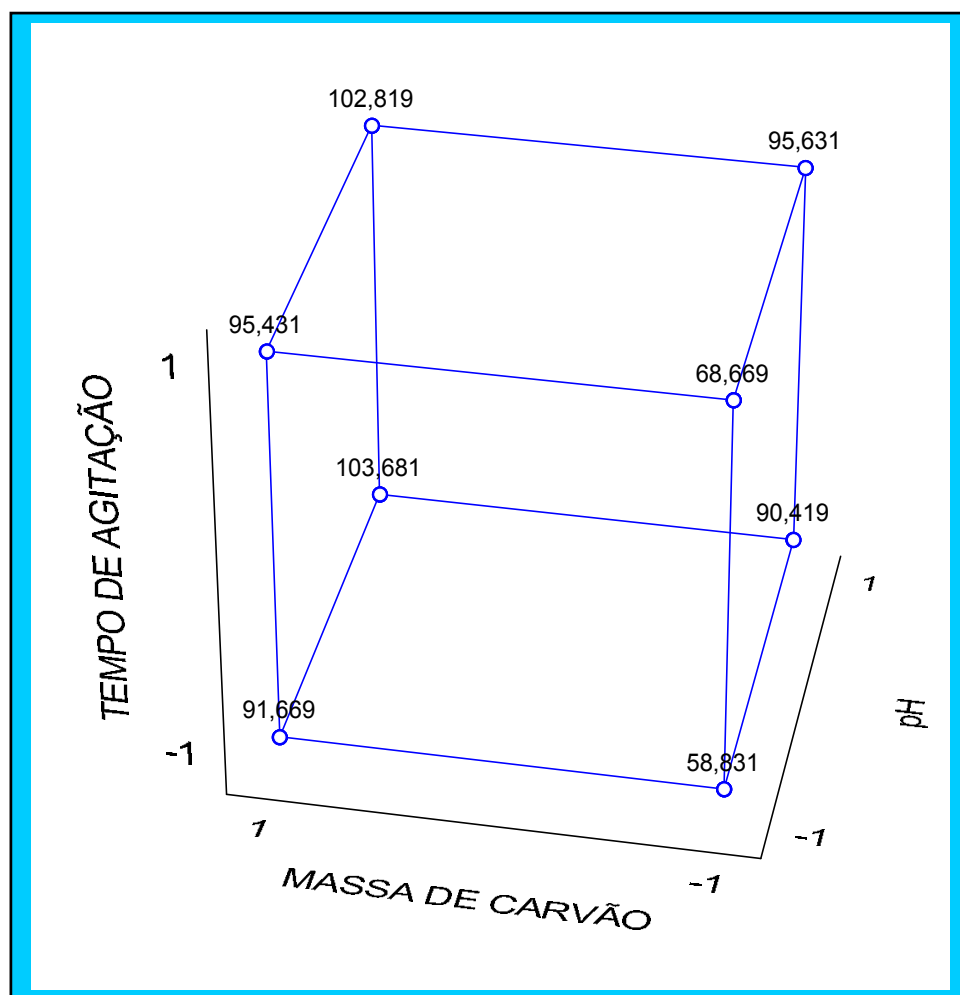


Figura 11.2. - Gráfico Cúbico para Extração de Vanádio.

Estabelecendo o gráfico com os três fatores significativos, pode-se notar que a extração de vanádio é maior na intersecção das linhas onde o valor da média é 103,681% (onde os valores de pH e massa de carvão são máximos) e 102,819 % (onde os três fatores são máximos). O menor valor para extração de vanádio, 58,831%, ocorre quando os três fatores estão em seus respectivos valores mínimos.

### **11.3. Otimização final para o planejamento Doehlert**

Os resultados do planejamento fatorial demonstraram que as variáveis nos níveis estudados precisaram de otimização. Logo, o planejamento Doehlert foi utilizado para este fim. Primeiramente foi desenvolvido um planejamento para a otimização de pH e massa de PAN, e posteriormente, outro planejamento para massa de carvão ativado e tempo de agitação.

#### **11.3.1. Planejamento Doehlert 1- Condições de pH e massa de PAN para a extração de vanádio.**

Neste planejamento as variáveis otimizadas foram pH e massa de PAN, mantendo a massa de carvão ativado e tempo de agitação em 200 mg e 50 min, respectivamente. Os sete experimentos necessários para o planejamento Doehlert estão descritos na tabela 11.4. O pH e a massa de PAN foram de 2,5 a 8,0 e 1.250 a 12.500 µg, respectivamente.

Os dados obtidos foram usados na matriz de Doehlert e a equação abaixo ilustra a relação entre pH , massa de PAN e extração de vanádio (%)

$$\% \text{ extração } V = - 36,202 + 48,202 \cdot \text{pH} + 0,003 \cdot m_{\text{PAN}} - 3,998 \cdot \text{pH}^2 - 4,52 \cdot 10^{-4} \cdot m_{\text{PAN}} \cdot \text{pH} - 1,277 \cdot 10^{-7} \cdot m_{\text{PAN}}^2 \quad [\text{Eq. 1}]$$

A superfície de resposta é mostrada na figura 11.3.

A aplicação do critério de Lagrange na equação demonstra que:

$$H(a_0, b_0) = 1,838 \cdot 10^{-6}$$

$$\delta^2 Y / \delta pH^2 = -7,996$$

Esses resultados indicam que existe um máximo na superfície de resposta e foi calculado pelas seguintes equações:

$$\delta V \text{ extração} / \delta pH = 0 = 48,202 - 7,996 \cdot pH - 4,52 \cdot 10^{-4} \cdot m_{PAN} \quad [\text{Eq. 1}']$$

$$\delta V \text{ extração} / \delta m_{PAN} = 0 = 0,003 - 4,52 \cdot 10^{-4} \cdot pH - 2,554 \cdot 10^{-7} \cdot m_{PAN} \quad [\text{Eq. 1}'' ]$$

Logo, os valores ótimos onde a resposta analítica é máxima são:

$$pH = 5,96 \text{ e } m_{PAN} = 1.197 \mu\text{g}.$$

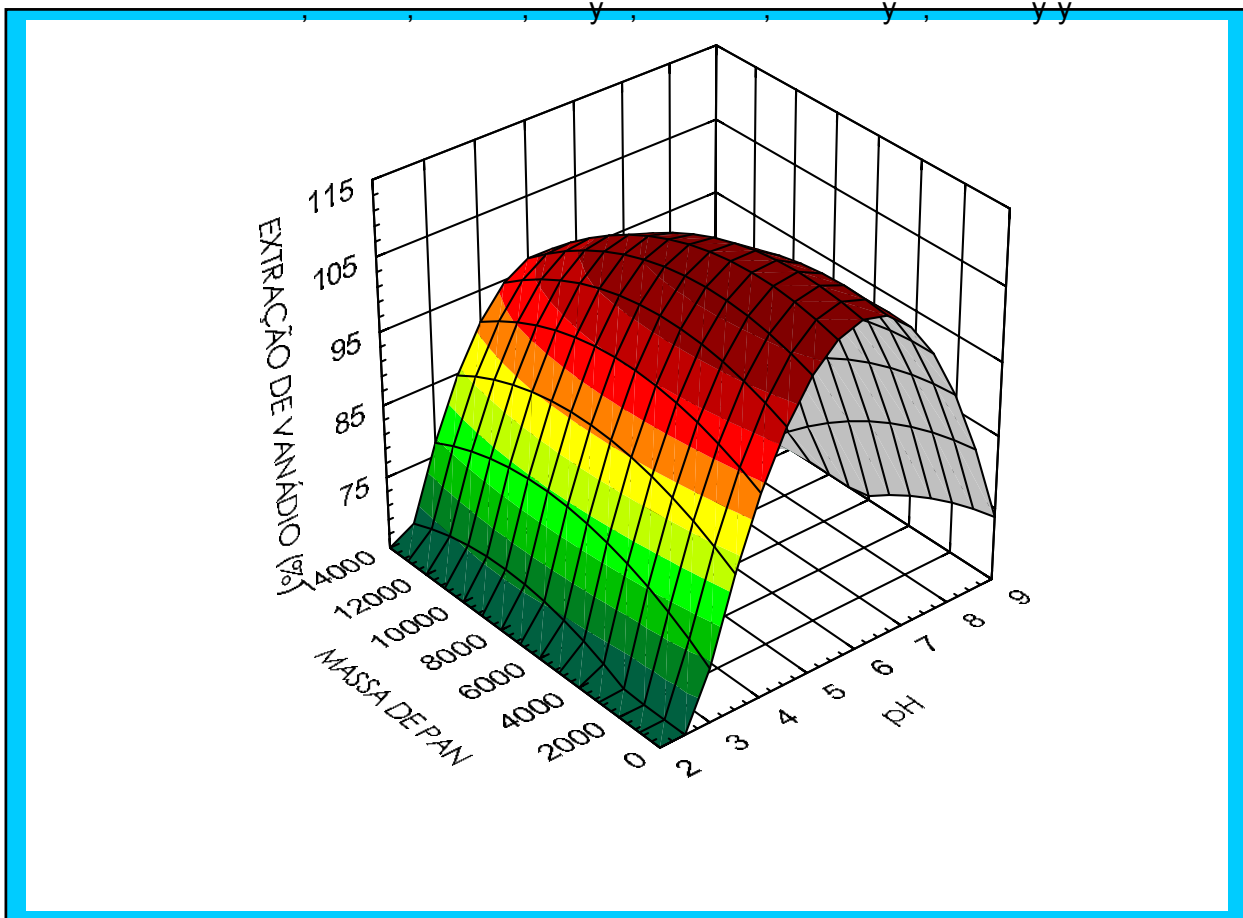
**Tabela 11.4.** - Matriz de Doehlert para o planejamento 1

Experimento	pH	Massa de PAN ( $\mu\text{g}$ )	Recuperação de vanádio (%)	
			Experimental	Estimado
1	3,75	1.250	90	90
2	3,75	12.500	90	85
3	4,75	7.500	105	102
4	8,0	7.500	85	82
5	2,50	7.500	70	66
6	5,75	12.500	100	94
7	5,75	1.250	110	109
VO*	5,96	1.197		

\*VO – valores ótimos onde a resposta analítica é máxima.

R = 0,9890





**Figura 11.3.** - Superfície de resposta para extração de vanádio (%)

Concentração de vanádio =  $12,50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Volume de água de mar sintética = 800 mL

Massa de carvão ativado = 200 mg.

Tempo de agitação = 50 min.

pH = 2,5 a 8,0.

Massa de PAN = 1250 a 12.500  $\mu\text{g}$

### 11.3.2. Planejamento Doehlert 2- Condições de massa de carvão ativado e tempo de agitação para extração de vanádio.

Neste planejamento, o pH e a massa de PAN foram fixados e a massa de carvão ativado e tempo de agitação foram variados. Considerando os resultados obtidos nos planejamentos, o pH foi fixado em 5,75 (pH máximo permitido para tampão acetato) e massa de PAN de 12.500 µg. Os sete experimentos necessários para o novo planejamento Doehlert estão descritos na tabela 11.5. O tempo de agitação e a massa de carvão variaram de 5 a 60 min e de 50 a 200 mg respectivamente.

Os dados obtidos foram usados na matriz Doehlert e a equação abaixo ilustra a relação entre massa de carvão ativado, tempo de agitação e extração de vanádio (%):

$$\% \text{ V extração} = 79.741 + 0.219.m_{CA} + 0.316.t - 6.178.10^{-4}.(m_{CA})^2 - 7.5.10^{-4}.m_{CA}.t - 0.003.(t)^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

A superfície de resposta correspondente é mostrada na figura 11.4.

A aplicação do critério de Lagrange nesta equação demonstra que:  
 $H(a_0, b_0) = 6.851.10^{-6}$

$$\delta^2 Y / \delta m_{CA}^2 = -1.236.10^{-3}$$

Este resultado indica que existe um máximo sobre a superfície de resposta que é calculado pelas seguintes equações:

$$\delta V \text{ extração} / \delta m_{CA} = 0 = 0.219 - 1.236.10^{-3}m_{CA} - 7.5.10^{-4}.t \quad (\text{Eq. 3'})$$

$$\delta V \text{ extração} / \delta t = 0 = 0.316 - 7.5.10^{-4}.m_{CA} - 0.006.t \quad (\text{Eq. 3''})$$

Deste modo, os valores ótimos onde a resposta analítica é máxima são:

$$\mathbf{M_{CA} = 157 \text{ mg e } t \text{ (min)} = 33.}$$

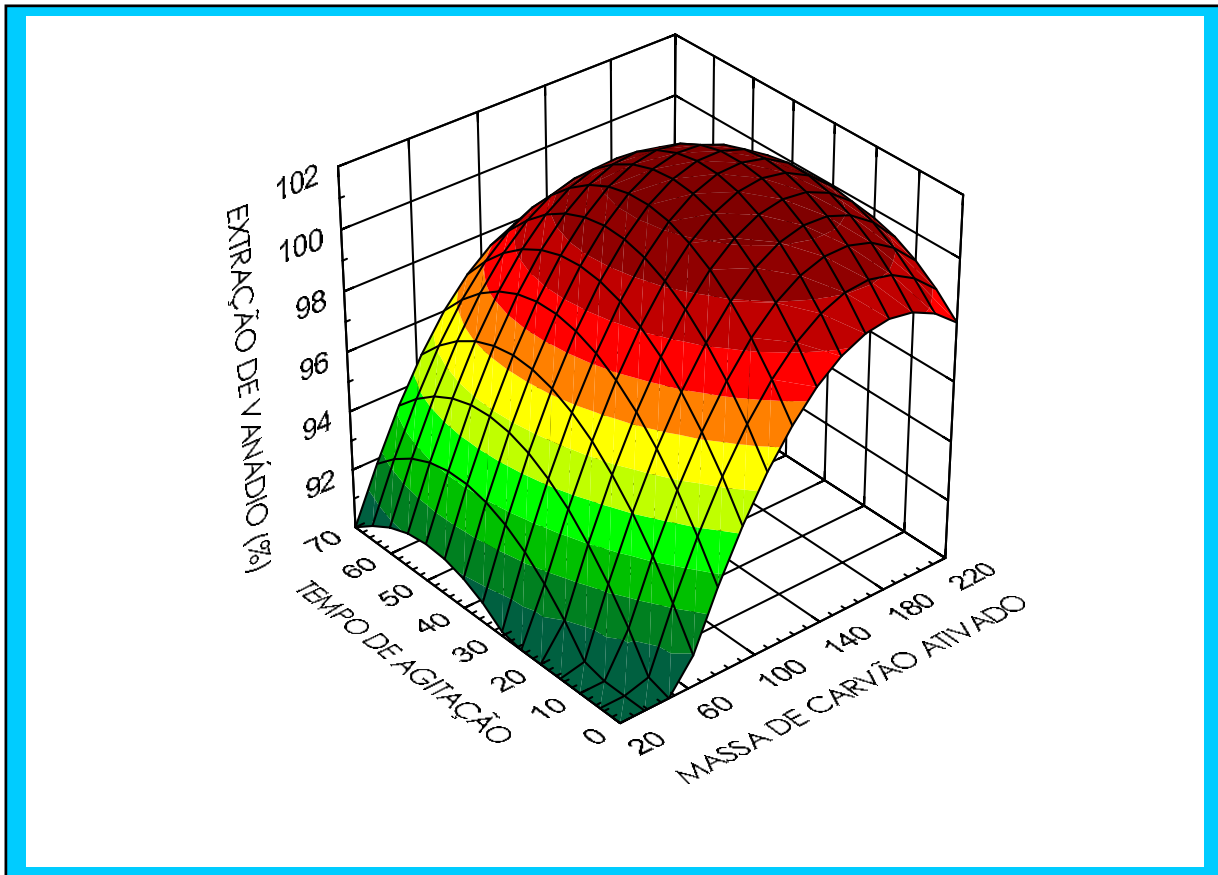
**Tabela 11.5.** - Matriz de Doehlert para planejamento 2

Experimento	Massa de carvão ativado (mg)	Tempo de agitação (min)	Recuperação de vanádio (%)	
			Experimental	Estimado
1	50	10	91	92
2	200	10	99,5	100
3	125	30	101	101
4	125	60	99	100
5	125	5	99,5	98,5
6	200	50	100	100
7	50	50	96	96
VO*	157	33	---	102,17
CR**	150	30	---	102,10

\*VO- valores ótimos onde a resposta analítica é máxima

\*\*CR- condições recomendadas por este procedimento.

R = 0,9810



**Figura 11.4.** - Superfície de resposta para extração de vanádio (%)

Concentração de vanádio =  $12,50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Volume de água de mar sintética = 800 mL

pH = 5,75

Massa de PAN = 12.500  $\mu\text{g}$ .

Massa de carvão ativado = 50 a 200 mg.

Tempo de agitação = 5 a 60 min.

## CAPÍTULO XII

# PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO DOEHLERT PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE EM AMOSTRAS SALINAS

### 12.1. Estudos prévios e definição de fatores para determinação de cobre

Os fatores selecionados para o procedimento de extração do complexo cobre(II)-PAN em fase sólida, utilizando carvão ativado são: massa de PAN, pH, massa de carvão ativado e tempo de agitação.

### 12.2. Planejamento Fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial completo em dois níveis  $2^4$  com 16 corridas para determinar a influência dos fatores no processo de extração, conforme já descrito na tabela 11.1.

A tabela 12.1 mostra a matriz do planejamento experimental e os resultados (média de cada corrida em duplicata) expressos em percentagem de extração para cobre. A significância dos efeitos também foi checada por Análise de Variância (ANOVA) e usando o nível de significância *P*-valor (tabela 12.2).

**Tabela 12.1.** - Planejamento da matriz e resultados para extração de cobre (%).

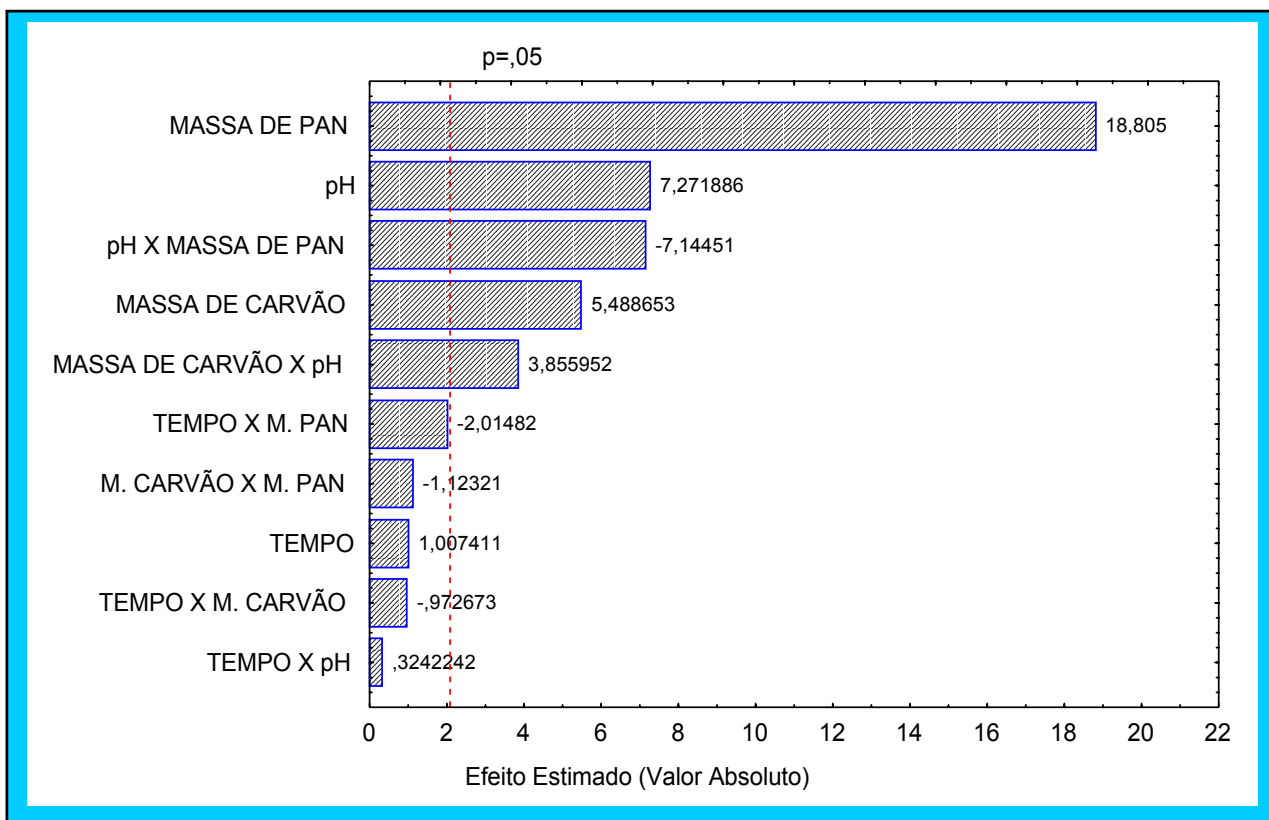
<b>Nº</b>	<b>Massa de PAN</b>	<b>pH</b>	<b>Massa de carvão ativado</b>	<b>Tempo de agitação</b>	<b>Extração de cobre (%)</b>
1	+	+	+	+	96,7/102
2	+	+	+	-	107/107
3	+	+	-	+	97,7/101
4	+	+	-	-	92/94
5	+	-	+	+	97,8/102
6	+	-	+	-	99,2/104
7	+	-	-	+	96,3/99
8	+	-	-	-	97/101
9	-	+	+	+	97/95,4
10	-	+	+	-	92,1/90,2
11	-	+	-	+	80/83
12	-	+	-	-	80/79
13	-	-	+	+	75,6/73
14	-	-	+	-	70/69,7
15	-	-	-	+	71/72,5
16	-	-	-	-	71,5/68,9

**Tabela 12.2.** - Resultados do planejamento fatorial para extração de cobre (ANOVA).

Fator	Efeito	SQ <sup>a</sup>	DF <sup>b</sup>	MQ <sup>c</sup>	F-razão	P nível <sup>d</sup>
Massa de PAN (A)	20,30	3296,72	1	3296,72	353,63	0,0000
pH (B)	7,85	492,98	1	492,98	52,88	0,0000
Massa de carvão ativado (C)	5,93	280,85	1	280,85	30,12	0,00002
Tempo de agitação (D)	1,09	9,46	1	9,46	1,01	0,3252
(A) X (B)	- 7,71	475,86	1	475,86	51,04	0,0000
(A) X (C)	- 1,21	11,76	1	11,76	1,26	0,2740
(A) X (D)	- 2,17	37,85	1	37,85	4,059	0,0569
(B) X (C)	4,16	138,61	1	138,61	14,87	0,0009
(B) X (D)	0,35	0,98	1	0,98	0,1051	0,7490
(C) X (D)	- 1,05	8,82	1	8,82	0,9461	0,3418
Erro	---	195,77	21	9,32		
Total		4949,66	31			

<sup>a</sup>SQ = soma dos quadrados. <sup>b</sup>GL = graus de liberdade <sup>c</sup>MQ = média dos quadrados.

<sup>d</sup>P nível = nível de probabilidade.

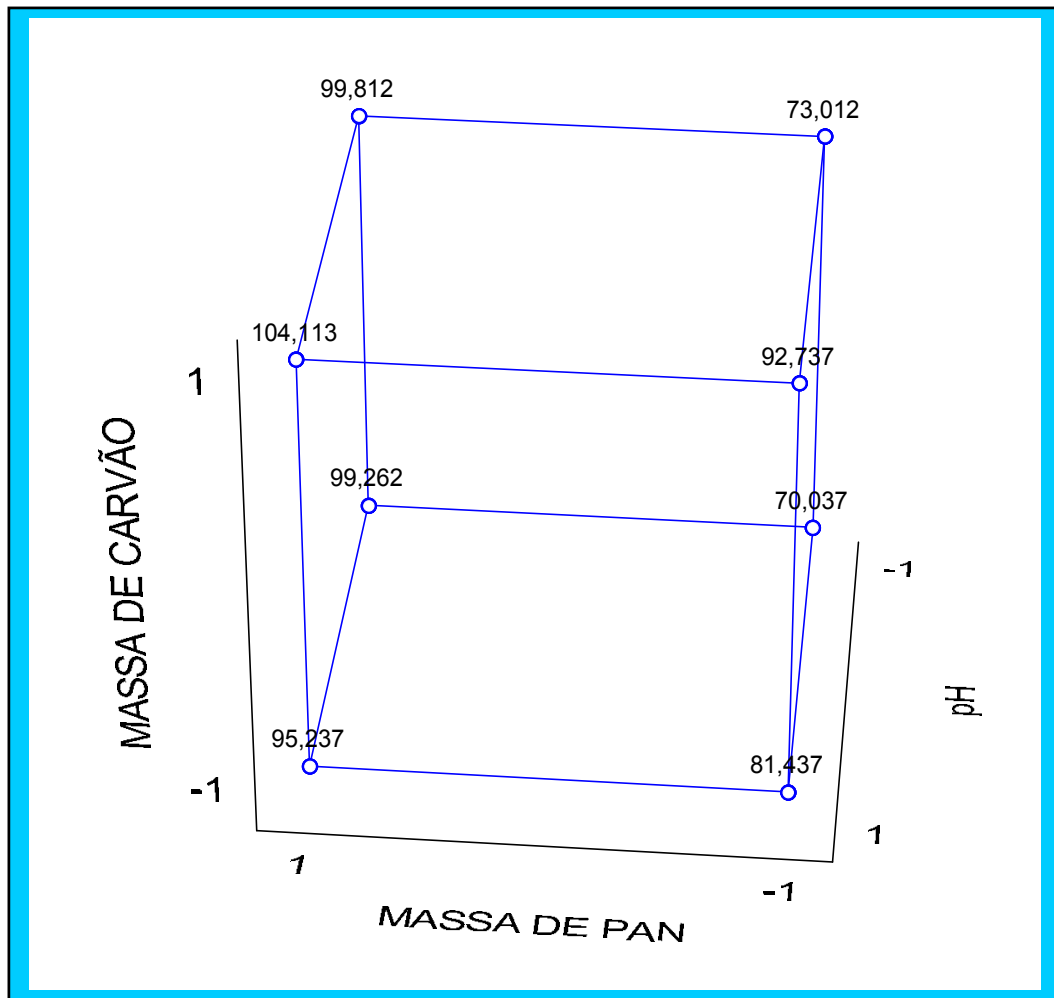


**Figura 12.1.** - Gráfico de Pareto dos Efeitos para Extração de Cobre.

Considerando os resultados para cobre, demonstrados na tabela 12.2, cujos valores podem ser demonstrados através do gráfico de Pareto (Figura 12.1), a massa de PAN possui o efeito mais significativo para a extração de cobre. O aumento da quantidade deste reagente eleva a capacidade de formação do complexo, levando, conseqüentemente, à alta eficiência da extração. Os fatores pH e massa de carvão ativado também possuem efeitos significativos. Como na extração de vanádio, o pH favorece a formação do complexo Cu(II)-PAN. A massa de carvão ativado também segue o mesmo raciocínio da extração de vanádio. Maior quantidade de carvão ativado aumenta a capacidade de adsorção do complexo formado. As interações {massa de PAN X pH} e {pH X massa de carvão ativado} também são estatisticamente significativas. O tempo de agitação no alcance de 10 a 50 min não possui efeito significativo na extração do



cobre. Os fatores que exercem influência significativa estão apostos no gráfico cúbico (figura 12.2).



**Figura 12.2.** - Gráfico Cúbico para Extração de Cobre

O gráfico comprova a forte influência dos fatores sobre a extração de cobre. O maior resultado para a extração está na intersecção das linhas onde o valor é 104,113%. Este resultado se deve às condições máximas dos três fatores (massa de carvão ativado, pH e massa de PAN). O valor onde a eficiência da extração é menor (70,037%), se refere aos valores mínimos dos fatores envolvidos.

### 12.3. Otimização final para o planejamento Doehlert

Para otimizar as variáveis estudadas utilizou-se o planejamento Doehlert, onde primeiramente foi desenvolvido um planejamento para a otimização de pH e massa de PAN, e posteriormente, outro planejamento para massa de carvão ativado e tempo de agitação.

#### 12.3.1. Planejamento Doehlert 1- Condições de pH e massa de PAN para a extração de cobre.

Neste planejamento, as condições experimentais de pH, massa de PAN, massa de carvão ativado e tempo de agitação são as mesmas do planejamento anterior. Os sete experimentos necessários para o design Doehlert estão descritos na tabela 12.3.

Foram obtidos dados que foram usados na matriz Doehlert e a equação ilustra a relação entre pH, massa de PAN e extração de cobre (%).

$$\% \text{ Cu extração} = - 63,968 + 35,595.\text{pH} + 0,017.m_{\text{PAN}} - 2,276.\text{pH}^2 - 9,605.10^{-4} .m_{\text{PAN}}.\text{pH} - 6,264.10^{-7} . m_{\text{PAN}}^2 \quad \text{Eq. 2}$$

A superfície de resposta é mostrada na figura 12.3.

A aplicação do critério de Lagrange nesta equação demonstra que:

$$H(a_0, b_0) = 4,781.10^{-6}$$

$$\delta^2 Y / \delta \text{pH}^2 = - 4,552$$

Estes resultados indicam que existe um máximo na superfície de resposta, e é calculado pelas seguintes equações:

$$\delta \text{Cu extração} / \delta \text{pH} = 0 = 35,595 - 4,552.\text{pH} - 9,605.10^{-4} .m_{\text{PAN}} \quad [\text{Eq. 2}']$$

$$\delta \text{Cu extração} / \delta m_{\text{PAN}} = 0 = 0,017 - 9,605 \cdot 10^{-4} \cdot \text{pH} - 1,253 \cdot 10^{-6} \cdot m_{\text{PAN}} \quad [\text{Eq. 2}''']$$

Logo, os valores ótimos onde a resposta analítica é máxima são:

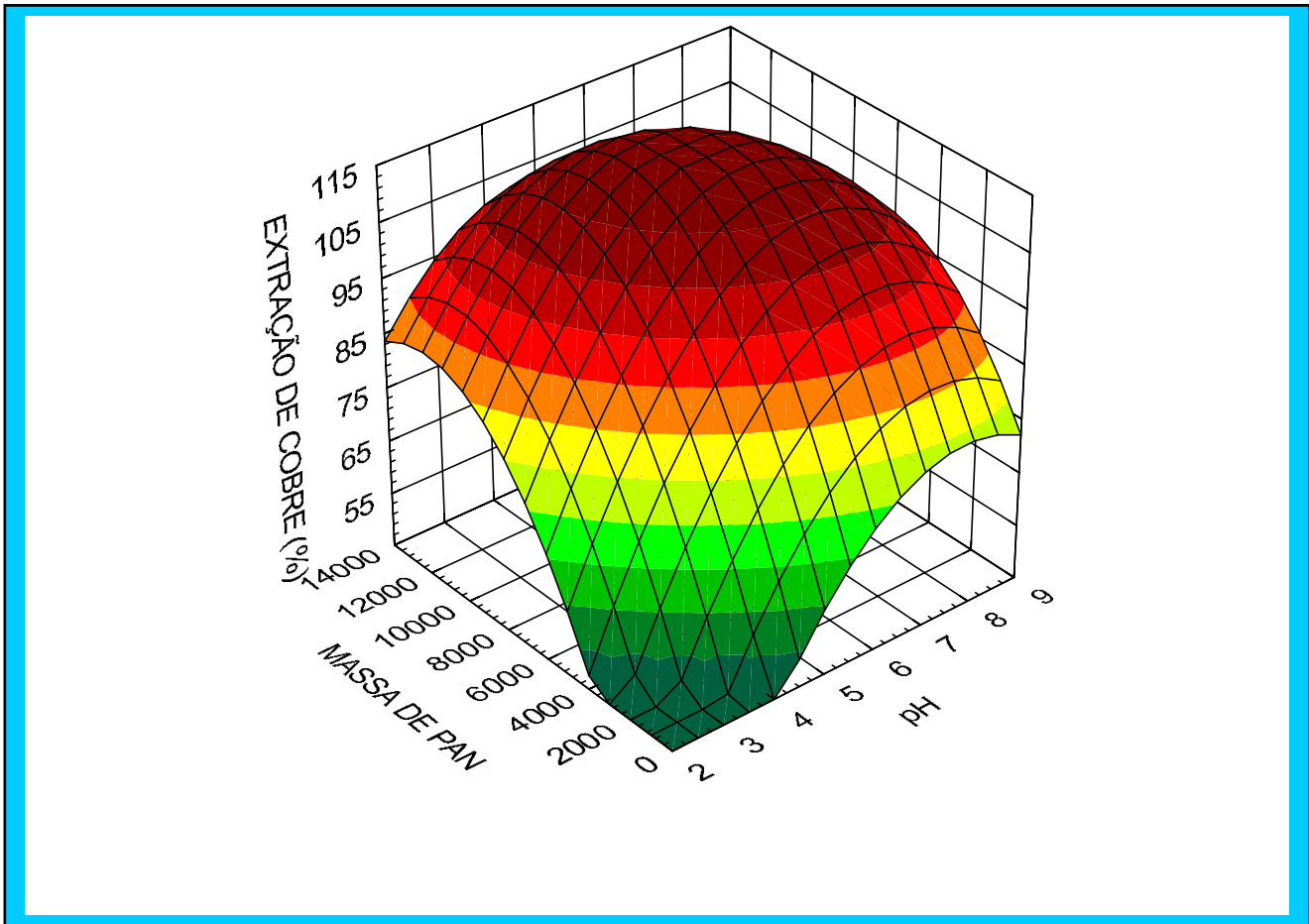
$$\text{pH} = 5,91 \text{ e } m_{\text{PAN}} = 9.035 \mu\text{g}.$$

**Tabela 12.3.** - Matriz de Doehlert para planejamento 1

Experimento	pH	Massa de PAN ( $\mu\text{g}$ )	Recuperação de cobre (%)	
			Experimental	Estimado
1	3,75	1.250	52,6	53,3
2	3,75	12.500	104	107,1
3	4,75	7.500	110	111,8
4	8,0	7.500	108	109,8
5	2,50	7.500	84	85,1
6	5,75	12.500	109	111,1
7	5,75	1.250	79	78,6
VO*	5,91	9.035	-----	118,1

\*VO – valores ótimos onde a resposta analítica é máxima.

$$R = 0,9993$$



**Figura 12.3.** - Superfície de resposta para extração de cobre (%)

Concentração de cobre =  $12,50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Volume de água de mar sintética = 800 mL

Massa de carvão ativado = 200 mg.

Tempo de agitação = 50 min.

pH = 2,5 a 8,0.

Massa de PAN = 1250 a 12.500  $\mu\text{g}$ .

### 12.3.2. Planejamento Doehlert 2- Condições de massa de carvão ativado e tempo de agitação para extração de cobre.

Neste planejamento, as condições (pH, massa de PAN, massa de carvão ativado e tempo de agitação) foram as mesmas do planejamento 3. Os sete experimentos necessários para o planejamento Doehlert estão descritos na tabela 12.4.

Os dados obtidos foram usados na matriz Doehlert e a equação abaixo ilustra a relação entre massa de carvão ativado, tempo de agitação e extração do cobre (%):

$$\% \text{ Cu extração} = 83.826 + 0.18.m_{CA} + 0.34.t - 5.595.10^{-4}.(m_{CA})^2 - 6.667.10^{-4}.m_{AC}.t - 4.10^{-3}.(t)^2 \quad [\text{Eq. 4}]$$

A superfície de resposta correspondente é mostrada na figura 12.4.

A aplicação do critério de Lagrange nesta equação demonstra que:  
 $H(a_0, b_0) = 8.508.10^{-6}$

$$\delta^2 Y / \delta m_{CA}^2 = - 1.119.10^{-3}$$

Esses resultados indicam que existe um máximo na superfície de resposta que foi calculado pelas seguintes equações:

$$\delta \text{Cu extração} / \delta m_{CA} = 0 = 0.18 - 1.119.10^{-3} m_{CA} - 6.667.10^{-4} t \quad [\text{Eq. 4}']$$

$$\delta \text{Cu extração} / \delta t = 0 = 0.34 - 6.667.10^{-4} m_{CA} - 8.10^{-3} t \quad [\text{Eq. 4}'' ]$$

Deste modo, os valores ótimos onde a resposta analítica é máxima são:

$$M_{CA} = 143 \text{ mg e } t (\text{min}) = 31.$$

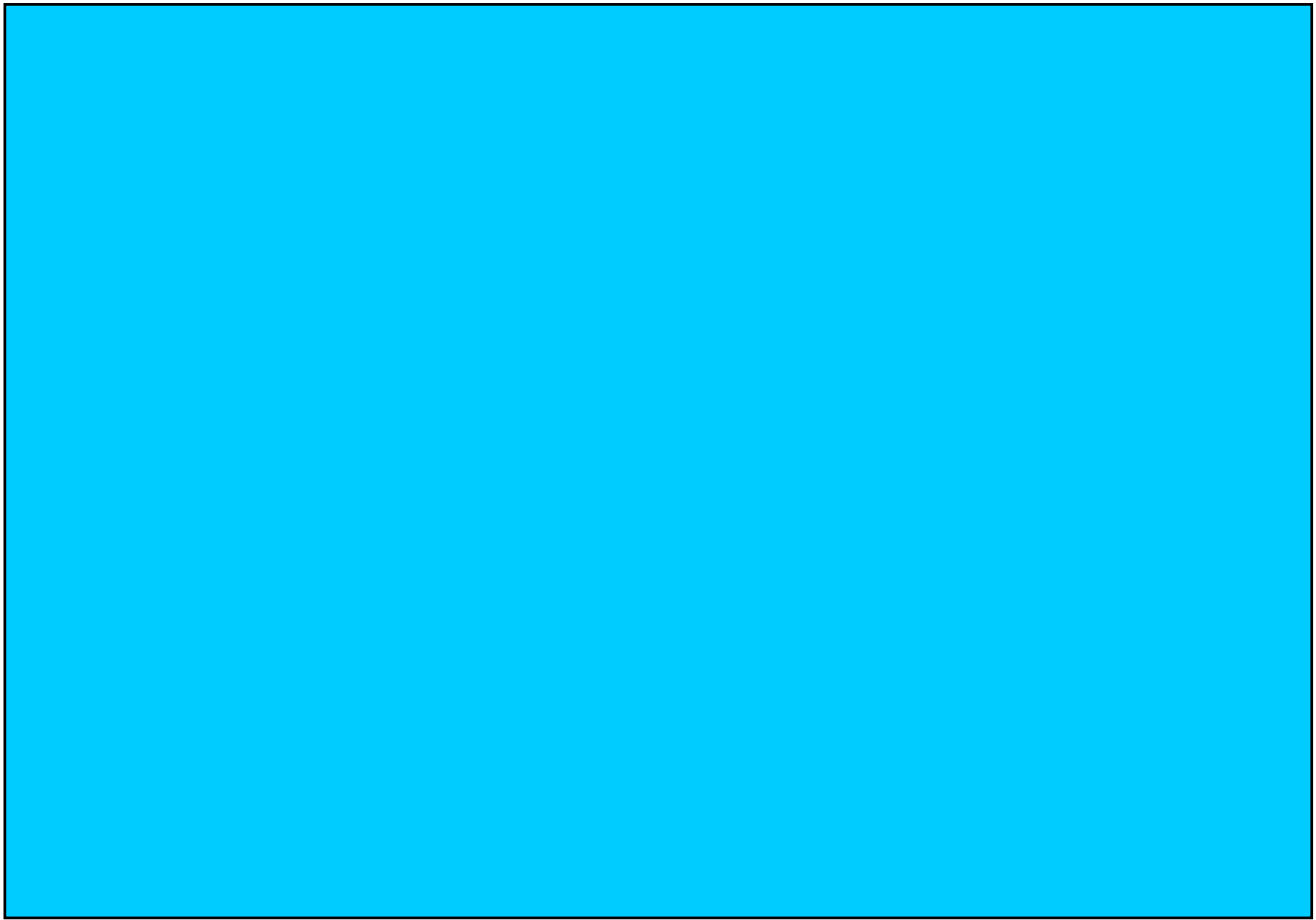
**Tabela 12.4.** - Matriz de Doehlert para planejamento 2 (cobre).

Experimento	Massa de carvão ativado (mg)	Tempo de agitação (min)	Recuperação de cobre (%)	
			Experimental	Estimado
1	50	10	94	94
2	200	10	99	99
3	125	30	102	102
4	125	60	100	99
5	125	5	99	99
6	200	50	99	98
7	50	50	98	97
VO*	143	31	---	101,84
CR**	150	30	---	101,81

\*VO – valores ótimos onde a resposta analítica é máxima.

\*\*CR- condições recomendadas por este procedimento.

R = 0,9758.



**Figura 12.4.** - Superfície de resposta para extração de cobre (%)

Concentração de cobre =  $12,50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Volume de água de mar sintética = 800 mL

pH = 5,75

Massa de PAN = 12.500  $\mu\text{g}$ .

Massa de carvão ativado = 50 a 200 mg.

Tempo de agitação = 5 a 60 min.

## 12.5. Conclusão sobre o processo de otimização de vanádio e cobre

Considerando os dados obtidos nos planejamentos, o procedimento para determinação de vanádio e cobre em água de mar recomenda o uso do procedimento geral descrito na parte experimental utilizando a massa de PAN de 12.500  $\mu\text{g}$ , pH 5,75, massa de carvão ativado de 150 mg e tempo de agitação de 30 min.

**Tabela 12.5.** - Fatores e níveis usados no planejamento fatorial para extração de vanádio e cobre e condições recomendadas após a otimização.

Variável	Baixo (-)	Alto (+)	Condições recomendadas
Massa de PAN (A)	1.250 $\mu\text{g}$	12.500 $\mu\text{g}$	12.500 $\mu\text{g}$
pH (B)	3,75	5,75	5,75
Massa de carvão ativado (C)	50 mg	200 mg	150 mg
Tempo de agitação (D)	10 min	50 min	30



# CAPÍTULO XIII

## VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

### 13.1. Condições para validação do Método Analítico

Para avaliar a aplicabilidade do método de pré-concentração de vanádio e cobre através de fase sólida, alguns parâmetros foram obtidos: limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão, sensibilidade, seletividade e robustez. Todos foram determinados com os valores já otimizados pelos planejamentos Doehlert.

#### 13.1.1. Limites de Detecção e Quantificação

Limite de detecção (LD) é a concentração ou massa mínima do analito que pode ser detectada por um método. A IUPAC recomenda o cálculo como a razão entre três vezes o desvio padrão do valor do sinal analítico correspondente ao branco ( $S_{br}$ ) obtido de 20 a 30 determinações e a inclinação da curva analítica (b):

$$LD = \frac{3S_{br}}{b} \quad [\text{Eq 1}]$$

O limite de quantificação (LQ) é o nível acima do qual os resultados podem ser obtidos com um grau específico de confiança. É calculado de maneira semelhante ao LD, sendo que se utiliza dez vezes o desvio padrão do sinal do branco dividido pela inclinação da curva analítica (b):

$$LD = \frac{10S_{br}}{b} \quad [\text{Eq 2}]$$

Sendo assim, para vanádio, os LD e LQ são 73 e 243 ng L<sup>-1</sup>, e para cobre são 94 e 313 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 13.1.2. Precisão

Precisão é a habilidade em reproduzir resultados o mais próximos entre si possível, quando se refere a medidas realizadas por um conjunto de parâmetros. Esta por sua vez, mede o grau de incerteza de um resultado analítico surgida devido à dispersão das respostas instrumentais e ao uso dos valores estimados da equação de calibração. A precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativo, RSD, (ou coeficiente de variação, CV), o qual é calculado pela razão do desvio padrão de várias medidas em uma dada concentração,  $S_c$ , e o valor da média da concentração determinada ( $X$ ) (geralmente expresso em percentagem):

$$RSD\% = \frac{S_c}{X} \times 100 \quad [Eq. 5]$$

A precisão pode ser expressa como repetibilidade (dados coletados intra-análise) o como reprodutibilidade (precisão determinada através de dados coletados inter-análise). A repetibilidade indica a concordância dos resultados individuais obtidos pelo mesmo método sob as mesmas condições de análise em um curto período de tempo. Por outro lado, A reprodutibilidade indica a concordância de resultados individuais sob diferentes condições.

Portanto, a precisão calculada como desvio padrão relativo (RSD) foi 1,22 e 1,37 % para a concentração de vanádio e cobre de 12,50 µg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, em solução de água de mar sintética, para uma série de 11 replicatas.

### **13.1.3. Exatidão**

É definida como o grau de conformidade de um valor medido ou calculado em relação à sua definição ou com respeito a uma referência padrão.

Para avaliar a exatidão e aplicabilidade do método proposto em amostras reais, vanádio e cobre foram determinados em amostras de referência fornecidas pelo NRC (*National Research Council Canadá*) e NIST (*Natinal Institute of Standard and Technology*) como: CASS-4 - Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals, Folhas de maçãs NIST 1515 e Folhas de Pêssegos NIST 1547, em amostras de água de mar sintética e de folhas de soja. Os resultados são a média de três determinações e encontram-se discriminados nas tabelas 13.1 e 13.2.

**Tabela 13.1.** - Determinação de vanádio em amostras certificadas e reais (n=3)

<b>Amostra</b>	<b>Vanádio certificado</b>	<b>Vanádio adicionado (µg/L)</b>	<b>Vanádio encontrado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
CASS-4	1,18 ± 0,16 µg/L	----	1,15 ± 0,10 µg/L	97,5
Folhas de maçãs NIST 1515	0,26 ± 0,03 µg/g	----	0,27 ± 0,04 µg/g	104
Folhas de Pêssegos NIST 1547	0,37 ± 0,03 µg/g	----	0,38 ± 0,02 µg/g	103
Água de mar sintética	-----	0	< LOD	---
		12,50	12,26 ± 0,10	98,1
		12,50*	11,55 ± 0,19	92,4
Folhas de soja	----	---	4,07 ± 0,42 µg/g	---

\*Vanádio na presença de vários íons metálicos

**Tabela 13.2.** - Determinação de cobre em amostras certificadas e reais (n=3)

<b>Amostra</b>	<b>Cobre certificado</b>	<b>Cobre adicionado (µg/L)</b>	<b>Cobre encontrado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
CASS-4	0,592 ± 0,055 µg/L	----	0,576 ± 0,034 µg/L	97,3
Folhas de maçãs NIST 1515	5,64 ± 0,24 µg/g	----	5,86 ± 0,13 µg/g	104
Folhas de Pêssegos NIST	3,7 ± 0,4 µg/g	----	3,9 ± 0,3 µg/g	105
sintética	----	0	< LOD	---
		12,50	12,38 ± 0,11	99,0
		12,50*	11,78 ± 0,18	94,2
Folhas de soja	----	---	8,54 ± 0,34 µg/g	---

\* Cobre na presença de vários íons metálicos

#### 13.1.4.Efeito de outros íons

Para checar a seletividade da metodologia estudada, o procedimento foi submetido a amostras contendo outras espécies químicas para avaliar suas interferências. Vanádio e cobre (10,00 µg) e outros íons metálicos (todos 10,00 µg) foram adicionados em 800 mL de água de mar sintética e o procedimento

proposto foi aplicado. Os resultados encontrados foram ( $11,55 \pm 0.19 \mu\text{g}$   $n=3$ ), para vanádio e ( $11,78 \pm 0.18 \mu\text{g}$   $n=3$ ) para cobre com recuperações de 92,4 % e 94,5 %, respectivamente. Este experimento foi feito utilizando uma solução multielementar para ICP OES Quality Control Standards (QCS-19), que possui: antimônio, arsênico, berílio, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, ferro, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, selênio, tálio, titânio, zinco e chumbo, na concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  cada.

**Tabela 13.3.** - Composição das amostras certificadas.

<b>Elemento</b>	<b>CASS-4 (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Folhas de maçãs NIST 1515 (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Folhas de Pêssegos NIST (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>
Alumínio		286 $\pm$ 9	249 $\pm$ 8
Arsênico	1,11 $\pm$ 0,16	0,038 $\pm$ 0,007	0,060 $\pm$ 0,018
Cádmio	0,026 $\pm$ 0,003	0,013 $\pm$ 0,002	0,026 $\pm$ 0,003
Cromo	0,144 $\pm$ 0,029		
Cobalto	0,026 $\pm$ 0,003		
Cobre	0,592 $\pm$ 0,055	5,64 $\pm$ 0,24	3,7 $\pm$ 0,4
Ferro	0,713 $\pm$ 0,058	83 $\pm$ 5	218 $\pm$ 14
Chumbo	0,0098 $\pm$ 0,0036	0,479 $\pm$ 0,024	0,87 $\pm$ 0,03
Manganês	2,78 $\pm$ 0,19	54 $\pm$ 3	98 $\pm$ 3
Molibdênio	8,78 $\pm$ 0,86	0,094 $\pm$ 0,013	0,060 $\pm$ 0,008
Níquel	0,314 $\pm$ 0,030	0,91 $\pm$ 0,12	0,69 $\pm$ 0,09
Urânio	3,0 *		
Vanádio	1,18 $\pm$ 0,16	0,26 $\pm$ 0,03	0,37 $\pm$ 0,03
Zinco	0,381 $\pm$ 0,057	12,5 $\pm$ 0,3	17,9 $\pm$ 0,4
Bário		49 $\pm$ 2	124 $\pm$ 4
Boro		27 $\pm$ 2	29 $\pm$ 2
Sódio		24,4 $\pm$ 1,2	24 $\pm$ 2
Cloro		579 $\pm$ 23	360 $\pm$ 19
Cálcio		1,526 $\pm$ 0,015	1,56 $\pm$ 0,02
Magnésio		0,271 $\pm$ 0,008	0,432 $\pm$ 0,008
Potássio		1,61 $\pm$ 0,02	2,43 $\pm$ 0,03
Fósforo		0,159 $\pm$ 0,011	0,137 $\pm$ 0,007

### 13.1.5. Robustez

Um método pode ser considerado robusto, quando ele é pouco sensível às influências produzidas por mudanças nas condições ótimas de operação. Este procedimento é realizado para simular mudanças na metodologia, no caso de aplicações intralaboratoriais, fornecendo informações adicionais, tanto para validação interna, quanto para controle de qualidade.

Os testes de robustez geralmente empregam planejamentos fatoriais fracionados e um tratamento estatístico apropriado para a sua interpretação. Para modificar a estrutura do planejamento, variáveis fantasmas são confundidas com a interação mais provável, baseando-se em conhecimentos prévios do sistema analítico em questão.

A ANOVA avalia se a modificação das condições ótimas de cada variável influente no sistema foi produzida por um erro sistemático ou se a variabilidade vem de um erro experimental. Por este propósito, o efeito principal de cada variável experimental é calculado. O efeito principal é a combinação dos sinais para cada experimento do planejamento empregado quando as variáveis experimentais são modificadas para valores maiores e menores que o valor nominal. A significância do efeito é checada através do teste-t. O valor absoluto estimado do efeito é comparado ao valor crítico e se este for maior que o efeito, então é significativo e indica a existência de erro sistemático. O valor crítico é obtido através da multiplicação do desvio padrão do efeito principal pelo valor de Student para o nível de 5% de significância, e  $(n-2)$  graus de liberdade.

Sendo assim, a robustez informa ao analista sobre a geometria da superfície de resposta na vizinhança dos valores ótimos estudados. Portanto, o método pode ser totalmente robusto quando, no intervalo para cada variável experimental controlada ou fator em teste, este é caracterizado pela superfície de resposta dando um hiperplano que é ortogonal ao eixo representante da resposta experimental.

Para avaliar a robustez a 10% de modificação dos valores do sistema já otimizado para pré-concentração e determinação de vanádio e cobre, foi realizado



um planejamento fatorial fracionado  $2^{7-4}$ , cujos resultados foram obtidos e avaliados através da análise de variância (ANOVA). O procedimento de pré-concentração em fase sólida já proposto anteriormente foi aplicado, utilizando amostras de água de mar sintética contendo 10,00 µg de vanádio e cobre, onde foram submetidas às variações de cada planejamento fatorial para os estudos necessários.

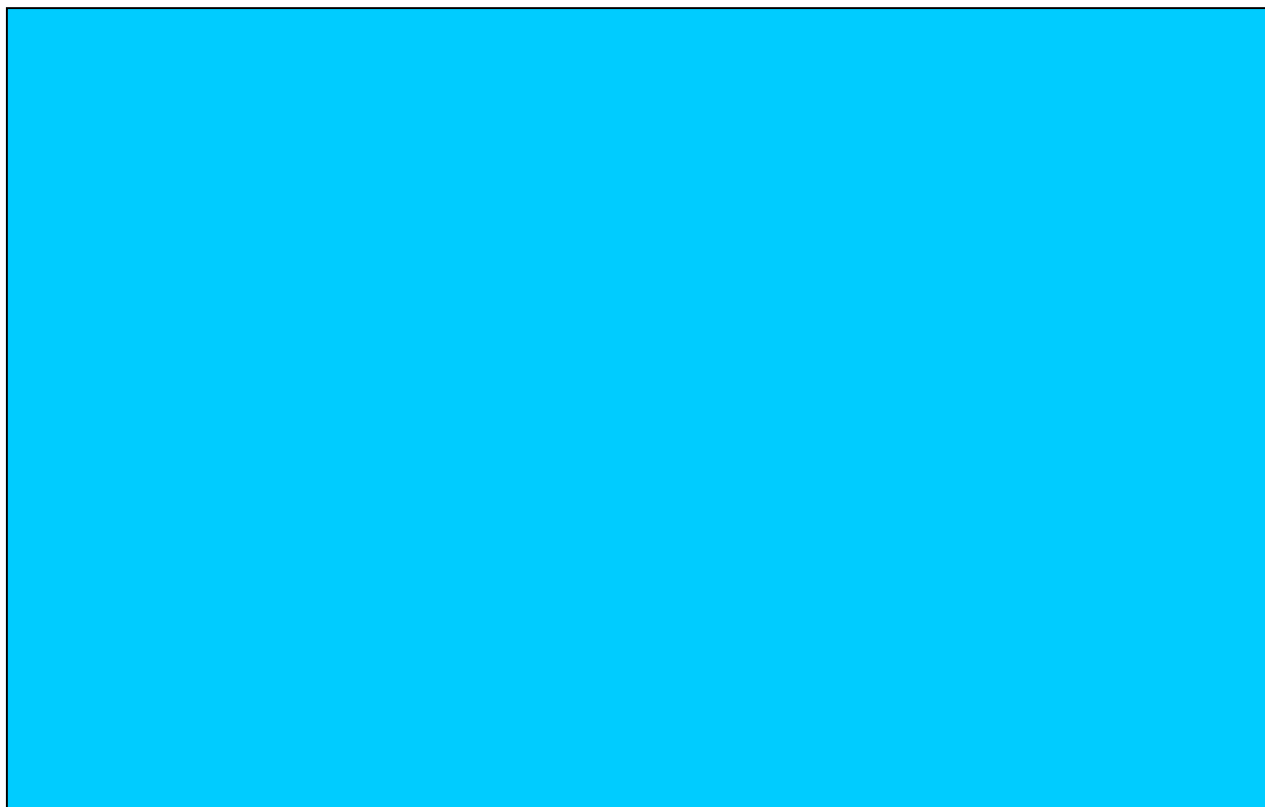
Foram estudados os quatro fatores já discriminados no planejamento multivariado: pH, tempo de agitação e massa de carvão ativado e massa de PAN, juntamente com três variáveis fantasmas. Foram realizadas oito corridas com um ponto central em triplicata, para possibilitar a estimativa de erro e para averiguar se as modificações causam curvatura no modelo. A tabela 13.4 demonstra as variáveis e suas modificações a 10%. Pelos resultados da ANOVA do gráfico de Pareto dos efeitos, pode ser observado que a variação dos fatores a 10% não acusa influência significativa no modelo otimizado (Figura 13.1).

**Tabela 13.4.** - Variáveis experimentais e seus níveis para o estudo da robustez com modificação de 10% para extração de vanádio

Variável	Baixo (-)	Nominal (0)	Alto (+)
pH	5,75	6,0	6,25
Tempo de agitação (min)	30	33	36
Massa de carvão ativado (mg)	141,3	157	172,7
Massa de PAN (µg)	9000	10000	11000

**Tabela 13.5.** - Resultados da ANOVA para o estudo da robustez com modificação de 10% para extração de vanádio

	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F-razão</b>	<b>p</b>
Curvatura	0,000319	1	0,000319	0,156669	0,730474426
pH	0,006612	1	0,006612	3,252049	0,213109757
Tempo	0,003612	1	0,003612	1,776639	0,314121995
Massa de carvão	0,001512	1	0,001512	0,743852	0,479329454
Massa de PAN	0,001012	1	0,001012	0,497951	0,553520751
Fantasma 1	0,003613	1	0,003613	1,776639	0,314121995
Fantasma 2	0,002113	1	0,002113	1,038934	0,415299574
Fantasma 3	0,001013	1	0,001013	0,497951	0,553520751
Erro	0,004067	2	0,002033		
Total	0,023873	10			



**Figura 13.1.** - Gráfico de Pareto demonstrando a significância das variáveis a um nível de 95% de confiança para o estudo da robustez com 10% de modificação na extração de vanádio.

**Tabela 13.6.** - Resultados do teste de robustez com variação de 10% para determinação de vanádio

Variável	Valor nominal	Robustez
pH	6,0	± 10%
Tempo de agitação (min)	33	± 10%
Massa de carvão ativado (mg)	157	± 10%
Massa de PAN (µg)	10.000	± 10%

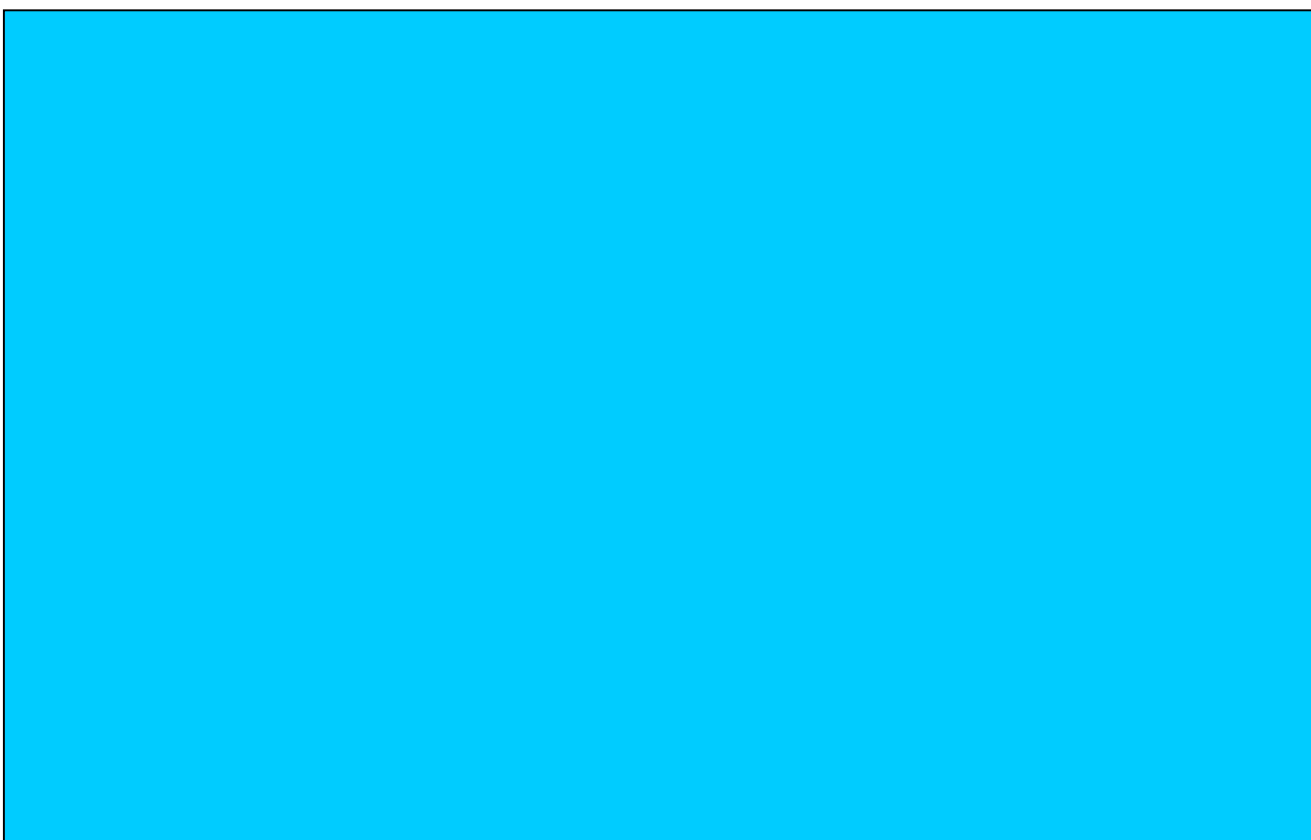
O mesmo planejamento fatorial fracionado  $2^{7-4}$  foi feito para cobre, utilizando as mesmas variáveis: massa de PAN, massa de carvão ativado, pH, tempo e três variáveis fantasmas, cujos valores modificados estão expostos na tabela 13.5. A ANOVA e o gráfico de Pareto exibem valores que demonstram que não há influência significativa quando o sistema sofre mudanças a 10% de variação dos valores anteriormente otimizados. Figura 13.2.

**Tabela 13.7.** - Variáveis experimentais e seus níveis para o estudo da robustez com modificação de 10% para extração de cobre

Variável	Baixo (-)	Nominal (0)	Alto(+)
Massa de PAN ( $\mu\text{g}$ )	8100	9000	9900
Massa de carvão (mg)	135	150	165
pH	5,75	6,0	6,25
Tempo (min)	27	30	33

**Tabela 13.8.** - Resultados da ANOVA para o estudo da robustez com modificação de 10% para extração de cobre

	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F-razão</b>	<b>p-nível</b>
Curvatura	0,319214	1	0,319214	18,24078	0,05069
Massa de PAN	0,12005	1	0,12005	6,86	0,120076
Massa de Carvão	0,0072	1	0,0072	0,411429	0,586943
pH	0,01125	1	0,01125	0,642857	0,506803
Tempo	0,0018	1	0,0018	0,102857	0,778837
Fantasma 1	0,00605	1	0,00605	0,345714	0,616097
Fantasma 2	0,0648	1	0,0648	3,702857	0,194209
Fantasma 3	0,0722	1	0,0722	4,125714	0,179325
Erro	0,035	2	0,0175		
Total	0,637564	10			



**Figura 13.2.** - Gráfico de Pareto demonstrando a significância das variáveis a um nível de 95% de confiança para o estudo da robustez com 10% de modificação na extração de cobre.

**Tabela 13.9.** - Resultados do teste de robustez com variação de 10% para determinação de cobre

Variável	Valor nominal	Robustez
Massa de PAN ( $\mu\text{g}$ )	9000	$\pm 10\%$
Massa de carvão ativado (mg)	150	$\pm 10\%$
pH	6,0	$\pm 10\%$
Tempo (min)	30	$\pm 10\%$