



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**



**Tese de Doutorado**

**Desenvolvimento de Estratégias para  
Análises Voltamétricas para Aplicação  
em Efluentes Petroquímicos**

*Daniela Domingos*



*Daniela Domingos*

**Desenvolvimento de Estratégias para  
Análises Voltamétricas para Aplicação  
em Efluentes Petroquímicos**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química,  
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como  
requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira (UFBA)

Co-orientador: Dr. Márcio das Virgens Rebouças (GranBio)

**Salvador – Bahia**

**25/08/2014**



---

Domingos, Daniela

Desenvolvimento de Estratégias para Análises Voltamétricas para Aplicação em Efluentes Petroquímicos – Daniela Domingos – Salvador: D. Domingos, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2014.

---



# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira**

(Orientador - UFBA)

**Dr. Márcio das Virgens Rebouças**

(Co-orientador - UFBA/GranBio)

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Palmeira Campos**

(UFBA)

**Prof. Dr. Kleber Queiroz Ferreira**

(UFBA)

**Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes**

(UNIFACS)

**Prof. Dr. Paulo Cícero Nascimento**

(UFSM)

Homologada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química

Em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_.



*Às pessoas mais importantes e amadas da minha vida:*

*Edson e Cida, meus pais*

*Robson e Anderson, meus irmãos*

*Patrícia e Mila, minhas cunhadas*

*Victor e Beatriz, meus sobrinhos*

*Ednilson, meu marido*



*À Márcio Rebouças pela idealização, confiança,  
incentivo e apoio na realização deste trabalho.*



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonardo S. G. Teixeira pela orientação e confiança desde o início deste trabalho.

Ao Dr. Márcio das Virgens Rebouças pelo acompanhamento constante do trabalho, amizade, carinho, confiança e exemplo.

Às queridas Ana Rosa, Hênia, Fernanda, em especial, a Malu pela ajuda nos testes iniciais desta tese.

À Braskem e aos meus líderes Márcio Borges, Fernanda Seabra e Márcio Rebouças pelo incentivo e apoio na realização deste trabalho.

A Fábio Bento (Metrohm), prof. Dr. Paulo Nascimento (UFSM), prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zênis Novaes (UFBA) e prof. Dr. Marco Grassi (UFPR) pelas contribuições nas discussões sobre voltametria e a Cristina Pinto (Braskem) pelas discussões sobre efluentes.

À Geysa e prof. Maria das Graças (UFBA) pelas análises de carbono residual, a Junior e Vagner (Serma) pelas manutenções no digestor e banho termostático e à Miriam (UNIB RS) pelos empréstimos de peças sobressalentes.

A todos integrantes e amigos do Laboratório Braskem, em especial, à equipe do Físico-Químico, Vagner, Junior, Israel, Expedito, Edvan, Marcos, Nice, Albérico, Cenzina, Mércia, Denise e Nelinha pelo carinho, amizade e momentos de descontração.

Aos meus queridíssimos familiares e amigos(as) Raryana, Máxima, Karl, Lilian, Consuelo, Rogério, Ednaldo, Fábio, Olivalter, Manoela, Ana Cláudia, Tatiana, Fernanda e Francys.

À Patrícia e Mila, pela força e, aos meus lindos sobrinhos Victor e Ana Beatriz, por serem meu refúgio e fonte de alegria.

Aos meus amados irmãos, Robson e Anderson, pelo companherismo, amizade e carinho.

A Ednilson, meu grande amor, pela compreensão nos momentos de ausência, pelo companherismo e incentivo constante e, sobre tudo, pelo amor e dedicação para comigo.

Aos meus pais, Edson e Cida, pela educação que me deram, pelo exemplo de vida, de integridade, pelo amor incondicional, enfim por tudo que eu sou.

A Ele por todas as oportunidades e, principalmente, por todas as pessoas que fazem parte da minha vida.

*"Quanto mais aumenta nosso conhecimento,  
mais evidente fica nossa ignorância."*

*John Kennedy*



## RESUMO

DOMINGOS, D. Desenvolvimento de Estratégias para Análises Voltamétricas para Aplicação em Efluentes Petroquímicos. 2014. 203 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2014.

O efluente petroquímico possui matriz com elevada complexidade e variabilidade, necessitando de métodos robustos e adequados à rotina da indústria. Apesar de ser uma técnica promissora, não há na literatura nenhum trabalho que utilize a voltametria para análise do efluente petroquímico. No presente trabalho foi avaliada a viabilidade da aplicação de técnicas voltamétricas para determinação de espécies químicas no efluente da indústria petroquímica.

O método voltamétrico desenvolvido utilizando digestão da amostra com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação UV associada à técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV) foi eficaz para a determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluente petroquímico. As condições para as principais variáveis voltamétricas e de digestão foram definidas utilizando técnicas de otimização multivariada. Os ganhos provenientes das avaliações realizadas foram a redução de 50% do volume dos reagentes utilizados, bem como do tempo total de análise devido ao ajuste das variáveis: tempo de depósito, velocidade de varredura e tempo de irradiação UV. A exatidão, precisão e sensibilidade foram observadas para uma ampla faixa de trabalho. Os limites de detecção encontrados foram 3,2, 1,5, 4,4 e 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Zn, Cd, Pb e Cu, respectivamente. O método desenvolvido não apresentou interferência dos contaminantes presentes no efluente e as concentrações determinadas em amostras reais de efluentes petroquímicos evidenciam que os mesmos atendem à legislação vigente.

Os métodos voltamétricos de determinação de Ag, Ni e Co prospectados são exatos e possuem boa linearidade e sensibilidade, sendo promissores para a aplicação na análise do efluente petroquímico. Por outro lado, o método de determinação de surfactante (LAS) não obteve boa recuperação, porém possui boa linearidade e sensibilidade.

Este trabalho demonstrou que a voltametria é uma técnica adequada e promissora à rotina de análises do efluente petroquímico.

Palavras-chave: Efluente, Petroquímica, Voltametria, Metais, Planejamento fatorial.

## ABSTRACT

DOMINGOS, D. Development Strategies for Voltammetric Analysis for Application in Wastewater Petrochemical. 2014. 203 f. Thesis (Ph.D. in Analytical Chemistry) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2014.

The composition of a petrochemical plant effluent is highly complex and variable. Due to that reason, it is necessary to use robust analytical methods appropriate to their quality control. Although voltammetry is useful for a great variety of applications, it has not been found any article concerning these kind of samples in the literature. In this work, the feasibility of application of voltammetric techniques on the determination of chemical species in a petrochemical plant effluent was evaluated.

On the determination of Zn, Cd, Pb and Cu, the effluent samples were digested with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by the application of UV irradiation technique associated with anodic stripping voltammetry (ASV). The conditions for the main voltammetric and digestion variables were chosen through multivariate optimization. The application of the optimized technique brought 50% reduction in the volume of the necessary reagents as well as the improvement of the total analysis time due to the adjustment of the variables: accumulation time, scanning rate and time of UV irradiation. The accuracy, precision and sensitivity were observed for a wide working range. The detection limits found were 3,2, 1,5, 4,4 and 1,5 µg L<sup>-1</sup> for Zn, Cd, Pb and Cu, respectively. The developed method showed no interferences and the analysis of real petrochemical effluent samples demonstrated that those elements are present at concentrations within the maximum permissible levels of the current legislation.

The proposed voltammetric methods for the determination of Ag, Ni and Co demonstrated to be both precise and accurate, and its quantification limits are suited to the analysis of petrochemical wastewater. However, the analyte recovery achieved on the determination of surfactant was not acceptable, though it has suitable linearity and sensitivity.

Therefore, the results demonstrated that the voltammetry is applicable for the routine analysis of real samples petrochemical effluents.

Keywords: wastewater, petrochemical, voltammetry, metal, factorial design.

## Lista de Figuras

- Figura 1** Processo produtivo da Unidade de Insumos Básicos da Braskem, Camaçari [adaptada BRASKEM, 2011]. 40
- Figura 2** Esquema ilustrativo do sistema de efluentes líquidos da Unidade de Insumos Básicos da Braskem no Polo Petroquímico de Camaçari [adaptada BRASKEM, 2011]. 42
- Figura 3** Digestor modelo 705 UV, Metrohm, Herisau, Suíça [adaptada de KRUG, 2010]. 61
- Figura 4** Representação da programação do potencial aplicado e a resposta de corrente obtida para as diferentes técnicas voltamétricas [adaptada BAREK et al., 2001]. 65
- Figura 5** (A) Forma de aplicação do potencial durante a etapa de deposição e redissolução empregando DPASV para quantificação de dois metais. (B) Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por DPASV, no qual IP1 e IP2 são as correntes resultantes [WANG, 2001]. 70
- Figura 6** Quantidade de artigos publicados com estudo de metais em diversas matrizes utilizando voltametria (Fonte: <http://www.sciencedirect.com> em 18 de fevereiro de 2014. Palavra-chave: voltammetry (título, resumo, palavra-chave). 72
- Figura 7** - Exemplos de amostras de efluentes petroquímicos. 100
- Figura 8** - Gráfico de Pareto da análise do Planejamento Experimental para avaliação das variáveis do método de 116

determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.

**Figura 9** - Perfil de desejabilidade obtido no planejamento de experimentos para estudo das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu. 117

**Figura 10** Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em padrão aquoso obtido com o método desenvolvido e o eletrólito: (a) 1 e (b) 3 (Condições: 1 mL do padrão aquoso Zn, Cd, Pb e Cu  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $t_d = 20 \text{ s}$ ;  $E_d = -1,15 \text{ V}$ ;  $V = 0,09 \text{ V s}^{-1}$ ; (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $0,5 \text{ mL HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). 122

**Figura 11** Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em padrão aquoso obtido com o método desenvolvido e o eletrólito: (a) 2 e (b) 4 (Condições: 1 mL do padrão aquoso Zn, Cd, Pb e Cu  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $t_d = 20 \text{ s}$ ;  $E_d = -1,15 \text{ V}$ ;  $V = 0,09 \text{ V s}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mL}$  de eletrólito (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). 123

**Figura 12** - Amostras resultantes das digestões do efluente SO realizadas conforme planejamento fatorial. 124

**Figura 13** - Superfícies de resposta para a concentração de zinco obtida com o planejamento experimental. 127

**Figura 14** - Perfil de desejabilidade obtido no planejamento experimental para avaliação das variáveis de digestão das amostras de efluente petroquímico. 128

**Figura 15** - Gráfico de correlação dos resultados de Zn nas 129

amostras de efluentes petroquímicos com o método de digestão de *referência* versus o método de digestão proposto.

**Figura 16** - Curvas analíticas do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu. 131

**Figura 17** Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostra de efluente petroquímico obtido com o método desenvolvido (Condições: 1 mL de amostra digerida com 50  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub>, 25  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 75 min de radiação UV;  $t_d = 20$  s;  $E_d = -1,15$  V;  $V = 0,09$  V s<sup>-1</sup>; 0,5 mL de eletrólito CH<sub>3</sub>COOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e CH<sub>3</sub>COONa 0,5 mol L<sup>-1</sup>). 131

**Figura 18** - Curvas analíticas e de adição-padrão do método de determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em efluente petroquímico. 135

**Figura 19** Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu na amostra de efluente SN contaminada com os compostos do grupo 1 (Condições: 1 mL de amostra; 0,5 mL de eletrólito CH<sub>3</sub>COOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e CH<sub>3</sub>COONa 0,5 mol L<sup>-1</sup>);  $t_d = 20$  s;  $E_d = -1,15$  V;  $V = 0,09$  V s<sup>-1</sup>). 139

**Figura 20** - Correlação entre concentração de (a) zinco e (b) cobre nas amostras de efluentes petroquímicos obtidos por ICP OES versus Voltametria. 147

**Figura 21** - Correlação entre resultados de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu nas amostras de efluentes petroquímicos dopadas versus os valores obtidos com o método voltamétrico desenvolvido. 150

**Figura 22** - Curvas analíticas do método de determinação de (a) Ag 156

e método de determinação de (b) Ni e (c) **Co**.

**Figura 23** - Curva analítica para a determinação de surfactante (LAS). 160

**Figura 24** - Gráficos de resíduos do planejamento experimental do procedimento de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu: (a) valor normal *esperado vs residual* e (b) *residual vs valor predito*. 148

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> Exemplos de padrões de lançamento dos contaminantes no efluente para lançamento no corpo receptor de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA nº 430 e a Portaria IMA nº 12.064.	47
<b>Tabela 2</b> Exemplos de padrões de lançamento de efluentes no sistema orgânico (SO) e no sistema de águas não contaminadas (SN) da CETREL de acordo com a Portaria IMA nº 12.064/09.	47
<b>Tabela 3</b> Função biológica e toxicidade exercida pelos metais prata, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, níquel e zinco.	50
<b>Tabela 4</b> Limites de detecção típicos de técnicas utilizadas na determinação de metais [ZUHRI & VOELTER, 1998].	52
<b>Tabela 5</b> Exemplos de aplicações da voltametria na determinação de compostos nas diversas matrizes e seus limites de detecção.	75
<b>Tabela 6</b> Exemplos de determinação de elementos traços em algumas amostras ambientais relacionadas direta ou indiretamente a processos industriais por voltametria.	78
<b>Tabela 7</b> Composição química típica do efluente orgânico (SO) e do efluente inorgânico (SN) da Unidade de Insumos Básicos da Braskem, Camaçari, Bahia.	88
<b>Tabela 8</b> Parâmetros instrumentais do equipamento empregado (ICP OES) para determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de SO e SN.	91

<b>Tabela 9</b> Parâmetros voltamétricos do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de água [VA Application Bulletin AB-231, METROHM].	93
<b>Tabela 10</b> Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial para desenvolvimento do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico.	94
<b>Tabela 12</b> - Eletrólitos avaliados para aplicação no método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos.	95
<b>Tabela 12</b> Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial para digestão de amostras de efluente petroquímico por irradiação UV.	97
<b>Tabela 14</b> - Matriz do planejamento experimental para avaliação do procedimento de digestão do efluente.	98
<b>Tabela 15</b> - Composição das soluções utilizadas no estudo de interferentes do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico.	101
<b>Tabela 15</b> Parâmetros voltamétricos dos métodos de determinação de Ag, Ni, Co e surfactantes em amostras de água.	105
<b>Tabela 17</b> - Matriz do planejamento experimental para desenvolvimento do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.	112
<b>Tabela 18</b> - Resultados da análise de variância para os modelo obtido no Planejamento Experimental para avaliação das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.	115

<b>Tabela 19</b> - Parâmetros voltamétricos do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu desenvolvido neste trabalho.	118
<b>Tabela 20</b> - Resultados de Zn, Cd, Pb e Cu (média $\pm$ 1 desvio padrão) obtidos nos testes da avaliação dos eletrólitos para aplicação no método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.	120
<b>Tabela 21</b> - Resultados de carbono residual e concentração de zinco obtidos para a amostra digerida de efluente petroquímico.	132
<b>Tabela 21</b> Valores de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn em amostras de efluente petroquímico com o método de digestão de referência e com o método proposto.	133
<b>Tabela 23</b> - Figuras de mérito do método analítico de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.	132
<b>Tabela 24</b> - Limite de detecção de quantificação do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos.	133
<b>Tabela 25</b> - Testes estatísticos t e F para comparação dos coeficientes angulares das curvas analíticas e de adição padrão para o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos.	136
<b>Tabela 25</b> Resultados de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn, Cd, Pb e Cu (média $\pm$ 1 desvio padrão) obtidos nas amostras de SN com e sem contaminação de espécies químicas.	138
<b>Tabela 27</b> - Percentuais de recuperação de Zn na amostra de efluente petroquímico após contaminação com cobre nas proporções 1:1, 1:5, 1:10, 1:25 e 1:50.	140

<b>Tabela 28</b> - Resultados do teste t para avaliação da interferência na determinação de Zn em efluente petroquímico após contaminação com cobre.	140
<b>Tabela 29</b> - Valores de RSD encontrados para os três níveis de concentração de Zn, Cd, Pb e Cu no teste de precisão do método desenvolvido.	141
<b>Tabela 29</b> Resultados de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn, Cd, Pb e Cu (média $\pm$ intervalo de confiança) para o padrão aquoso.	142
<b>Tabela 30</b> Resultados da concentração (média $\pm$ 1 desvio padrão, $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico (SO e SN) analisadas por ICP OES e voltametria e seus respectivos desvios padrão.	144
<b>Tabela 32</b> - Teste estatístico t dos resultados de (a) zinco e (b) cobre para as amostras de efluente petroquímico analisadas por ICP OES e por voltametria.	145
<b>Tabela 32</b> Resultados da concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico (SO e SN) dopadas e seus respectivos fatores de recuperação (%) e desvios padrão.	149
<b>Tabela 33</b> Resultados da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em amostras do interlaboratorial PEP 2013 e valores de z utilizando o método voltamétrico desenvolvido.	151
<b>Tabela 34</b> Concentração de Zn, Cd, Pb e Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) encontrada em amostras de efluente (SO e SN) na Braskem – Unidade de Insumos	153

Básicos, Camaçari.

<b>Tabela 36</b> - Figuras de mérito dos métodos de determinação de Ag e determinação de Ni e Co.	157
<b>Tabela 36</b> Concentrações encontradas ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e fatores de recuperação (%) de Ag, Ni e Co obtidos para o padrão aquoso.	158
<b>Tabela 37</b> Concentrações encontradas ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e fatores de recuperação (%) obtidos para o método de determinação de LAS.	161
<b>Tabela 39</b> - Resultados da análise estatística das curvas analíticas do método de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu.	149
<b>Tabela 41</b> - Resultados dos testes estatísticos F e t para avaliação da possível interferência de espécies concomitantes na determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em amostra do efluente petroquímico do SN.	151
<b>Tabela 45</b> - Resultado do teste estatístico t para as amostras de efluente petroquímico dopadas e analisadas pelo método desenvolvido neste trabalho: (a) Zn, (b) Cd e (c) Pb.	155
<b>Tabela 46</b> - Resultados do teste estatístico t para avaliação do ponto ótimo obtido no planejamento de experimentos dos parâmetros de digestão para as amostras de efluentes (SO e SN).	156
<b>Tabela 47</b> - Resultados da análise estatística das curvas analíticas do método de (a) Ag, (b) Ni, (c) Co e (d) LAS.	157



## Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas

AC	Voltametria de corrente alternada
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais)
AdCSV	Voltametria adsortiva de redissolução catódica
AdSSWV	Voltametria de onda quadrada adsortiva de redissolução
AdSV	Voltametria adsortiva de redissolução
ASV	Voltametria de redissolução anódica
CETREL	Central de Tratamento de Efluentes Líquidos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CG	Cromatografia Gasosa
CRA	Centro de Recursos Ambientais
CSV	Voltametria de redissolução catódica
CV	Voltametria cíclica
DC	Corrente Direta
DME	Eletrodo gotejante de mercúrio
DMG	Dimetilglioxima
DP	Pulso diferencial
DPACSV	Voltametria de redissolução catódica adsortiva de pulso diferencial
DPAdSV	Voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial
DPASV	Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
DPCSV	Voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial
DPV	Voltametria de pulso diferencial
DTPA	Ácido dietileno-triaminopentaacético
$E_d$	Potencial de deposição
GC-MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
HMDE	Eletrodo de mercúrio de gota pendente
ICP MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente

	acoplado
IMA	Instituto do Meio Ambiente
LAS	Alquilbenzenosulfonato de sódio
MBA	Azul de metileno
NAA	Análise por ativação de nêutron
NPV	Voltametria de pulso normal
RDE	Eletrodo de disco rotativo
SCE	Eletrodo de calomelano saturado
SN	Sistema não contaminado
SO	Sistema orgânico
SWV	Voltametria de onda quadrada
SWASV	Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada
UV-Vis	Ultravioleta Visível

# Sumário

<i>CAPÍTULO I</i> .....	26
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	26
<i>CAPÍTULO II</i> .....	32
<b>OBJETIVO</b> .....	32
<i>CAPÍTULO III</i> .....	36
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	36
1. A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA .....	38
1.1. A PETROQUÍMICA BRASKEM S.A. ....	39
1.1.1. PROCESSO PRODUTIVO E GERAÇÃO DE EFLUENTE PETROQUÍMICO.....	40
2. MONITORAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	43
2.1. METAIS .....	48
2.1.1. DETERMINAÇÃO DE METAIS.....	51
2.2. COMPOSTOS ORGÂNICOS, SURFACTANTES E ÂNIONS.....	52
2.2.1. DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS, SURFACTANTES E ÂNIONS.....	54
3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	55
4. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS .....	58
5. FUNDAMENTOS DA TÉCNICA VOLTAMETRIA .....	62
5.1. TIPOS DE VOLTAMETRIA .....	65
5.1.1. VOLTAMETRIA DE CORRENTE ALTERNADA (AC).....	67
5.1.2. MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE PULSO.....	67
5.1.3. TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E REDISSOLUÇÃO.....	68
6. APLICAÇÕES GERAIS DA VOLTAMETRIA .....	72
7. APLICAÇÕES DA VOLTAMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	76
<i>CAPÍTULO IV</i> .....	84

<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>84</b>
1. <b>CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>86</b>
1.1. <b>REAGENTES E SOLUÇÕES</b> .....	<b>86</b>
1.2. <b>AMOSTRAS</b> .....	<b>87</b>
1.3. <b>EQUIPAMENTOS</b> .....	<b>89</b>
1.4. <b>VIDRARIA E MATERIAIS</b> .....	<b>91</b>
2. <b>DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>92</b>
2.1. <b>DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO</b> .....	<b>92</b>
2.1.1. <b>ESTUDO DAS VARIÁVEIS VOLTAMÉTRICAS</b> .....	<b>92</b>
2.1.2. <b>ESTUDO DO ELETRÓLITO</b> .....	<b>95</b>
2.1.3. <b>PREPARO DA AMOSTRA</b> .....	<b>96</b>
2.1.4. <b>VALIDAÇÃO DO MÉTODO</b> .....	<b>98</b>
2.1.4.1. <b>LINEARIDADE E SENSIBILIDADE</b> .....	<b>99</b>
2.1.4.2. <b>LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO</b> .....	<b>99</b>
2.1.4.3. <b>EFEITO DE MATRIZ</b> .....	<b>99</b>
2.1.4.4. <b>INTERFERENTES</b> .....	<b>100</b>
2.1.4.5. <b>PRECISÃO</b> .....	<b>102</b>
2.1.4.6. <b>EXATIDÃO</b> .....	<b>102</b>
2.2. <b>PROSPECÇÕES ANALÍTICAS</b> .....	<b>104</b>
<i>CAPÍTULO V</i> .....	<b>108</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>109</b>
1. <b>DOMÍNIO OPERACIONAL</b> .....	<b>110</b>
2. <b>DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO</b> .....	<b>111</b>
2.1. <b>ESTUDO DAS VARIÁVEIS VOLTAMÉTRICAS</b> .....	<b>111</b>
2.2. <b>ESTUDO DOS ELETRÓLITOS</b> .....	<b>119</b>
2.3. <b>PREPARO DA AMOSTRA</b> .....	<b>124</b>
2.4. <b>VALIDAÇÃO DO MÉTODO</b> .....	<b>130</b>

2.4.1.	LINEARIDADE E SENSIBILIDADE .....	130
2.4.2.	LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	132
2.4.3.	EFEITO DE MATRIZ .....	133
2.4.4.	INTERFERENTES.....	137
2.4.5.	PRECISÃO.....	141
2.4.6.	EXATIDÃO.....	142
3.	APLICAÇÃO – DETERMINAÇÃO DE ZN, CD, PB E CU EM AMOSTRAS DE EFLUENTE PETROQUÍMICO .....	152
4.	PROSPECÇÕES DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS NA ANÁLISE DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS .....	154
4.1.	DETERMINAÇÃO DE PRATA, NÍQUEL E COBALTO.....	155
4.2.	DETERMINAÇÃO DE SURFACTANTES (LAS) .....	159
	<i>CAPÍTULO VI</i> .....	162
	CONCLUSÃO .....	163
	REFERÊNCIAS .....	166
	REFERÊNCIAS.....	131
	APÊNDICES.....	146



*Capítulo I*

*Introdução*



Nas últimas décadas os conceitos ambientais vêm sendo aprimorados e discutidos mais intensamente em diversos fóruns, gerando uma crescente conscientização ambiental da sociedade. Por sua vez, o setor industrial obteve uma expansão significativa e os impactos ambientais associados à ineficiência dos processos desta atividade ganharam maior atenção por não serem mais admitidos pela sociedade. Seja pela consciência ambiental ou pela obrigatoriedade imposta pelas leis, a redução do consumo dos recursos naturais e a minimização da geração de resíduos e efluentes, tornou-se foco do setor industrial, gerando processos mais limpos e sustentáveis.

Atualmente, o lançamento direto ou indireto de efluentes nos corpos de água é controlado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e por institutos regionais de acordo com a legislação vigente. Estes órgãos estabelecem os padrões dos contaminantes presentes nos efluentes de qualquer fonte poluidora, bem como os valores máximos permitidos no efluente final tratado das empresas.

Para controle da qualidade e verificação do atendimento à legislação faz-se necessário a análise do efluente com métodos confiáveis e adequados à rotina da empresa. Nas indústrias petroquímicas, alguns dos métodos empregados apresentam restrições quanto a confiabilidade e a padronização das etapas do procedimento analítico pela alta complexidade e variabilidade da matriz, além de elevada demanda de mão de obra necessária à execução do ensaio, utilização de reagentes de elevado custo e geração de resíduos de análise em grande quantidade.

A voltametria tem sido empregada nas mais diversas aplicações analíticas por ser uma técnica extremamente versátil. Na literatura, podem-se encontrar trabalhos voltamétricos e determinação de uma grande variedade de analitos em uma diversidade de matrizes. Os artigos apresentam a determinação tanto de analitos orgânicos, como proteínas e vitaminas, quanto de analitos inorgânicos, como metais, em matrizes com níveis de complexidade distintos entre si. Apesar desta característica, as técnicas voltamétricas possuem poucas aplicações em

amostras industriais, provavelmente devido à baixa sensibilidade que possuíam no passado. Enquanto isso se observou um avanço da espectrometria e dos métodos de separação na década de 70, o que tornou esta técnica dominante no setor industrial. O crescimento da voltametria ocorreu com o desenvolvimento de métodos com maior sensibilidade, permitindo, portanto, chegar a limites muito inferiores de detecção. A polarografia de pulso diferencial (DPP), e sua variante voltamétrica com o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), a voltametria de pulso diferencial (DPV) abriram novas possibilidades na análise de traços. Este fato, vem possibilitando que as técnicas voltamétricas sejam mais empregadas, gerando resultados tão sensíveis quanto aqueles obtidos por técnicas cromatográficas ou espectrométricas, sendo capazes de alcançar facilmente os limites de detecção exigidos pela legislação para o monitoramento do efluente das indústrias petroquímicas.

Apesar da indústria petroquímica necessitar de métodos de análises do efluente mais robustos e sensíveis, e que minimizem o tempo e o custo de análise, volume de amostra e o resíduo gerado e da potencialidade da voltametria em determinar alguns destes contaminantes em níveis traços, com alta seletividade e robustez, não há reportado na literatura nenhum trabalho até o momento que contemple a aplicação da voltametria no efluente desse setor produtivo.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é demonstrar a viabilidade da aplicação de técnicas voltamétricas para determinação de espécies químicas no efluente da indústria petroquímica. Pretende-se, portanto, ratificar o potencial desta técnica e demonstrar o quão promissora é a utilização da mesma na indústria petroquímica.

Para tanto, pretende-se avaliar o potencial de técnicas voltamétricas como ASV (Voltametria de Redissolução Anódica), AdSV (Voltametria de Redissolução Adsorbtiva) e AC (Voltametria de Corrente Alternada) para determinação de parâmetros definidos na legislação para análise dos efluentes

petroquímicos, tais como metais e surfactantes. Além disso, para aplicação da voltametria faz-se necessário investigar também estratégias de preparo de amostra devido a complexidade da matriz, utilizando a radiação ultravioleta. Desta forma, propõe-se utilizar ferramentas de análise multivariada, como planejamento fatorial, de forma a otimizar as variáveis operacionais para o desenvolvimento de métodos voltamétricos para aplicação em matrizes complexas de efluentes industriais.



*Capítulo II*

*Objetivos*



# 1 Objetivo Geral

Demonstrar a viabilidade da aplicação da voltametria para determinação de espécies químicas no efluente petroquímico, ratificando o potencial desta técnica e demonstrando o quão promissora é a utilização da mesma na indústria petroquímica.

## 1.1. Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver método voltamétrico para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico;
  - Avaliar o pré-tratamento das amostras de efluentes empregando digestor com irradiação ultravioleta;
  - Propor estratégias que minimizem o tempo e volume de reagentes utilizados no método desenvolvido, adequando-os à rotina da indústria petroquímica.
  
- ✓ Avaliar outras aplicações da voltametria para análise do efluente petroquímico;
  - Estudar a determinação de outras espécies inorgânicas, como Ag, Ni e Co, por voltametria;
  - Estudar a determinação de espécies orgânicas, como surfactantes, nas amostras de efluentes petroquímicos.



*Capítulo III*

*Fundamentação Teórica*



## 1. Indústria Petroquímica

A indústria petroquímica caracteriza-se como o segmento mais dinâmico da indústria química nacional. A importância da petroquímica no mundo moderno tornou-se expressiva, influenciando os mais diversos ramos comerciais devido a grande utilização dos seus produtos em substituição às matérias-primas tradicionais, como papel, aço, vidro, couro, madeira, algodão, lã, seda, latão e vernizes naturais [MOREIRA *et al.*, 2007].

A nafta e o gás natural são as principais matérias-primas da indústria petroquímica, sendo obtidos através do processamento do petróleo. O segmento petroquímico é composto por empresas de primeira, segunda e terceira geração. Nas empresas de primeira geração são produzidos petroquímicos básicos conhecidos como olefinas (eteno, propeno e butadieno), aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) e, secundariamente, solventes e combustíveis. As empresas da segunda geração, por sua vez, são as produtoras de intermediários e resinas termoplásticas, como polietileno, polipropileno e PVC. As empresas da terceira geração são aquelas que promovem a transformação plástica, ou seja, são os clientes da segunda geração que processam os produtos da indústria petroquímica produzindo materiais utilizados pelo consumidor final das indústrias de embalagens, construção civil, elétrica, eletrônica e automotiva [GOMES *et al.*, 2005; MOREIRA *et al.*, 2007].

Os produtos petroquímicos básicos, como eteno, butadieno, propeno, benzeno, tolueno e xilenos, possuem as mais diversas aplicações em setores distintos da indústria mundial, sendo seus derivados essenciais para as atividades do cotidiano humano. Dentre essas indústrias destaca-se o processo produtivo de plásticos utilizados na fabricação de diversos produtos, desde simples utensílios domésticos até materiais hospitalares e de segurança. Além disso, podem-se citar as aplicações dos produtos petroquímicos nas indústrias de tintas acrílicas e látex,

na produção de fios e fibras têxteis, espumas flexíveis utilizadas em colchões e travesseiros, pneus, entre muitas outras aplicações. Dentro desse segmento de negócio, a petroquímica também pode produzir gasolina e o bioaditivo automotivo ETBE, produzido com matéria-prima renovável. [BRASKEM, 2013a].

### **1.1. A Petroquímica Braskem S.A.**

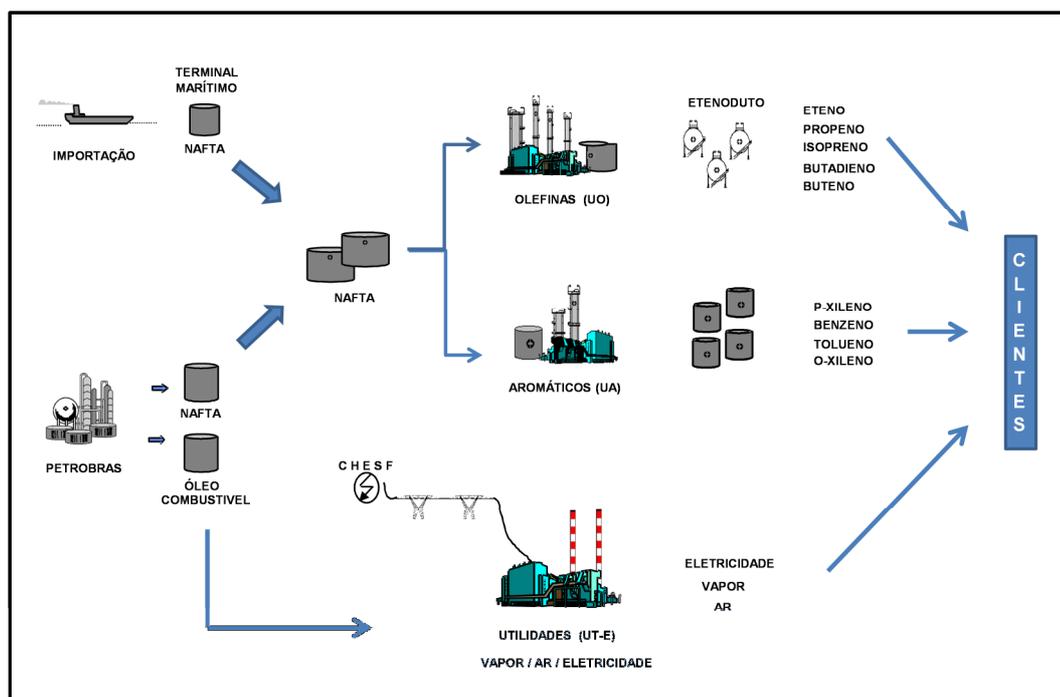
A maior petroquímica brasileira, a Braskem, possui operações de primeira e segunda gerações, o que permite um diferencial competitivo em termos de escala de produção e eficiência operacional. Os produtos petroquímicos básicos e as resinas termoplásticas produzidas pela Braskem têm como matéria-prima derivados do petróleo (nafta, condensado e gás de refinaria), gás natural e etanol de cana-de-açúcar, fonte renovável utilizada na fabricação de eteno verde [BRASKEM, 2013a].

Atualmente, a Braskem é a maior produtora de resinas termoplásticas das Américas, além de pioneira na produção mundial de biopolímeros com o polietileno verde, tornando-se uma empresa de destaque no segmento químico e petroquímico. A Braskem é uma das maiores empresas petroquímicas do mundo e está entre as cinco maiores indústrias brasileiras de capital privado. Com uma produção total de 16 milhões de toneladas de resinas, petroquímicos básicos e intermediários por ano, gera cerca de 7.600 empregos diretos. A empresa é controlada pelo grupo Odebrecht-Mariani e possui 36 fábricas, sendo 29 instaladas no Brasil (Alagoas, Bahia, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e São Paulo), 5 nos Estados Unidos (Pennsylvania, West Virginia e Texas) e 2 na Alemanha (Wesselling e Schkopau). Além disso, conta com dois centros de Inovação & Tecnologia com 300 profissionais especializados situados em Triunfo-RS e Pittsburgh-PA. No segmento de resinas termoplásticas produz polietileno, polipropileno, PVC e PET [BRASKEM, 2013a].

### 1.1.1. Processo Produtivo e Geração de Efluente Petroquímico

A Unidade de Insumos Básicos (UNIB BA) da Braskem em Camaçari, na Bahia, utiliza como principal matéria-prima a nafta, que é uma fração leve do petróleo composta de 5 a 12 átomos de carbono, incluindo parafinas, isoparafinas (alcanos) e naftênicos (cicloalcanos). Conforme ilustrado na Figura 1, a nafta pode ser fornecida pela Petrobras através de dutos ou importada de diversos países como Argélia, Argentina, Espanha, Estados Unidos, Marrocos, entre outros.

**Figura 1** - Processo produtivo da Unidade de Insumos Básicos da Braskem, Camaçari [adaptada BRASKEM, 2011].



A depender do teor de isoparafinas e de naftênicos em sua composição, a nafta é direcionada para produção de determinados produtos petroquímicos. Caso possua uma composição rica em isoparafinas, a nafta será direcionada para as Unidades de Olefinas sendo transformada através do processo de craqueamento (pirólise) e fracionamento. O objetivo desses processos é a fragmentação das

moléculas sob condições controladas de temperatura, pressão, vazão de carga, razão carga/vapor de diluição, geometria dos fornos de pirólise, entre outros fatores, maximizando a produção do principal produto da indústria petroquímica, o eteno. Outros produtos como propeno, isopreno, butadieno e buteno também são produzidos neste processo. Caso o percentual de naftênicos seja predominante, a nafta será processada nas Unidades de Aromáticos, as quais possuem processos (reforma catalítica, extrações com solventes e destilação) que produzem benzeno, tolueno, xilenos, dentre outros produtos petroquímicos. No processo de reforma catalítica diversas reações ocorrem com o objetivo de converter naftênicos e parafinas em compostos aromáticos [REBOUCAS *et al.*, 2010a; REBOUCAS *et al.*, 2010b].

Os efluentes gerados do processo de produção de produtos petroquímicos são divididos em dois sistemas [BRASKEM, 2011; BRASKEM, 2012]:

#### 1- Sistema Não Contaminado (SN) ou Sistema Inorgânico (SI)

Escoam águas pluviais não contaminadas e água drenada de processo como: purgas das torres de água de resfriamento e dos sistemas de geração de vapor, drenagem da água de chuva acumulada nos diques de tanques.

#### 2- Sistema Orgânico (SO)

Este sistema é composto por duas redes paralelas.

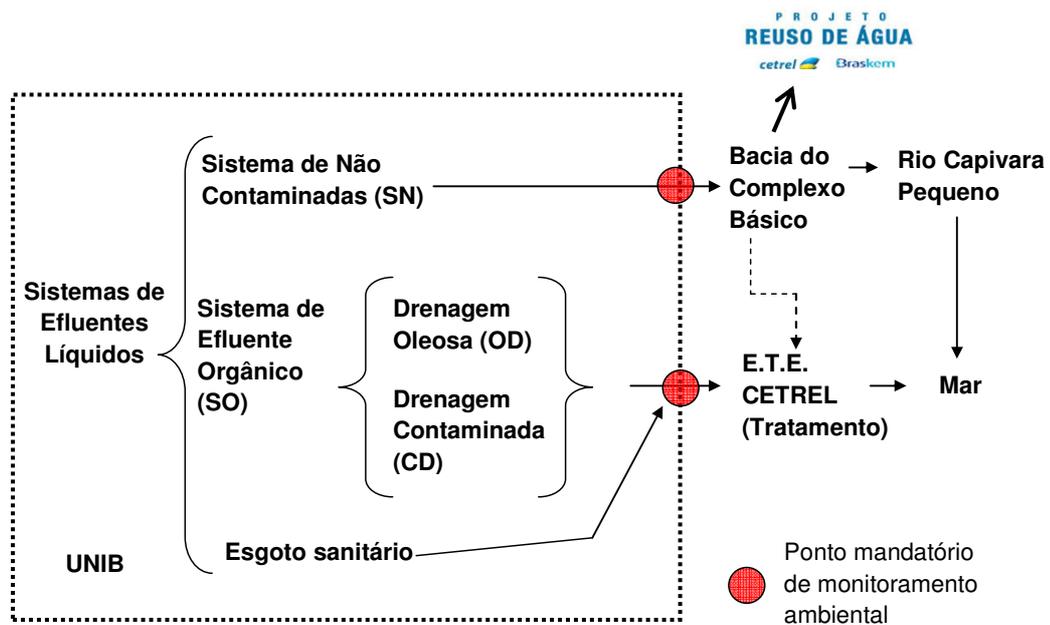
2.1. Drenagem Contaminada (CD): Projetada para o transporte de água pluvial de áreas contaminadas e drenagens aquosas de algumas fontes do processo contaminadas com produtos orgânicos.

2.2. Drenagem Oleosa (OD): transporta às contribuições do processo e efluentes que tiveram contato direto com correntes de processo.

Conforme mostrado na Figura 2, o monitoramento é realizado nos pontos

da fronteira da UNIB, conforme designado pela legislação para garantir a qualidade do efluente. Observa-se que o sistema de efluente orgânico (SO) e o esgoto sanitário são destinados diretamente para a Central de Efluentes Líquidos do Polo de Camaçari (CETREL). O sistema de águas não contaminadas (SN), por sua vez, é direcionado para a bacia do complexo básico (BCB) e, em seguida, tem suas águas recicladas pelo Projeto Reuso de Água, alimentando as torres de água de resfriamento da UNIB 1 BA. Caso necessário, o SN pode ser encaminhado para o rio Capivara Pequeno e para o mar. Estas etapas são geridas pela CETREL com a co-responsabilidade das empresas geradoras.

**Figura 2** - Esquema ilustrativo do sistema de efluentes líquidos da Unidade de Insumos Básicos da Braskem no Polo Petroquímico de Camaçari [adaptada BRASKEM, 2011].



## 2. Monitoramento de Efluentes Industriais

Em um passado recente, para muitos, poluição era o preço que o ambiente tinha que pagar pela ineficiência da indústria, do transporte motorizado, do lixo gerado pelo consumo humano e algumas práticas agrícolas. Para a indústria química, a solução para a poluição era a diluição, o que não é mais aceito pela sociedade [BERSIER *et al.*, 1994].

Com a crescente conscientização ambiental e expansão industrial observada nas últimas décadas, os impactos da geração, do tratamento e do descarte de efluentes no meio ambiente tem chamado a atenção das empresas e da sociedade moderna [MONTICELI & MARTINS, 1993]. Seja pela consciência ambiental ou pela obrigatoriedade imposta pelos órgãos ambientais, os conceitos foram repensados e surgiu a necessidade da implantação de sistemas que possibilitem racionalização e reutilização dos recursos naturais. Atualmente, a indústria, os demais setores produtivos e a própria sociedade estão focados principalmente na redução do consumo dos recursos naturais e na minimização da geração de resíduos e efluentes, tornando os processos mais limpos e sustentáveis.

Os parâmetros e limites recomendados por agências governamentais relativos à geração de efluentes são utilizados como referências pelos órgãos competentes de cada país para a elaboração de leis e normas, as quais levam também em consideração fatores econômicos, sociais e ambientais.

A legislação ambiental no Brasil começou a ser estabelecida na década de 70, quando muitos representantes de grupos ambientalistas passaram a participar do governo e de outros setores públicos. Atualmente, as leis brasileiras de proteção ambiental são reconhecidas internacionalmente. As áreas de Proteção Ambiental e o Estatuto de Tombamento foram criados e, em 1998, a Lei de Crimes Ambientais foi sancionada, estabelecendo penas para infrações e

agressões cometidas contra o meio ambiente no Brasil.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que efluentes, de qualquer fonte poluidora, poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução nº 430/2011 quando verificada a inexistência de legislação ou disposições do órgão ambiental competente. Desta forma, os institutos regionais podem, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica, acrescentar outros padrões e condições para a disposição de efluentes, ou torná-los mais restritivos, a depender das condições do corpo receptor [BRASIL, 2011].

Na Tabela 1 podem-se observar os padrões estabelecidos dos principais contaminantes presentes nos efluentes de qualquer fonte poluidora para serem lançados diretamente no corpo receptor de acordo com o CONAMA, bem como os valores máximos permitidos no efluente final tratado das empresas do Pólo Industrial de Camaçari a ser lançado no oceano sob a responsabilidade da CETREL [IMA, 2009; BRASIL, 2011].

Pode-se observar que o Instituto do Meio Ambiente (IMA), hoje Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (INEMA), define valores máximos permitidos dos contaminantes no efluente final mais restritivos, em sua maior parte, do que os valores regulamentados pelo CONAMA. Além disso, a quantidade total de parâmetros exigidos pelo IMA, 63, é maior que pelo CONAMA, 37. Vale ressaltar que o monitoramento dos efluentes líquidos gerados nas indústrias é regulamentado por legislação específica (licença de operação), estabelecida pelo órgão competente da região em que a empresa está localizada.

**Tabela 1** - Exemplos de padrões de lançamento dos contaminantes no efluente para lançamento no corpo receptor de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA nº 430 e a Portaria IMA nº 12.064.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resolução CONAMA (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Portaria IMA (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Alumínio	-	150
Arsênio	0,5	0,5
Bário	5,0	2,0
Cádmio	0,2	0,1
Chumbo	0,5	0,2
Cobalto	-	0,15
Cobre	1,0	0,3
Cromo trivalente	1,0	-
Cromo hexavalente	0,1	0,2
Cromo total	-	-
Estanho	4,0	4,0
Ferro	15,0	10
Fluoreto	10,0	10,0
Manganês	1,0	0,4
Mercúrio	0,01	0,004
Níquel	2,0	0,5
Prata	0,1	0,08
Selênio	0,30	1,0
Sulfeto	1,0	0,2
Tensoativos – LAS	-	1,29
Vanádio	-	2,5
Zinco	5,0	1,22

A licença de operação do Pólo Petroquímico (IMA, 2009), hoje denominado Pólo Industrial, situado em Camaçari, no estado da Bahia, concedida pelo, até então, Centro de Recursos Ambientais (CRA), atual INEMA, define os parâmetros e os limites máximos e mínimos a serem monitorados tanto nos efluentes das empresas implantadas, ou que venham a se implantar neste complexo industrial, quanto na descarga do efluente final no meio oceânico de

responsabilidade da CETREL. Os limites estabelecidos são definidos em termos de médias mensais, considerando como pico máximo permitido, para valores pontuais, aqueles até 30% acima do padrão estabelecido. Exceção faz-se ao parâmetro pH, para o qual prevalece a faixa de 6 a 9 para o SO e 5 a 9 para o SN. Na Tabela 2 são mostrados os valores dos padrões de lançamento definidos pelo IMA para contaminantes no Sistema Orgânico e no Sistema de Águas não Contaminadas. Vale ressaltar que o não cumprimento desses padrões, por parte das usuárias do Sistema de Efluentes Líquidos da CETREL, implica na aplicação das penalidades previstas na legislação ambiental vigente, a cargo do INEMA [IMA, 2009].

Os efluentes de uma indústria petroquímica têm, em geral, uma matriz complexa muito característica dos processos daquela empresa. Os contaminantes presentes no efluente são provenientes da matéria-prima, das reações do processo produtivo e/ou das intervenções de manutenção realizadas na planta operacional, como lavagens químicas. Portanto, antes do envio do efluente para empresa de tratamento, faz-se necessária a caracterização do mesmo empregando-se procedimentos analíticos confiáveis capazes de determinar baixos teores de contaminantes.

Procedimentos para análise de rotina em laboratórios de indústrias petroquímicas devem ter como objetivo minimizar o tempo e o custo de análise, volume de amostra e resíduo gerado, além da garantia da confiabilidade analítica considerando aspectos essenciais tais como exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez. Para a análise de efluentes industriais é importante destacar que muitos dos métodos disponíveis apresentam uma série de restrições:

- a) Dificuldade na padronização dos procedimentos analíticos pela alta complexidade e variabilidade da matriz;
- b) Elevada demanda de mão de obra necessária à execução do ensaio;

- c) Utilização de reagentes de elevado custo e toxicidade;
- d) Geração de efluentes tóxicos e/ou em grande quantidade.

**Tabela 2** - Exemplos de padrões de lançamento de efluentes no sistema orgânico (SO) e no sistema de águas não contaminadas (SN) da CETREL de acordo com a Portaria IMA nº 12.064/09.

Parâmetro	Portaria IMA (mg L <sup>-1</sup> )	
	SO	SN
Arsênio	1	0,5
Bário	-	5
Cádmio	0,5	0,2
Chumbo	1	0,5
Cloretos	10.000	20.000
Cobalto	1	1
Cobre	1	1
Cromo hexavalente	0,5	0,1
Cromo total	3	0,5
Cromo trivalente	-	1
Estanho	4	4
Ferro	30	15
Fluoretos	20	10
Manganês	-	1
Merúrio	0,002	0,01
Níquel	1	2
Prata	0,01	0,1
Selênio	1	0,3
Sulfatos	500	5.000
Sulfetos	10	1
Tensoativos – LAS	10	1
Vanádio	1	1
Zinco	3	5

Diante disto, percebe-se a necessidade de desenvolver métodos analíticos

que minimizem as restrições citadas acima para o monitoramento dos parâmetros exigidos pela legislação ambiental nas amostras de efluentes.

## **2.1. Metais**

A preocupação do homem com a conservação do meio ambiente e dos recursos naturais torna-se cada vez mais evidente dentro dos diversos setores da sociedade e da indústria mundial. Dentre os recursos naturais, destaca-se a importância da preservação dos ambientes aquáticos através do monitoramento e controle constante das possíveis fontes de contaminação, principalmente daquelas que possuam metais em seus processos, pois os mesmos estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes deste ambiente [CAMPOS *et al.*, 2002].

Desta forma, o processo de extração e utilização de metais, bem como o destino dado aos resíduos industriais e produtos pós-consumo devem ser monitorados e avaliados permanentemente. Em todas as etapas deste processo, há grandes riscos de contaminação da cadeia trófica, pois as espécies aquáticas tendem a acumular metais em seus organismos, mesmo quando os níveis desses compostos na água estão abaixo da concentração permitida pela legislação. No caso de peixes, a ingestão de nutrientes é a fonte principal de absorção de contaminantes. Os mexilhões, por sua vez, filtram vários litros de água por hora, podendo concentrar vários contaminantes em seus tecidos numa proporção de 10 a  $10^5$  vezes a concentração presente na água do mar [CAMPOS *et al.*, 2002; COLES *et al.*, 1995].

Os efluentes contendo metais como cádmio, chumbo, cobalto, cobre, níquel, prata e zinco são potencialmente tóxicos. A ação dos íons zinco, por exemplo, sobre o sistema respiratório dos peixes provoca a secreção de mucosas produzidas pelas suas brânquias ocasionando a morte por asfixia. O chumbo age

sobre o sistema neurológico humano causando doenças (NARIAGU, 1996). Estes metais estão presentes em vários processos químicos industriais e os recursos hídricos são os mais afetados quando os efluentes não recebem o tratamento adequado.

Na Tabela 3 são mostradas as funções biológicas e a toxicidade exercida pelo cádmio, chumbo, cobalto, cobre, níquel, prata e zinco.

Devido as suas toxicidades, mesmo em baixas concentrações, Pb, Ag e Cd são elementos-chave no contexto da contaminação ambiental. Por outro lado, elementos como Cu, Zn, Ni e Co também são importantes porque podem exercer papel vital ou tóxico para os organismos, a depender da concentração em que sejam encontrados no meio [BUFFLE, 2005].

O desempenho biogeoquímico também depende fortemente da forma físico-química do metal, a qual pode ser particulada ( $>1 \mu\text{m}$ ), coloidal ( $1 \mu\text{m} - 1 \text{nm}$ ) ou dissolvida ( $\leq 1 \text{nm}$ ), e da forma com que o mesmo está disponível (íons metálicos solvatados, complexos inorgânicos ou com ligantes orgânicos naturais) [BUFFLE, 2005].

O monitoramento de metais no meio ambiente é de grande importância para a evolução ecológica assim como para o entendimento da disseminação dos poluentes.

**Tabela 3 - Função biológica e toxicidade exercida pelos metais prata, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, níquel e zinco.**

<b>Metal</b>	<b>Função Biológica</b>	<b>Toxicidade</b>
Cádmio	Nenhuma conhecida.	Moderadamente tóxico para os organismos e veneno cumulativo em mamíferos. No homem, causa distúrbio renal e está possivelmente associado à hipertensão. Substitui o Zn em algumas enzimas, impedindo a sua atuação e ataca os ossos.
Chumbo	Nenhuma conhecida.	Muito tóxico. É um veneno cumulativo, causando doença denominada sartunismo. Afeta praticamente todos os órgãos (principalmente o fígado e os rins) e sistemas (nervoso central, cardiovascular, reprodutor masculino e feminino) do corpo humano.
Cobalto	Componente da vitamina B12. Esta vitamina é essencial para a maturação das hemácias e funcionamento adequado de todas as células.	Muito tóxico para plantas. Alta ingestão de Co inorgânico em dietas animais produz policitemia (produção em excesso de hemácias) e aumento do volume sanguíneo.
Cobre	Essencial para o metabolismo celular e constituinte de enzimas tais como: ceruloplasmina (transporta o Fe <sup>2+</sup> na síntese da hemoglobina) e superóxido dismutase (protege a célula da lesão oxidativa produzida por superóxidos).	Muito tóxico para as plantas e moderadamente para mamíferos. A toxicidade crônica ataca principalmente pessoas com insuficiência renal submetidas a hemodiálise. Causa disfunção e lesão hepatocelular.
Níquel	Pode funcionar como um co-fator ou componente estrutural de enzimas.	Muito tóxico para a maioria das plantas e moderadamente tóxico para mamíferos. Pode ser associado a casos de carcinogênese.
Prata	Efeito anti-séptico (na forma de nitrato) no tratamento de irritações na boca e garganta. A associação de algumas proteínas à prata resulta em agentes anti-irritantes das membranas (olhos, ouvido, nariz e garganta).	Tóxica para os mamíferos. Os compostos de prata são absorvidos pelo corpo e permanecem no sangue causando a argiria (acinzentamento das mucosas).
Zinco	Essencial para todos os organismos. Participa de reações que envolvem a síntese ou a degradação de alguns metabólitos, como: carboidratos, lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos.	Moderada a tóxica. Pode causar náusea, dor epigástrica, diarreia, anemia, tontura, febre e distúrbios do sistema nervoso central.

Fontes: <http://www2.epa.gov/home/az-index> e [http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Metais\\_pesados/Metais\\_pesados.html](http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Metais_pesados/Metais_pesados.html)

### 2.1.1. Determinação de Metais

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novas técnicas e a otimização de metodologias tem tornado possível o estudo e o monitoramento de metais em níveis de traços.

Existe uma grande variedade de técnicas que podem ser utilizadas para determinação de metais, como a espectrometria de absorção molecular no UV-Vis, a espectrometria de fluorescência de raio-x (XRFS), a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) ou forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a análise por ativação de neutron (NAA) e a voltametria, principalmente voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de redissolução anódica (ASV), catódica (CSV) e adsortiva (AdSV).

A seleção de uma técnica para a determinação de metais requer um julgamento adequado e minucioso, que deve se basear no conhecimento das vantagens e limitações das distintas técnicas disponíveis. A escolha da técnica adequada para cada aplicação deve considerar, dentre outros aspectos, a exatidão, a precisão e, principalmente, a sensibilidade desejada [SKOOG *et al.*, 2002]. Na Tabela 4 são apresentados os limites de detecção típicos das técnicas utilizadas na determinação de metais [ZUHRI & VOELTER, 1998].

Pode-se observar que a voltametria de redissolução e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado são as técnicas mais sensíveis para determinação de metais, alcançando limites de detecção da ordem de  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. De forma geral, a maior vantagem da espectrometria de massas quando comparada à voltametria é a aplicabilidade a uma maior quantidade de elementos. A maior desvantagem, além do elevado custo, é o fato de realizar medidas de

concentração total dos elementos. Consequentemente, a análise de especiação utilizando esta técnica é somente possível quando esta é associada a procedimentos de extração ou separação. Entretanto, os custos da análise e os riscos de contaminação ou modificação da espécie química aumentam significativamente durante tais etapas [BUFFLE, 2005]. Portanto, levando em consideração os limites de detecção alcançados (permitindo a diluição de matrizes complexas) e a possibilidade de realização de especiação, a voltametria configura-se como uma técnica promissora para determinação de metais em efluentes industriais.

**Tabela 4** - Limites de detecção típicos de técnicas utilizadas na determinação de metais [ZUHRI & VOELTER, 1998].

<b>Método</b>	<b>LD (mol L<sup>-1</sup>)</b>
Polarografia de Corrente Direta	$5 \times 10^{-6}$
Espectroscopia de Emissão Atômica	$5 \times 10^{-6}$
Espectrofotometria	$5 \times 10^{-6}$
Espectroscopia de Absorção Atômica	$5 \times 10^{-7}$
Espectroscopia de Fluorescência Atômica	$5 \times 10^{-8}$
Polarografia de Pulso Diferencial e Onda Quadrada	$5 \times 10^{-8}$
Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente acoplado	$10^{-9}$
Voltametria de Redissolução	$10^{-9}$

## 2.2. Compostos Orgânicos, Surfactantes e Ânions

Os principais contaminantes presentes no efluente petroquímico são compostos orgânicos produzidos ao longo da cadeia produtiva como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, fenol e 1,2 dicloroetano. Estas substâncias são tóxicas e podem causar sérios problemas por apresentarem um potencial de poluição elevado, representando um risco ao meio ambiente e ao ser humano. A

exposição a esses compostos, dependendo da concentração e duração, pode causar desde anemia, fadiga, irritação na pele, olhos e vias respiratórias, confusão mental, convulsões até danos no sistema nervoso central, estado de coma e à morte. O benzeno é considerado o mais tóxico dentre os compostos citados por ser potencialmente carcinogênico [BRASKEM, 2013 b; EPA, 2014; HELENO *et al.*, 2010].

Outro contaminante orgânico relevante que pode estar presente nos efluentes petroquímicos são os surfactantes ou tensoativos. Estes compostos são constituídos por grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, apresentando a característica de reduzir a tensão superficial e interfacial, devido a tendência de se distribuírem na interface de fases com diferentes graus de polaridade. Tal característica os torna apropriados para uma série de aplicações industriais relacionadas à: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, solubilização e dispersão de fases. Por outro lado, o acúmulo de surfactante nos ambientes aquáticos podem gerar impactos, como a diminuição de elementos necessários para a vida aquática, tais como o oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial água/ar e a redução da permeabilidade da luz, pois mantém as partículas presentes em suspensão, além de contribuir para a eutrofização [HEINIG & VOGT, 1999; IKEHATA & EL-DIN, 2004; NITSCHKE & PASTORE, 2002; PENTEADO *et al.*, 2006].

Alguns ânions também representam um grupo importante de contaminantes presentes nos efluentes como cloretos, fluoretos, fosfatos, sulfatos e sulfetos. Os problemas causados por estes ânions são diversos quando acima dos limites especificados na legislação, gerando impactos no meio ambiente e na saúde humana. Os sulfatos podem provocar desde efeito laxativo até mesmo a morte nos humanos, bem como incrustações em caldeiras e trocadores de calor, corrosão em dutos quando reduzido a sulfeto gerando ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), gás tóxico. Os cloretos também podem provocar corrosão em dutos e tubulações, além de alterações na pressão osmótica nas células de microrganismos. Os fluoretos são

nocivos aos seres humanos por substituir o cálcio, causando fragilidade nos ossos [EPA, 2014].

### **2.2.1. Determinação de Compostos Orgânicos, Surfactantes e Ânions**

Os compostos orgânicos presentes em efluentes petroquímicos podem ser analisados por cromatografia. Para tanto, há necessidade de separar os compostos de interesse da matriz do efluente e posteriormente, analisa-los por cromatografia a gás (CG) e detecção por espectrometria de massas (EM) ou ionização em chama (DIC) para se alcançar as baixas concentrações exigidas na análise. Os métodos analíticos mais sensíveis utilizam processos de pré-concentração. Dessa forma, algumas técnicas de extração vêm sendo empregadas para melhorar o limite de detecção, destacando-se o *headspace* e a microextração em fase sólida com imersão da fibra diretamente na amostra ou extraindo os analitos na fase *headspace* [HELENO *et al.*, 2010].

Os surfactantes podem ser determinados em amostras ambientais através de métodos específicos envolvendo cromatografia e eletroforese capilar, e também, métodos não específicos, como os colorimétricos e eletroquímicos. Seja qual for a metodologia analítica, as características dos surfactantes - estar presente em concentrações muito baixas, poder ser degradado ou interagir com outras substâncias presentes na amostra - aliadas ao fato do efluente possuir uma matriz com alto grau de complexidade resulta em grande dificuldade de determinação dos mesmos. Desta forma, as etapas de extração e pré-concentração proporcionam a compatibilização da amostra com a técnica analítica desejada, sendo o analito concentrado até níveis apropriados para a quantificação. O corante catiônico azul de metileno (MBA) é o principal reagente colorimétrico utilizado em métodos não específicos de determinação de surfactantes aniônicos, inclusive o LAS [ESTADOS UNIDOS, 1999; PENTEADO, 2006].

Diversos segmentos da indústria (química, alimentícia e farmacêutica) necessitam da determinação analítica de ânions na caracterização de amostras do processo produtivo, além de amostras biológicas e ambientais. Existe uma grande variedade de métodos analíticos para determinação de ânions, como volumétricos, gravimétricos, espectrofotométricos e eletroanalíticos. Entretanto, a determinação simultânea ainda exige o emprego de métodos cromatográficos. Dentre eles, a cromatografia iônica (CI) com detecção condutométrica é empregada principalmente para ânions inorgânicos e alguns orgânicos de cadeia curta, enquanto a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é utilizada para os ânions derivados de ácidos orgânicos de cadeias mais longas [COLOMBARA *et al.*, 1997].

### **3. Planejamento Experimental**

O termo *quimiometria* descreve o emprego de técnicas estatísticas, matemáticas e gráficas para resolver problemas químicos. A quimiometria surgiu há mais de 30 anos e, desde então, tem sido utilizada com o objetivo de otimizar métodos analíticos através da aplicação de ferramentas matemáticas e estatísticas durante as etapas de planejamento, obtenção e interpretação de informações químicas relevantes [NETO *et al.*, 1996 e 2010].

Na otimização de métodos analíticos há a necessidade de se avaliar a influência da modificação das condições experimentais nos resultados desejados. Para tanto, a grande maioria dos estudos utiliza experimentos que variam tais condições de forma univariada, alterando um fator de cada vez, enquanto os demais permanecem constantes. Entretanto, esta estratégia apresenta como desvantagem a quantidade de tempo e recursos despendidos, pois requer um número elevado de experimentos, além da falta de informação a respeito das interações entre as variáveis que afetam a resposta analítica. Uma forma de

aumentar a eficiência nesta etapa é a utilização de técnicas de otimização multivariadas, nas quais todas as variáveis são avaliadas simultaneamente permitindo a observação dos efeitos de interação entre as mesmas com uma menor quantidade de experimentos [NETO *et al.*, 1996 e 2010].

Uma das opções de otimização multivariada que vem sendo bastante empregada no estudo dos efeitos de uma ou mais variáveis sobre a resposta analítica desejada é o planejamento fatorial. As variáveis que exercem maior influência no desempenho de um dado processo analítico podem ser identificadas através de uma análise exploratória do sistema utilizando o planejamento fatorial. Essa estratégia permite, também, uma avaliação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo informações do comportamento de cada variável diante das combinações das demais [NETO *et al.*, 1996 e 2010].

No planejamento fatorial cada variável é denominada de fator e cada fator pode variar em dois ou mais valores, o que se denomina níveis. Geralmente, os planejamentos são realizados em dois níveis porque a depender da quantidade de fatores, o número de experimentos é grande e o planejamento torna-se inviável. A quantidade de experimentos é calculada pela expressão  $n^k$ , onde  $n$  é o número de níveis a serem estudados e  $k$  o número de fatores [NETO *et al.*, 1996 e 2010].

Um planejamento fatorial em dois níveis é usado para estimar os efeitos principais e os efeitos das interações das variáveis em estudo sobre uma resposta analítica. Os níveis, superior e inferior, costumam ser representados pelos sinais de (+) e (-) ou então por (+1) e (-1), respectivamente. Pontos centrais, nos quais todas as variáveis assumem valores médios, devem ser incluídos para evitar o risco de perda da relação não linear no meio do planejamento e para determinação do intervalo de confiança pelas repetições submetidas. Este planejamento fatorial foi proposto em 1978 por G. E. Box e é utilizado na otimização de processos experimentais para indicar se as variáveis envolvidas, bem como se as interações entre elas afetam ou não a resposta desejada. A avaliação é feita através de análise

de variância (ANOVA) que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. O valor de p (probabilidade estatística) indica quando o efeito é estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ). Os efeitos principais e as interações das variáveis podem ser também avaliados analisando o diagrama de Pareto, que é um gráfico de barras horizontais, que corresponde aos valores absolutos dos efeitos estimados, cortado por uma linha vertical correspondente a um intervalo de confiança de 95%. Um efeito que excede esta linha de referência deve ser considerado como um efeito significativo sobre a resposta analítica [NETO *et al.*, 1996 e 2010].

A condição ótima do planejamento pode ser definida através da função de desejabilidade. Este método foi proposto por G. C. Derringer e R. Suich (1980) e considera o intervalo para a função entre [0,1], sendo zero um valor inaceitável e um o valor mais desejável. Este método é muito útil para estudos analíticos que contenham mais de uma resposta. A função de desejabilidade será dada pelas Equações 1, 2 e 3. Considera-se A como o valor de referência, situado em algum ponto dentro de uma faixa de aceitação, cujos limites inferior e superior são representados por LI e LS, respectivamente [NETO *et al.*, 1996 e 2010].

$$d = \frac{(y - LI)^s}{(A - LI)^s}, \text{ se } LI \leq y \leq LS \quad 1$$

$$d = \frac{(y - LS)^t}{(A - LS)^t}, \text{ se } T \leq y \leq LS \quad 2$$

$$d = 0, \text{ se } y \text{ não pertencer ao intervalo } [LI, LS] \quad 3$$

em que d é a desejabilidade individual de uma dada resposta e y é o valor predito para a resposta. A taxa de variação da função desejabilidade é definida pelos expoentes s e t. Uma desejabilidade igual a 1 será obtida se a resposta coincidir exatamente com o valor de referência e tornar os numeradores das frações iguais

aos respectivos denominadores [NETO *et al.*, 2010].

A função de desejabilidade global,  $D$ , é calculada através da combinação das desejabilidades especificadas para cada resposta (Equação 4), utilizando a média geométrica das  $m$  desejabilidades individuais. Dessa forma, a otimização simultânea das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global, e o objetivo passa a ser definir os níveis dos fatores que maximizam o valor de  $D$ . Devido a utilização da média geométrica nesta função, sempre que uma das respostas tiver um valor inaceitável, a desejabilidade global será anulada, mesmo que os valores das outras respostas sejam satisfatórios. Esta característica apresenta-se com uma vantagem desta função [NETO *et al.*, 2010].

$$D^m = d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \dots d_n \quad 4$$

Em um gráfico de desejabilidade pode-se observar como as respostas são impactadas com a variação de um fator, mantendo os níveis dos demais fixos. Além disso, nas curvas apresentadas na última linha destes gráficos pode-se observar a influência dos fatores na desejabilidade global e as linhas tracejadas verticais sinalizam as condições de máxima desejabilidade [NETO *et al.*, 2010].

#### **4. Métodos de Preparo de Amostras**

Uma etapa importante da análise química é o tratamento apropriado da amostra, onde serão determinados os analitos, de acordo com as exigências da técnica analítica a ser utilizada, podendo ser esta a principal e mais complexa etapa da análise. A determinação de metais em efluentes por voltametria requer amostras homogêneas e com mínimo teor de matéria orgânica. Compostos orgânicos interagem com íons metálicos de diversas formas. Ligantes orgânicos podem formar complexos com o metal alterando o potencial redox do mesmo no

eletrodo durante o processo da análise eletroquímica ou modificar o potencial de redução/oxidação eletroquímico do analito. Alguns desses complexos são lábeis, ou seja, o íon metálico pode rapidamente ser substituído por íons hidrogênio e assim o complexo será decomposto quando acidificado, enquanto outros complexos são resistentes a tal ação do ácido. Além disso, pode ocorrer uma competição entre a matéria orgânica e a espécie de interesse pela superfície do eletrodo de trabalho, interferindo na sensibilidade da análise e resultando no aparecimento de sinais não desejados. A corrente residual também pode aumentar devido a redução ou oxidação eletroquímica da matéria orgânica, impedindo a execução da análise. Desta forma, a eliminação eficaz da matéria orgânica durante a etapa de pré-tratamento da amostra é essencial nas análises voltamétricas [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003; DE CARVALHO *et al.*, 2008; GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996].

Um procedimento ideal para tratamento de amostras deve utilizar pequenos volumes de reagentes, ser simples, rápido e produzir resultados precisos e exatos. Dentre os métodos de decomposição da matéria orgânica podem-se citar os dois tipos mais utilizados: decomposição por combustão e decomposição por via úmida. Entre os métodos de decomposição por combustão encontram-se o método do tubo de combustão, via seca em fornos tipo mufla, frasco de combustão de *Schoniger*, bomba de combustão, micro-ondas em sistema fechado e o sistema de combustão de Wickbold. Os métodos de decomposição de materiais orgânicos por via úmida implicam em aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes e/ou mistura de um oxidante como peróxido de hidrogênio [KRUG, 2010].

O método de decomposição de matéria orgânica mais utilizado é o digestão por via úmida. Entretanto, o volume elevado de reagentes necessário, como ácidos e/ou peróxido de hidrogênio, pode causar contaminação da amostra, além de requerer um longo tempo de mineralização. Assim, a mineralização

empregando irradiação ultravioleta (UV) é uma alternativa à mineralização ácida, pois, além de ser eficiente, utiliza pequenas quantidades de ácidos e peróxido de hidrogênio, minimizando possíveis fontes de contaminação da amostra. Por isso, este método é largamente empregado para decomposição da matéria orgânica em análises voltamétricas [GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996; SIRIANGKHAWUT *et al.*, 2011].

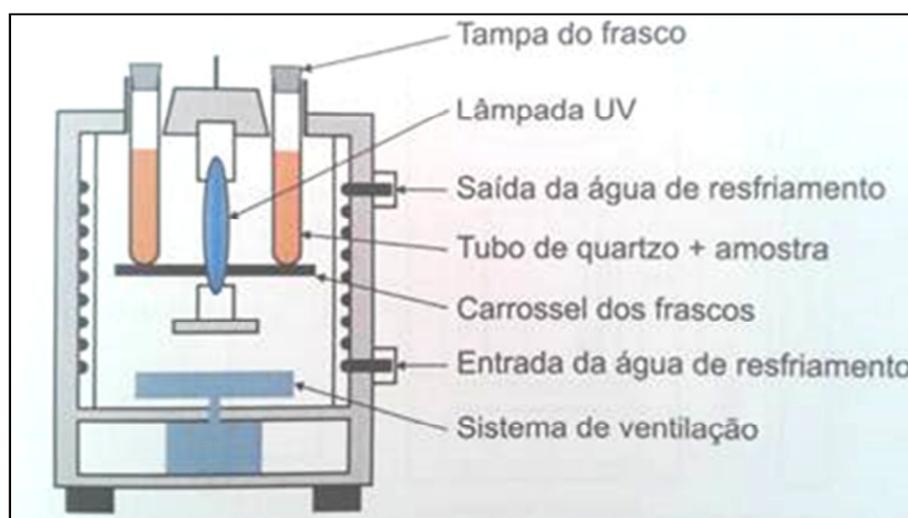
A radiação ultravioleta engloba a região do espectro cujo comprimento de onda varia de 400 a 100 nm. Dentre as fontes de radiação UV, as lâmpadas de deutério favorecem uma maior estabilidade, enquanto que as lâmpadas de xenônio oferecem maior faixa de emissão, englobando também o visível e o infravermelho. As lâmpadas de mercúrio oferecem relativamente menor custo e são amplamente utilizadas na indústria, sendo a fonte mais comum [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003; GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996; SKOOG *et al.*, 2002].

O melhor aproveitamento da radiação emitida pela lâmpada, assim como o controle da temperatura são fatores imprescindíveis para o funcionamento de um foto-reator. Uma vez que a lâmpada de mercúrio dissipa uma grande quantidade de calor, o que pode acelerar o processo de digestão de amostras, também pode favorecer a ebulição não desejada. É devido a este fato que se faz necessário um sistema de resfriamento e o controle da temperatura durante o processo. Uma maneira eficiente de controlar a temperatura é circular água de resfriamento em torno dos tubos contendo as amostras, facilitando a troca de calor e, conseqüentemente, a diminuição da temperatura da amostra. Vale lembrar que o sistema de resfriamento não deve ser exagerado, uma vez que pode provocar a desaceleração da reação, assim como interferir na largura da banda, prejudicando a emissão da lâmpada [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003].

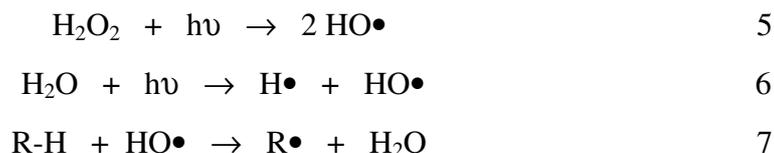
Na Figura 3 é ilustrado o sistema completo de um foto-reator fornecido pelo fabricante Metrohm. Sistemas de digestão através reações fotoquímicas são

eficientes, possuem baixo custo e são facilmente montados. Além de usar pequenos volumes de ácidos e oxidantes, o que minimiza o risco de contaminação da amostra estudada, o processo fotoquímico de decomposição ocorre à baixas temperaturas, o que reduz a perda de compostos voláteis. Outra vantagem é o fato de as reações radicalares ocorrerem em um tempo menor do que as reações térmicas convencionais. A eficiência da irradiação UV pode ser melhorada com a adição de alguns reagentes oxidantes como  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003; SIRIANGKHAWUT *et al.*, 2011].

**Figura 3** - Digestor modelo 705 UV, Metrohm, Herisau, Suíça [adaptada de KRUG, 2010].



As reações fotoquímicas são geralmente do tipo radicalar, baseando-se na formação do radical hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ). Este radical se caracteriza como um agente oxidante altamente reativo, podendo provocar a completa mineralização dos compostos orgânicos presentes em uma determinada amostra. As Equações 5 e 6 explicitam a reação de formação de radicais hidroxila através da fotólise do peróxido de hidrogênio e da água por radiação UV, respectivamente. A Equação 7 evidencia a reação de degradação da matéria orgânica por estes radicais [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003; DE CARVALHO *et al.*, 2008].



## 5. Fundamentos da Técnica de Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica que estuda propriedades qualitativas e quantitativas de uma espécie química durante sua eletrólise através da relação entre a corrente e o potencial (Equação 8) [BARD & FAULKNER, 2001; HENZE, G. 2003; SETTLE, 1997; WANG, 2001]:



sendo O a forma oxidada do analito e R a forma reduzida. Tal reação ocorrerá na região de potencial que tornará a transferência do elétron termodinamicamente ou cineticamente favorável. A intensidade da corrente obtida pela transferência de elétrons durante o processo de oxirredução pode ser relacionada com a concentração do analito presente na interface eletrodo/solução e, conseqüentemente, na célula eletroquímica. A relação entre a concentração da espécie eletroativa em solução e a corrente de difusão – que é uma corrente do tipo faradaica, ou seja, uma corrente produzida por uma reação de oxi-redução – é dada pela equação de Ilkovic:

$$i_d = 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad 9$$

em que  $i_d$  é a corrente de difusão ( $\mu\text{A}$ ),  $n$  é a quantidade de matéria de elétrons por mol de substância,  $D$  é o coeficiente de difusão efetivo,  $m$  é a velocidade da vazão

de mercúrio através do capilar de vidro ( $\text{mg s}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de gota (s) e  $C$  é a concentração em  $\text{mmol L}^{-1}$  [BARD & FAULKNER, 2001; HENZE, G. 2003; SETTLE, 1997; WANG, 2001]. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma.

Normalmente, no ensaio utiliza-se uma célula contendo o eletrólito suporte e o analito na qual serão imersos três eletrodos: 1) um eletrodo de trabalho no qual ocorre a eletrólise que está sendo investigada; 2) um eletrodo de referência que mede o potencial do eletrodo de trabalho e 3) um eletrodo auxiliar que, juntamente com o eletrodo de trabalho, permite a passagem de corrente de eletrólise. O potencial do eletrodo de trabalho permanece estável sob as condições de medida. A corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, o qual é fabricado com uma substância inerte tal como platina ou grafite [BARD & FAULKNER, 2001; HENZE, G. 2003; SETTLE, 1997; WANG, 2001].

O desempenho do procedimento voltamétrico é extremamente influenciado pelo material do eletrodo de trabalho. Existem diversos tipos de eletrodo de trabalho, variando-se desde o material empregado na construção como mercúrio, carbono, ouro, platina, entre outros, até sua morfologia e dimensão [eletrodo de mercúrio (DME, HMDE, SMDE), eletrodos sólidos (RDE, carbono, eletrodos metálicos), eletrodos modificados, microeletrodos, entre outros].

O eletrodo de mercúrio é um dos eletrodos mais utilizados nas diversas aplicações da voltametria. Este apresenta como vantagem o fato da renovação da superfície de reação o que minimiza problemas que possam ser causados por contaminação de uma análise anterior. Além disso, o eletrodo de mercúrio possui uma janela de potencial catódico ampla (comparado com eletrodo de material sólido). Nesta região de potencial ocorrem as reações redox da maioria dos íons metálicos e de grande parte das espécies orgânicas, o que justifica o seu amplo emprego como eletrodo de trabalho nas últimas décadas. A desvantagem deste

eletrodo é a toxidez e a limitada faixa anódica devido à oxidação do mercúrio [BARD & FAULKNER, 2001; HENZE, G. 2003; SCHOLZ, 2002; SETTLE, 1997; WANG, 2001].

Historicamente, a parte da eletroquímica conhecida como voltametria foi desenvolvida a partir da descoberta da polarografia em 1922 pelo químico tcheco Jaroslav Heyrovsky, o qual recebeu em 1959 o Prêmio Nobel de Química por este invento. O termo polarografia ficou conhecido como a voltametria com eletrodo gotejante de mercúrio [BARD & FAULKNER, 2001; BAREK, 2009; BAREK & ZIMA, 2002; SETTLE, 1997].

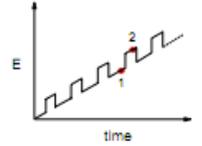
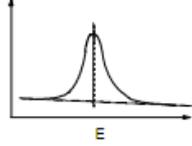
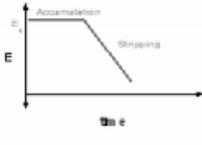
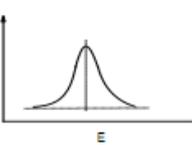
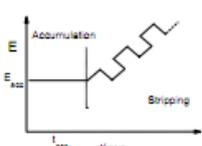
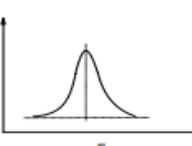
A escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o analito e a concentração do mesmo, além do tipo e a qualidade da informação qualitativa e/ou quantitativa a ser obtida em relação ao analito ou processo eletroquímico. As técnicas voltamétricas mais utilizadas são: voltametria de pulso normal (NPV), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de pulso reverso (RPV), voltametria de onda quadrada (SWV), voltametria de corrente alternada (AC), voltametria cíclica (CV), voltametria de redissolução catódica (CSV), voltametria de redissolução anódica (ASV) e voltametria adsortiva de redissolução (AdSV) [BARD & FAULKNER, 2001; SEATTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

As vantagens analíticas dos métodos voltamétricos incluem excelente sensibilidade e extensa faixa linear de concentração para espécies inorgânicas e orgânicas ( $10^{-12}$  a  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>), grande variedade de solventes e eletrólitos, ampla faixa de temperatura, tempo de análise curto (segundos), determinações simultâneas de alguns analitos, alto potencial de automatização, capacidade de determinar parâmetros cinéticos, termodinâmicos, mecanismos de reação e estudos de especiação [SETTLE, 1997; WANG, 2001].

## 5.1. Tipos de Voltametria

Uma variedade de técnicas voltamétricas foi desenvolvida, na qual um potencial é aplicado na célula eletroquímica e a corrente resultante é medida. A seletividade de redução ou oxidação do eletrodo é controlada pelo potencial aplicado. Em experimentos voltamétricos, o potencial pode ser variado de diversos modos. Na Figura 4 são esquematizados os sinais de perturbação de potenciais com o tempo, comumente utilizados [BAREK *et al.*, 2001].

**Figura 4** - Representação da programação do potencial aplicado e a resposta de corrente obtida para as diferentes técnicas voltamétricas [adaptada de BAREK *et al.*, 2001].

TÉCNICA	PROGRAMAÇÃO DO POTENCIAL APLICADO	RESPOSTA DE CORRENTE
Voltametria Linear (LV)		
Polarografia de Pulso Diferencial (DPP)		
Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)		
Voltametria Catódica Adsorviva (CSV)		

A sensibilidade da voltametria está diretamente relacionada à razão entre a corrente faradaica (corrente originada pela oxidação ou redução da espécie de interesse) e a corrente capacitiva, que é uma das principais componentes da corrente de fundo que surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica [BARD & FAULKNER, 2001; HENZE, 2003; SEATTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

Verificou-se que a corrente capacitiva decai mais rapidamente que a corrente faradaica em função do tempo. Desta forma, realizando a medida da corrente nos últimos milissegundos da duração da gota, a corrente faradaica será discriminada da capacitiva. Esta forma de medir a corrente constitui a polarografia DC (*Direct Current*) de corrente amostrada. Entretanto, este processo não proporciona aumento de sensibilidade significativo, pois consegue trabalhar com confiabilidade em concentrações não tão baixas, da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e somente melhora um pouco a resolução do voltamograma [HENZE, 2003; LISK, 1974].

Por outro lado, foram desenvolvidos métodos que minimizaram efetivamente a corrente capacitiva, permitindo alcançar limites de detecção muito inferiores. A polarografia de pulso diferencial (DPP) e sua variante voltamétrica no eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), a voltametria de pulso diferencial (DPV) abriram novas possibilidades na análise de traços. Estes métodos podem ser combinados com a análise de redissolução, em que a acumulação prévia do analito na superfície do eletrodo leva ao aumento da sensibilidade de cerca de três ordens de grandeza (VYSKOCIL & BAREK, 2009; OSTAPCZUK *et al.*, 1986).

### **5.1.1. Voltametria de Corrente Alternada (AC)**

A voltametria de corrente alternada (AC) pode ser utilizada para obter informações sobre a concentração dos compostos ativos através da medição da corrente capacitiva *versus* o potencial. Na AC, a adsorção ou dessorção de um composto ativo na superfície do eletrodo resulta em dois tipos diferentes de sinais. Primeiro, no intervalo de potencial, onde a molécula é adsorvida na superfície do eletrodo, uma depressão da corrente capacitiva é observada e torna-se maior com o aumento das concentrações até a saturação da superfície do eletrodo. O segundo fenômeno é a ocorrência de picos de ambos os lados do potencial de adsorção máximo, que definem os limites de potenciais positivos e negativos da adsorção [DE CARVALHO *et al*, 2008; SANDER & HENZE, 1997].

### **5.1.2. Métodos Voltamétricos de Pulso**

Para aumentar a velocidade e a sensibilidade dos métodos voltamétricos, muitas formas de modulação do potencial têm sido avaliadas durante os anos. Três das técnicas de pulso mais utilizadas são a voltametria de pulso normal, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada [SETTLE, 1997].

#### **5.1.2.1. Voltametria de Pulso Normal (NPV)**

Esta técnica utiliza uma série de pulsos de potencial com crescente amplitude. A medida da corrente é realizada próximo ao final de cada pulso, permitindo o decaimento da corrente capacitiva. Com esta técnica pode-se alcançar limite de detecção igual a  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> [SETTLE, 1997; WANG, 2001].

### 5.1.2.2. Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)

Esta técnica difere da NPV por utilizar pulsos de potencial de mesmo valor. A programação de potencial é realizada aplicando-se pulsos superpostos em uma rampa linearmente crescente. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms. O primeiro intervalo é imediatamente antes da aplicação do pulso e o segundo próximo ao final do tempo de vida da gota. O valor final da corrente é a diferença entre os dois valores medidos. Este processo reduz os efeitos da corrente capacitiva, aumentando a sensibilidade e a resolução da técnica de forma mais significativa do que na NPV. Desta forma, podem-se obter limites de detecção da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> [SETTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

### 5.1.2.3. Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

A voltametria de onda quadrada é uma técnica voltamétrica em que a sobreposição de pulsos de potencial resulta na forma do pico de corrente. As medidas de corrente são realizadas no fim dos pulsos diretos e reversos, sendo o sinal expresso como a intensidade da corrente resultante, após derivação, resultando em excelente sensibilidade e minimização da corrente capacitiva. A SWV é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis, podendo alcançar limites de detecção da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> [DE SOUZA *et al.*, 2004; SKOOG *et al.*, 2002].

### 5.1.3. Técnicas de Pré-concentração e Redissolução

As técnicas voltamétricas de pré-concentração conduzem aos menores limites de detecção dentre todas as técnicas eletroanalíticas comumente utilizadas, podendo alcançar, em casos específicos, concentrações da ordem de  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>.

A preparação da amostra é mínima e a sensibilidade e seletividade são excelentes. As três variações mais usualmente utilizadas são a Voltametria de Redissolução Anódica (ASV), a Voltametria de Redissolução Catódica (CSV) e a Voltametria Adsorviva de Redissolução (AdSV). As três técnicas de redissolução possuem duas etapas em comum. Primeiro, o analito é concentrado no eletrodo de trabalho. É esta etapa de pré-concentração que resulta na excelente sensibilidade das três técnicas. Durante a segunda etapa, o analito pré-concentrado é redissolvido do eletrodo pela aplicação de uma varredura de potencial [BARD & FAULKNER, 2001; SEATTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

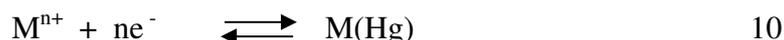
#### **5.1.3.1. Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)**

A voltametria de redissolução anódica é muito empregada na determinação de metais, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de trabalho através da eletrólise de seus íons. A etapa de pré-concentração consiste na deposição realizada eletroliticamente na superfície do eletrodo, aplicando-se um potencial de deposição ( $E_d$ ) pré-estabelecido, por um tempo determinado e com agitação da solução. Este tempo de deposição é escolhido de acordo com a espécie eletroativa a ser determinada e sua concentração, sendo utilizado geralmente de 30 a 300 s [HENZE, 2003; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

Eletrodos de gota pendente ou filme de mercúrio podem ser utilizados na ASV, assim como eletrodos sólidos ou quimicamente modificados. Dentre os eletrodos, o de mercúrio destaca-se como mais vantajoso para a determinação de metais devido a característica de formar amálgama com estes analitos, o que resulta em sinais mais reprodutíveis quando comparados com os depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos sólidos [HENZE, 2003; WANG, 2001].

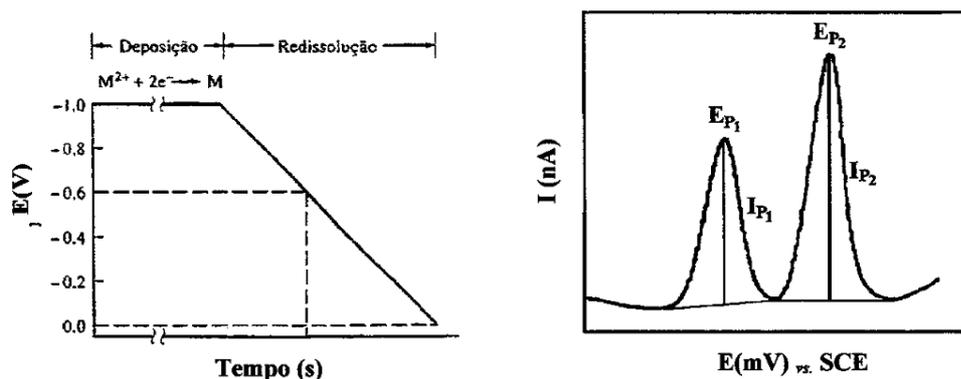
Na etapa de deposição, ocorre a redução da espécie eletroativa, em

particular o íon metálico ( $M^{n+}$ ), formando amálgama  $M(Hg)$  para um eletrodo de mercúrio (Equação 10) ou, para eletrodos sólidos, depositando-se na superfície do eletrodo formando um filme metálico ( $M$ ) (Equação 11). Após a deposição do metal, a agitação é cessada e a célula mantida em repouso por alguns segundos promovendo o equilíbrio entre o metal depositado e a superfície do eletrodo [HENZE, 2003; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].



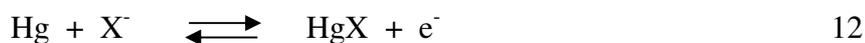
Na etapa de redissolução, faz-se a varredura de potencial no sentido anódico, e assim os metais depositados são oxidados em seus respectivos potenciais de pico ( $E_{P1}$  e  $E_{P2}$ ). Na Figura 5, observa-se um esquema ilustrando a etapa de deposição e redissolução e um voltamograma típico para determinação simultânea de dois metais [HENZE, 2003; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

**Figura 5** - (A) Forma de aplicação do potencial durante a etapa de deposição e redissolução empregando DPASV para quantificação de dois metais. (B) Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por DPASV, no qual  $I_{P1}$  e  $I_{P2}$  são as correntes resultantes [WANG, 2001].



### 5.1.3.2. Voltametria de Redissolução Catódica (CSV)

A voltametria de redissolução catódica é utilizada para a determinação de espécies iônicas que formam sais pouco solúveis com o mercúrio do eletrodo de trabalho. Na etapa de deposição, ocorre a oxidação da espécie eletroativa e na etapa de redissolução, faz-se a varredura de potencial no sentido catódico. No eletrodo de mercúrio as etapas de deposição e redissolução para um ânion ( $X^-$ ) podem ser descritas pela Equação 12 [HENZE, 2003; SETTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].



### 5.1.3.3. Voltametria Adsorptiva de Redissolução (AdSV)

A voltametria adsorptiva de redissolução é similar a ASV e a CSV. A diferença primária é que enquanto na ASV e CSV os compostos são acumulados por eletrólise na superfície do eletrodo, na AdSV o analito (A), na presença de um complexante seletivo (L), é adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho por intermédio de um processo que pode ser eletrolítico ou não eletrolítico [HENZE, 2003; SETTLE, 1997; SKOOG, 2002 *et al.*; WANG, 2001].

A etapa de redissolução é semelhante a ASV e CSV, em que se aplica uma varredura de potencial na direção catódica ou anódica, dependendo das propriedades redox da espécie acumulada [HENZE, 2003; SETTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

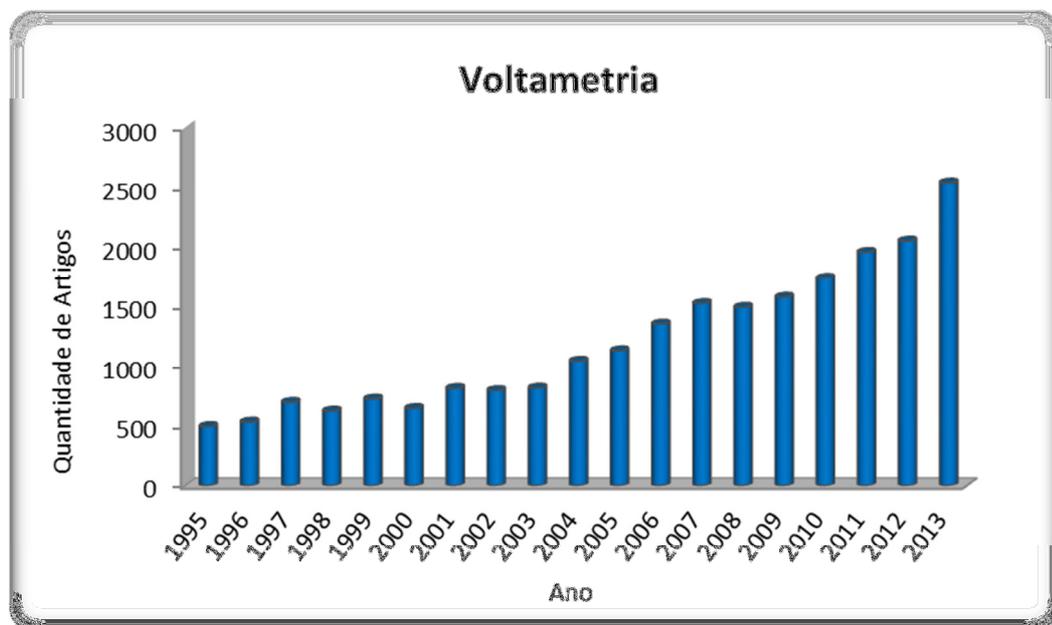
A principal vantagem da AdSV é a alta sensibilidade, sendo especialmente adequada para a determinação dos metais que não são eletroativos no eletrodo de mercúrio como Pd, Ti, Co, Ni, Pt, Sb, Fe, Cr, V, U, Mo e Mn. O limite de detecção pode atingir valores duas ordens de magnitude menores de que aqueles

obtidos por ASV [SETTLE, 1997; SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001].

## 6. Aplicações Gerais da Voltametria

Pesquisando na literatura é possível verificar um intenso crescimento na utilização da voltametria, como mostrado na Figura 6. A técnica voltamétrica tem sido aplicada para os mais diversos compostos e em diferentes condições [de SOUZA *et al.*, 2004]. O fato de aproximadamente 300 novos métodos polarográficos serem publicados em média por ano confirma que em muitos casos a voltametria pode apresentar-se como uma alternativa viável quando comparada com outros métodos instrumentais consagrados [BAREK, 2009].

**Figura 6** - Quantidade de artigos publicados com estudo de metais em diversas matrizes utilizando voltametria (Fonte: <http://www.sciencedirect.com> em 18 de fevereiro de 2014. Palavra-chave: voltammetry (título, resumo, palavra-chave).



Este avanço pode ser atribuído, dentre outros fatores, ao desenvolvimento de métodos mais sensíveis resultando em análises a níveis de ultra-traços em diversos tipos de matriz. Desta forma, a utilização das técnicas voltamétricas na análise de compostos do segmento farmacológico, alimentício e biológico foi intensificada, possibilitando a aplicação principalmente em fluidos biológicos, no controle de qualidade de produtos alimentícios e farmacêuticos [DE SOUZA *et al.*, 2004].

A voltametria se apresenta ainda como uma técnica extremamente vantajosa para a análise de metais, possibilitando desde a determinação de respostas eletroquímicas diretas e estudos da formação de complexos com outras substâncias de interesse até o monitoramento da concentração de contaminantes em resíduos industriais. Além disso, a voltametria tem sido empregada no estudo de mecanismos de formação de complexos metálicos possibilitando a avaliação da estequiometria da reação, da influência de processos de adsorção-dessorção de ligantes e dos efeitos de alterações na concentração de ligantes. Outra aplicação é a caracterização de eletrodos modificados quimicamente com diferentes complexos, a qual tem sido frequentemente realizada utilizando-se a voltametria [DE SOUZA *et al.*, 2004].

Por ser uma técnica extremamente versátil, a voltametria tem sido empregada nas mais diversas aplicações analíticas. Sua atuação pode ir desde uma aplicação consolidada, como a determinação de metais em amostras de água até, aplicações arrojadas como a criação da língua eletrônica, que utiliza a combinação entre a aquisição de dados através da técnica voltamétrica e o tratamento quimiométrico destes dados para a realização do controle de qualidade de alguns processos [IVARSSON *et al.*, 2005]. A seguir são citadas algumas das principais aplicações das técnicas voltamétricas [SETTLE, 1997]:

- Determinação quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos em matrizes aquosas e não aquosas em níveis de subtraço;

- Medida de taxas e constantes cinéticas;
- Determinação de processos de adsorção em superfícies;
- Estudo de mecanismos de reação e de transferência de elétrons;
- Determinação de propriedades termodinâmicas.

Na Tabela 5 é apresentado um resumo de alguns trabalhos publicados utilizando a voltametria na análise de vários analitos em matrizes diversas e os limites de detecção alcançados. Estes exemplos foram selecionados com o objetivo de observar a versatilidade da voltametria no que se refere a possibilidade de determinação de uma grande variedade de analitos, bem como na diversidade das matrizes estudadas. Os artigos apresentam a determinação tanto de analitos orgânicos, como proteínas e vitaminas, quanto de analitos inorgânicos, como metais, em matrizes com níveis de complexidade distintos entre si. Constata-se, portanto, que a voltametria pode ser empregada na análise de matrizes simples, como água mineral, e também de matrizes complexas como leite, solo, vinho e fluidos biológicos.

Outra vantagem da voltametria, ratificada nos trabalhos apresentados na Tabela 5, é o baixo limite de detecção encontrado, mesmo quando a complexidade da matriz é elevada. Foram obtidos, por exemplo, limites de detecção da ordem de  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> para determinação de proteína em milho transgênico e  $10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup> para determinação de Ni em leite.

Muitas outras aplicações têm sido reportadas, incluindo estudos de especiação de metais (estado de oxidação e interações entre metal-ligante) em águas naturais, monitoramento *on-line* de processos industriais e pesquisa oceanográfica *in-situ*.

**Tabela 5** - Exemplos de aplicações da voltametria na determinação de compostos nas diversas matrizes e seus limites de detecção.

<b>Analito</b>	<b>Matriz</b>	<b>LD</b>	<b>Técnica</b>	<b>Referência</b>
Al	Plantas	$8.54 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	AdCSV	SANTOS <i>et al.</i> , 2014
Arbutina	Cosméticos clareadores	$1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	SHIH & ZEN, 2000
As(III)/As(V)	Água	$0,03 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	ASV	PUNRAT <i>et al.</i> , 2013
Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Cr e Mo	Solo	0,03, 0,4, 0,04, 0,1, 0,15, 0,05, 0,2 e $3,2 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$	SWV	FARGHALY & GHANDOUR, 2005
Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>	Água Mineral	$7,0 \times 10^{-8}$ (Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ) e $2,0 \times 10^{-7} \text{ Cl}^{-} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	PARHAM & ZARGAR, 2002
Cr	Vinho	$4.68 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	DPAdSV	DOMINGUEZ <i>et al.</i> , 1999
Cu	Solo	$10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$	SWASV	NOR & MCNEAL <i>et al.</i> , 1993
Dimetoato	Azeite de Oliva	$19,0 \text{ ng g}^{-1}$	AdSSWV	DIAZ <i>et al.</i> , 2006
Drotaverina	Comprimidos e urina	$3,5 \text{ ng mL}^{-1}$	AdCSV	ZAYED & ISSA, 2009
Flavonóides	Chá, vinho e suco de tomate	$9,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	AdSV	VOLIKAKIS & EFSTATHIOU, 2005
Imidacloprida	Águas de Rio	$1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	GUIBERTEAU <i>et al.</i> , 2001
Ketorolac	Soro humano	$1,0 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	RADI <i>et al.</i> , 2001
Levofloxacina, gatifloxacina e lomefloxacina	Comida enlatada	$2,4, 3,2 \text{ e } 1,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	DPSV	ZHONG <i>et al.</i> , 2012
Naringin	Suco de uva	$32 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	CSV	REICHART & OBENDORF, 1998
Nifedipina	Sangue	$3,9 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	GHONEIM <i>et al.</i> , 2003
Paraquat	Óleo de oliva	$2.67 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	SWASV	EL HARMOUDI, <i>et al.</i> , 2013
Piridafention	Água de rio, solo e vinho	$0,17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	AdSV	SAMPEDRO <i>et al.</i> , 1998
Proteínas	Milho transgênico	$6,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	MASARIK <i>et al.</i> , 2003
Se	Meio aquoso	$8,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	SWV	SLADKOV <i>et al.</i> , 2003

**Tabela 6** - Exemplos de aplicações da voltametria na determinação de compostos nas diversas matrizes e seus limites de detecção.

(continua)

Analito	Matriz	LD	Técnica	Referência
Se e Pb	Leite	-----	DPASV/DPC SV	INAM & SOMER, 2000
Sildenafil	Comprimidos	$2,0 \times 10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>	SWV	BERZAS <i>et al.</i> , 2000
Trans-resveratrol	Vinho Tinto	4,2 ng mL <sup>-1</sup>	AdSSWV	AIRADO-RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2010
Vanilina	Pó comercial de pudim	0,024 µg mL <sup>-1</sup>	SWV	YARDIM <i>et al.</i> , 2013
Vitamina C	Suco de frutas	$0,38 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup>	SWV	ZEN <i>et al.</i> , 2002
Zn, Cd, Pb e Cu	Fluidos Biológicos	1,50; 0,10; 0,10 e 2,00 µg L <sup>-1</sup>	ASV	DE CARVALHO <i>et al.</i> , 2008
Al e Fe		1,40 e 1,90 µg L <sup>-1</sup>	AdCSV	

DPAdSV – Voltametria de Redissolução Adsorviva com Pulso Diferencial

SWASV – Voltametria de Redissolução Anódica com Onda Quadrada

SWV – Voltametria de Onda Quadrada

AdSV – Voltametria de Redissolução Adsorviva

DPASV – Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial

DPCSV – Voltametria de Redissolução Catódica com Pulso Diferencial

AdSSWV – Voltametria de Redissolução Adsorviva com Onda Quadrada

CSV – Voltametria de Redissolução Catódica

AdCSV – Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva

## 7. Aplicações da Voltametria na Determinação de Contaminantes em Efluentes Industriais

Os poluentes ambientais podem ser divididos em três grupos principais: compostos orgânicos, compostos inorgânicos e microorganismos. Pesticidas, solventes, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados, corantes e surfactantes são exemplos de poluentes orgânicos. Entre os poluentes inorgânicos, os metais estão entre os mais nocivos ao meio ambiente

[VYSKOCIL & BAREK, 2009].

A voltametria tem sido aplicada na determinação de elementos traço para o monitoramento ambiental. Recentemente, métodos com redução direta do analito, tais como DPV e SWV, têm sido utilizados em laboratório ou em campo para determinação de metais em águas naturais e em sedimentos marinhos. Entretanto, para a maior parte dos metais, os métodos de redução direta não são suficientemente sensíveis. Neste caso técnicas voltamétricas com pré-concentração são requeridas. A ASV e AdSV têm sido extensivamente empregadas para este fim. Apesar da grande quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas que podem ser analisadas por voltametria, a determinação de metais é ainda a principal aplicação em amostras ambientais [BUFFLE, 2005].

Embora os métodos voltamétricos possuam aplicabilidade comprovada na determinação de diversas espécies químicas em amostras ambientais, com confiabilidade, sensibilidade e baixo custo, os mesmos ainda não são frequentemente empregados para o monitoramento de poluentes ambientais na indústria. Este fato pode ser atribuído ao desenvolvimento tardio de técnicas voltamétricas com maior sensibilidade, o que permitiu à espectrometria um domínio amplo neste setor produtivo [DE SOUZA, 2003; POLÁK & JANÁČEK, 1989]. Vale ressaltar que este domínio analítico estabelecido pela espectrometria torna-se mais evidente na indústria petroquímica, a qual atualmente não possui nenhuma espécie química sendo determinada nos efluentes por voltametria.

Na Tabela 7 são apresentados alguns exemplos dos poucos trabalhos encontrados na literatura com a utilização da voltametria para análise de amostras ambientais relacionadas direta ou indiretamente a processos industriais. Conforme pode ser observado, dentre as técnicas voltamétricas empregadas para determinação de metais em efluentes industriais destaca-se a voltametria de redissolução. Pode-se observar que métodos sensíveis e seletivos têm sido desenvolvidos utilizando esta técnica para determinação de diversos metais em

amostras de efluentes industriais ou amostras ambientais de regiões contaminadas por dejetos industriais.

**Tabela 7** - Exemplos de determinação de elementos traço em algumas amostras ambientais relacionadas direta ou indiretamente a processos industriais por voltametria.

Analito	Matriz	LD	Técnica	Referência
Al (III)	Água poluída	$1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	AdSV	CAI & KHOO, 1993
As(III), Se(IV), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Mn(II)	Água do mar, sedimentos e algas (próximo a despejo industrial).	$10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	DPCSV DPASV	LOCATELLI & TORSI, 2001
Cd e Cu	Efluente industrial	$10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	SWASV	BANKS <i>et al.</i> , 2004
Cd e Pb	Efluente industrial e água	$1 \text{ e } 4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	CV	SENTHILKUMAR & SARASWATHI, 2009
Cd, Cu e Pb	Água de drenagem	----	DPASV	PRESTES <i>et al.</i> , 2006
Cianeto	Efluente Industrial	$8,3 \text{ nmol L}^{-1}$	SWV	NOROOZIFAR <i>et al.</i> , 2011
Co, Ni, Cu e Zn	Efluente de mineração	----	AdCSV	CHAKRABORTY & CHAKRABARTI, 2006
Cu, Cd e Zn	Água de rio poluído	----	ASV	ACHTERBERG <i>et al.</i> , 2003
Cu, Pb, Sn, Zn, Ni e Cr	Efluente de indústria de galvanoplastia	$0,6 - 0,1 - 1,5 - 0,6 -$ $0,05 - 0,05 \times 10^{-6}$ $\text{mol L}^{-1}$	ASV AdSV	FAVARON, 2004
Hg	Água e efluente industrial	$1 \text{ pmol L}^{-1}$	DPASV	KEMPEGOWDA & MALINGAPPA, 2013
Ni e Cr	Efluente de indústria de galvanoplastia	----	DPAdCSV	KIPTOO <i>et al.</i> , 2004
Sn (IV)	Água poluída	$1,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	AdSV	HEPPLER <i>et al.</i> , 1996
Zn	Água natural, efluente doméstico, ar, tecidos de ostras, lodo de esgoto e sedimento.	$10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	ASV	LAU & CHENG, 1998
Zn, Cd, Pb e Cu	Efluentes industriais	$55, 71, 64 \text{ e } 123$ $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	ASV	DESMOND <i>et al.</i> , 1998

AdSV – Voltametria de Redissolução Adsorviva

DPCSV – Voltametria de Redissolução Catódica com Pulso Diferencial

DPASV – Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial

SWASV – Voltametria de Redissolução Anódica com Onda Quadrada

CV – Voltametria Cíclica

AdCSV – Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva

ASV – Voltametria de Redissolução Anódica

HEPPELER *et al.* (1996) desenvolveram um método voltamétrico de redissolução adsortiva para determinar traços de estanho em amostras de água poluída utilizando o 2,5-dicloro-1,4-dihidroxi-3,6-benzoquinona (ácido cloranílico) para formação do complexo. CAI & KHOO (1993) determinaram traços de alumínio também por AdSV em água poluída utilizando como complexante a 8-hidroxiquinolina e obtiveram limite de detecção do método igual a  $1,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

Uma tendência observada ao longo dos últimos anos é a combinação entre duas ou mais técnicas voltamétricas, como a SWV com a AdSV (GHONEIM, 2010; KOKKINOS *et al.*, 2009), a SWV com a ASV (BANKS *et al.*, 2004; JANG *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2001), a DP com a SV (CAO *et al.*, 2008), a DP com a ASV (LI *et al.*, 2010; LOCATELLI & TORSI, 2001; PRESTES *et al.*, 2006), a DP com a CSV (LOCATELLI & TORSI, 2001), a AdSV com a CSV (CHAKRABORTY & CHAKRABARTI, 2006; ESPADA-BELLIDO *et al.*, 2009; GHOLIVAND *et al.*, 2005) e até mesmo a DP com a AdSV e a CSV (KIPTOO *et al.*, 2004) numa mesma aplicação. A junção das técnicas voltamétricas numa mesma determinação analítica permite alcançar limites menores do que se as mesmas fossem empregadas distintamente.

Na determinação de zinco em matrizes como sedimento e água, LAU & CHENG (1998) obtiveram limite de detecção da ordem de  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando ASV, enquanto, LOCATELLI & TORSI (2001) conseguiram alcançar limite com uma ordem de grandeza menor utilizando a hifenização da ASV com o pulso diferencial para a mesma aplicação analítica.

A formação de compostos intermetálicos é uma dificuldade observada no emprego das técnicas voltamétricas para determinação simultânea de metais. A interferência causada por compostos intermetálicos tem sido estudada por diversos autores (HEPPELER *et al.*, 1996; LAU & CHENG, 1998; LI *et al.*, 2010; LOCATELLI & TORSI, 2001; EL MHAMMEDI *et al.*, 2009 a; EL

MHAMMEDI *et al.*, 2009 b). Uma solução comum para este tradicional problema é a adição de um terceiro elemento que possua constante de formação do seu composto intermetálico com o interferente maior que a constante de formação do complexo intermetálico interferente-analito. Classicamente, a interferência do cobre na determinação de zinco por ASV é removida pela adição de gálio. LAU & CHENG (1998) propuseram como alternativa ao gálio, a utilização de sulfeto por ser mais comum em laboratórios e mais barato. Os autores obtiveram percentuais de recuperação de Zn em amostras reais de água natural, água do mar e em filtros de ar em uma área industrial de Hong Kong na faixa de 98 a 102%. HEPPELER *et al.* (1996) estudaram a interferência causada por outros metais e por compostos orgânicos na determinação de estanho em água de drenagem por AdSV. Neste estudo evidenciou-se que não há perda de sensibilidade em presença de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio,  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de tungstênio,  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de vanádio,  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  de Triton X-100 ou  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  ácido húmico.

Atualmente é bem conhecido que a toxicidade, a mobilidade e outras propriedades críticas dos elementos dependem principalmente da especiação e não somente da concentração total dos mesmos. Diversos métodos analíticos têm sido usados para estudos de especiação de metais, sendo as técnicas eletroquímicas consideradas adequadas para esta aplicação, principalmente por dispensarem procedimentos de extração ou separação, evitando os riscos de contaminação ou modificação da espécie química [BUFFLE, 2005].

Em particular, a voltametria de redissolução é uma técnica atrativa para especiação de metais devido a elevada sensibilidade e seletividade. Um estudo de especiação de níquel e cromo em efluente de usina de galvanoplastia foi realizado por KIPTOO *et al.* (2004) com o uso de voltametria de redissolução catódica adsortiva com pulso diferencial (DPAdCSV). A dimetilglioxima (DMG) e ácido dietileno-triaminopentaacético (DTPA) foram empregados como agentes complexantes. O Cr (III) e o Cr (VI) foram determinados através das suas diferenças de reatividade frente ao DTPA no HMDE. A maior porcentagem do

metal estava presente como espécie lábil (média de 67,9% para Ni e 79,8% de Cr).

A variação da concentração total de Cd, Cu e Zn dissolvido foi determinada por ACHTERBERG *et al.* (2003) em amostras de água do Rio Tintoria de Huelva, no sudoeste da Espanha, o qual é gravemente afetado por drenagem ácida de minas situadas da região. Utilizando-se voltametria de redissolução anódica (ASV) os pesquisadores monitoraram o processo de dessorção dos metais do material particulado suspenso e observaram que a concentração total de Cd dissolvido dobrou enquanto a concentração de Cu diminuiu e a de Zn permaneceu constante em relação a concentração observada no início do experimento.

Muitos dos metais citados na licença de operação do Pólo Petroquímico de Camaçari-BA podem ser determinados por voltametria de forma individual como a prata (voltametria de redissolução anódica com eletrodo de carbono) e o mercúrio (voltametria de redissolução anódica – eletrodo de ouro) ou de forma simultânea como o Zn, Cu, Pb e Cd (voltametria de redissolução anódica – eletrodo de mercúrio) e Co e Ni (voltametria de redissolução adsortiva – eletrodo de mercúrio). Tais técnicas seriam capazes de alcançar facilmente os limites de detecção exigidos pela legislação para o monitoramento do efluente das indústrias petroquímicas, indicando assim, o quão promissora é a técnica da voltametria para a realização de determinações de metais em efluentes.

Além da determinação de metais, os métodos voltamétricos possuem grande potencial de aplicação para determinação de outros contaminantes monitorados nas industriais petroquímicas como fenol, sulfetos e surfactantes.

Apesar da indústria petroquímica necessitar desenvolver métodos mais robustos, sensíveis, minimizando o tempo e o custo de análise, volume de amostra e resíduo gerado e da potencialidade da voltametria em determinar alguns destes contaminantes em níveis traços, com alta seletividade e robustez, não há reportado

na literatura nenhum trabalho até o momento que contemple a aplicação desta técnica na determinação de espécies químicas no efluente petroquímico. Pode-se atribuir este fato, a expansão na utilização de outras técnicas no setor industrial, como a espectrometria, por possuírem no passado maior sensibilidade que a voltametria e serem mais simples, práticas e adequadas quanto aos requisitos de tempo de análise e manuseio do equipamento, além do pouco conhecimento dos usuários sobre a voltametria. Entretanto, o desenvolvendo de métodos voltamétricos com maior sensibilidade e equipamentos comerciais mais robustos e práticos de manusear, tornaram esta técnica promissora à rotina de análise de uma indústria petroquímica. Dessa forma, este trabalho pretende demonstrar a viabilidade da aplicação de técnicas voltamétricas para determinação de espécies químicas no efluente da indústria petroquímica.



*Capítulo IV*

*Parte Experimental*



# 1. Condições Experimentais

## 1.1. Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida em um sistema de troca iônica (Mili-Q, Milipore, Estados Unidos), alimentado por gravidade com água destilada. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

O oxigênio dissolvido, nas soluções a serem analisadas por voltametria, foi removido mediante purga de nitrogênio com pureza mínima de 99,99% (White Martins, Brasil) por um período de 5 minutos.

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% m/m) e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65% m/m) utilizados na digestão das amostras foram fornecidos pela Synth (Brasil) e Merck (Alemanha), respectivamente.

Soluções padrão contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dos íons metálicos Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram obtidas da Merck, Alemanha. A solução de trabalho contendo os metais Zn (II)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , Cd (II)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , Pb (II)  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e Cu (II)  $50 \text{ mg L}^{-1}$  foi obtida pela diluição da solução padrão  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , aferindo para 200 mL com água ultrapura após adicionar 2 mL de ácido nítrico PA (Merck, Alemanha).

Os padrões utilizados na dopagem das amostras de efluente e nos testes de exatidão com padrão aquoso também foram adquiridos da Merck, Alemanha, porém eram pertencentes a lote de fabricação distintos dos padrões utilizados no preparo das soluções de trabalho para garantir a confiabilidade analítica.

Os reagentes utilizados para preparar o eletrólito foram o ácido acético glacial e acetato de sódio, obtidos da Merck, Alemanha. O eletrólito utilizado era

composto por  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ .

Para avaliação dos demais eletrólitos e estudos de interferentes foram utilizados diversos reagentes: hidróxido de sódio 98,0%, cloreto de potássio 99,9%, hidróxido de amônio 25%, ácido perclórico 72%, cloreto de sódio 99,5%, sulfato de sódio 99%, cloreto de mercúrio 99,5%, padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de prata e níquel (Merck, Alemanha), fenol 98% (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) padrão de fosfato  $250 \text{ mg L}^{-1}$ , padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de amônia, bário, ferro, manganês e vanádio (SpecSol, Brasil), benzeno 99,9% (m/m), tolueno 99,8% (m/m), p-xileno 99,9% (m/m) e o-xileno 99,9% (m/m) (produtos UNIB BA, Braskem).

## 1.2. Amostras

As amostras de efluentes foram coletadas nos sistemas denominados Orgânico (SO) e Inorgânico (SN) da Unidade de Insumos Básicos da Braskem na cidade de Camaçari, na Bahia, em frascos de vidro de 1 litro. As amostras encaminhadas para análise em laboratório externo foram preservadas em pH 2 ajustado com ácido nítrico PA e armazenadas a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Antes da análise, as amostras foram retiradas do refrigerador e somente manipuladas após atingir o equilíbrio térmico com o ambiente ( $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A composição química típica do efluente orgânico e do efluente inorgânico é apresentada na Tabela 8. Os dados são referentes ao período de 1 ano (julho/2012 a julho/2013) e compreendem um total de 374 amostras de SO e 371 amostras de SN.

**Tabela 8** - Composição química típica do efluente orgânico (SO) e do efluente inorgânico (SN) da Unidade de Insumos Básicos da Braskem, Camaçari, Bahia.

Parâmetro	Unidade	SO			SN		
		Média	Mín	Máx	Média	Mín	Máx
Benzeno	mg Kg <sup>-1</sup>	5,8	0,1	59,8	<0,01	<0,01	0,02
Fenol	mg Kg <sup>-1</sup>	11,4	0,3	41,0	<0,02	<0,02	0,4
Tolueno	mg Kg <sup>-1</sup>	3,6	0,1	39,8	0,01	<0,01	0,2
p+m+o-Xileno	mg Kg <sup>-1</sup>	2,0	0,1	15,8	<0,01	<0,01	<0,01
Oleos e Graxas	mg Kg <sup>-1</sup>	17	<5	262	7	<5	50
pH	-	8,2	6,8	9,6	7,7	6,1	9,8
Materia em Susp.	mg L <sup>-1</sup>	77	16	447	21	<1,0	144
Sais Dissolvidos	mg Kg <sup>-1</sup>	2760	14	7110	857	91	6370
Sól. Sedimentáveis	mg L <sup>-1</sup>	0,7	<0,1	3,0	2,6	<0,1	45,0
Cloreto	mg Kg <sup>-1</sup>	166,4	65,5	463,0	258,5	46,7	645,1
Fosfato total	mg L <sup>-1</sup>	9,2	2,3	27,7	5,3	1,8	15,7
Sulfato	mg Kg <sup>-1</sup>	1277,1	171,4	3751,5	-	-	-
Sulfeto	mg Kg <sup>-1</sup>	4,5	<1,0	39,9	0,9	<1,0	8,6
DBO	mg Kg <sup>-1</sup>	-	-	-	12	<1,0	19
DQO	mg L <sup>-1</sup>	-	-	-	45	8,0	240
N amoniacal	mg Kg <sup>-1</sup>	26,5	3,2	54,1	1,4	<1,0	5,0
Bário	mg Kg <sup>-1</sup>	2,0	0,2	7,2	1,2	<0,1	4,4
Cobre	mg Kg <sup>-1</sup>	-	-	-	0,2	<0,1	1,0
Ferro	mg Kg <sup>-1</sup>	2,4	0,7	8,9	1,0	0,2	5,1
Manganês	mg Kg <sup>-1</sup>	0,2	<0,1	0,7	<0,1	<0,1	0,7
Mercúrio	µg Kg <sup>-1</sup>	0,8	<0,5	14,4	1,2	<0,5	49,3
Níquel	mg Kg <sup>-1</sup>	-	-	-	0,1	<0,1	0,7
Prata	mg Kg <sup>-1</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-
Zinco	mg Kg <sup>-1</sup>	0,9	<0,1	2,5	1,2	0,2	4,2

O conjunto de amostras de efluentes utilizados na validação do método desenvolvido neste trabalho possuía 18 amostras originais do processo petroquímico (9 do efluente do SO e 9 do efluente do SN), as quais foram previamente analisadas com o método de referência (ICP OES) para determinação da concentração de Zn, Cd, Pb e Cu. Posteriormente, não sendo observado um teor detectável dos metais Cd e Pb, as mesmas foram dopadas com padrão contendo os quatro metais estudados em concentrações entre 0,1 e 4,5 mg L<sup>-1</sup>. Desta forma, o conjunto de amostras para validação estatística da metodologia de determinação de Zn e Cu possuía um total de 36 amostras (18 originais e 18 dopadas), enquanto para os metais Cd e Pb o conjunto era composto por um total de 18 amostras dopadas.

### **1.3. Equipamentos**

#### **1.3.1. Analisador Voltamétrico**

As determinações foram realizadas no analisador voltamétrico 797 VA Processor (Metrohm, Suíça), equipado com amostrador automático (modelo 813 Compact Autosample, Metrohm, Suíça) e conectado a um microcomputador Dell, no qual foi instalado o software 797 VA Computrace, versão 1.3.1, que controla o equipamento e realiza o registro e a aquisição dos voltamogramas. A célula voltamétrica, por sua vez, possui uma configuração convencional composta de três eletrodos: o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho e os eletrodos de Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) como referência e de platina (Pt) como auxiliar.

### **1.3.2. Digestor por irradiação UV**

Utilizou-se o digestor Ultravioleta modelo 705 UV Digester (Metrohm, Suíça) composto por uma lâmpada de mercúrio de alta pressão e um sistema de resfriamento a base de água que circula em torno da lâmpada durante o seu funcionamento. O mesmo possui capacidade para 12 tubos de quartzo (máximo de 12 mL cada um), posicionados em um suporte com posições numeradas (1 a 12), ao redor da lâmpada. O tubo situado na posição 1 deve estar sempre preenchido com água e, no mesmo, deve ser acoplado um termômetro para monitoramento da temperatura durante a digestão. Cada tubo contendo amostra deve ser devidamente fechado com tampas de PTFE que reduzem as perdas por evaporação durante o processo.

### **1.3.3. Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)**

A técnica de ICP OES foi utilizada como referência para comparação e validação estatística do método desenvolvido para determinação de metais.

As determinações dos metais foram realizadas em um espectrômetro óptico com plasma indutivamente acoplado, modelo Spectroblue, da Marca Spectro usando argônio como gás de alimentação. O sistema óptico foi calibrado com solução multielementar e para o alinhamento óptico utilizou-se uma solução Padrão Mn 1 mg L<sup>-1</sup> / P 10 mg L<sup>-1</sup>. As linhas espectrais foram selecionadas de acordo com a sensibilidade adequada para a determinação dos elementos. Na Tabela 9 são mostradas as condições operacionais do ICP OES.

**Tabela 9** - Parâmetros instrumentais do equipamento empregado (ICP OES) para determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de SO e SN.

<b>PARÂMETROS</b>	
Potência (W)	1200
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	12,00
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,00
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,65
Nebulizador	Cross Flow
Linhas Espectrais (nm):	
Cd	226,502/ 228,802
Cu	324,700 / 327,396
Pb	168,215/ 220,353
Zn	202,613/ 206,200/213,856

#### **1.4. Vidraria e Materiais**

As vidrarias utilizadas nos ensaios (tubos digestores de quartzo, tubos plásticos de amostras, balões e pipetas volumétricas calibradas, béqueres, pipetas graduadas, provetas, frascos) foram lavadas com detergente diluído (Extran), enxaguadas abundantemente com água desmineralizada, descontaminadas com ácido nítrico 10% v/v por pelo menos 24 h e, em seguida, enxaguadas com água deionizada (Milli-Q).

## **2. Desenvolvimento Experimental**

Inicialmente, foram realizadas algumas análises visando-se obter o domínio dos parâmetros operacionais do analisador voltamétrico 797 VA Processor (Metrohm, Suíça) e do software 797 VA Computrace, versão 1.3.1, recém-adquiridos para o Laboratório de Controle de Qualidade da Unidade de Insumos Básicos - Braskem. Foi utilizado um padrão aquoso de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de Zn, Cd, Pb e Cu em meio nítrico e, aplicando-se o método disponibilizado pelo fornecedor, foram explorados os recursos do equipamento.

A ferramenta estatística Planejamento de Experimentos foi utilizada para avaliação dos parâmetros voltamétricos do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu, bem como para o procedimento de digestão das amostras de efluentes da indústria petroquímica. Para tanto, realizou-se um planejamento fatorial  $2^5$  e  $2^3$ , respectivamente. Após obtenção do método analítico, foi realizada a validação estatística quanto a exatidão, precisão, linearidade e sensibilidade, limite de detecção e quantificação, efeito matriz e interferentes.

Foram realizados, também, testes para avaliação de alguns eletrólitos contendo reagentes de menor toxidez, além de prospecção dos métodos de determinação de níquel e cobalto, prata e surfactantes.

### **2.1. Desenvolvimento do Método**

#### **2.1.1. Estudo das Variáveis Voltamétricas**

Nesta etapa do trabalho, havia a possibilidade de desenvolver o método analítico monitorando-se a influência de uma das variáveis por vez sobre a

resposta experimental (otimização univariada). Porém optou-se por um estudo multivariável, pois todas as variáveis importantes seriam avaliadas simultaneamente, permitindo a avaliação de efeitos de interação entre as mesmas, o uso de menor quantidade de experimentos, menor tempo e, portanto, maior eficiência no processo de desenvolvimento.

Os principais parâmetros voltamétricos foram estudados com o objetivo de obter um procedimento analítico para determinação de zinco, cádmio, chumbo e cobre em amostras de efluentes petroquímicos com robustez, sensibilidade, exatidão, precisão, minimizando o tempo e o custo de análise. Para tal, utilizou-se como ponto de partida procedimento de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de água elaborado pelo fornecedor do equipamento voltamétrico (VA Application Bulletin AB-231, METROHM), conforme mostrado na Tabela 10.

**Tabela 10** - Parâmetros voltamétricos do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de água [VA Application Bulletin AB-231, METROHM].

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores</b>
Eletrodo de trabalho	HMDE
Tamanho da gota	4*
Agitação	2000 rpm
Modo de medição	DP
Tempo de purga	300 s
Potencial de depósito	-1,15 V
<b>Tempo de depósito</b>	<b>90 s</b>
Potencial inicial	-1,15 V
Potencial final	0,05 V
<b>Amplitude de pulso</b>	<b>0,05 V</b>
<b>Tempo de pulso</b>	<b>0,04 s</b>
Potencial de pulso	0,006 V
Tempo de potencial de pulso	0,1 s
<b>Velocidade de varredura</b>	<b>0,06 V s<sup>-1</sup></b>

\*referência Metrohm

As variáveis volume de eletrólito, tempo de depósito, tempo de pulso, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram selecionadas para o planejamento de experimentos por serem consideradas as mais importantes para o estudo do método voltamétrico. As variáveis Potencial de Pulso e Tempo de Potencial de Pulso não foram incluídas no planejamento experimental por serem representadas pela Velocidade de Varredura, variável pertencente ao estudo. O potencial de depósito, potencial de pico, potencial inicial e potencial final também não foram incluídos como fatores por serem inerentes aos analitos e conhecidos previamente.

Desta forma, realizou-se um planejamento fatorial de 2 níveis com 5 fatores ( $2^5 = 32$  ensaios) e 3 pontos centrais (0), resultando em um total de 35 ensaios. Pontos centrais foram incluídos para determinação do erro experimental. Cada ensaio foi realizado individualmente e aleatoriamente, utilizando-se 1 mL de um padrão multielementar de concentração igual a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  dos metais zinco, cádmio, chumbo e cobre. A célula voltamétrica foi acrescida de água MilliQ de acordo com o volume de eletrólito de cada ensaio até completar um total de 11 mL. Na Tabela 11 são apresentados os fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial, o qual possuía como resposta o valor da concentração de cada metal na amostra. Os dados obtidos foram tratados no software STATISTICA 12.0<sup>®</sup>.

**Tabela 11** - Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial para desenvolvimento do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico.

<b>Parâmetros</b>	<b>(-)</b>	<b>(0)</b>	<b>(+)</b>
Volume de eletrólito (mL)	0,5	5	9,5
Tempo de Depósito (s)	20	90	160
Tempo de Pulso (s)	0,02	0,04	0,06
Amplitude de Pulso (mV)	20	45	70
Velocidade de Varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )	30	60	90

Os valores dos fatores no nível zero (0) do planejamento fatorial foram definidos de acordo com os parâmetros do método do fornecedor do equipamento e os valores dos níveis inferior e superior foram variados em uma faixa de acordo com os trabalhos encontrados na literatura (CAI & KHOO, 1993; LOCATELLI & TORSI, 2001; BANKS *et al.*, 2004; SENTHILKUMAR & SARASWATHI, 2009; PRESTES *et al.*, 2006; CHAKRABORTY & CHAKRABARTI, 2006; JORGE *et al.*, 2010; ACHTERBERG *et al.*, 2003; KIPTOO *et al.*, 2004; HEPPLER *et al.*, 1996; LAU & CHENG, 1998; DESMOND *et al.*, 1998).

### 2.1.2. Estudo do Eletrólito

No desenvolvimento do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos deste trabalho foram avaliados 4 eletrólitos, conforme mostrado na Tabela 12.

**Tabela 12** - Eletrólitos avaliados para aplicação no método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos.

Eletrólito	Composição	Referência
1	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,5 mol L <sup>-1</sup> + $\text{NaOH}$ 0,5 mol L <sup>-1</sup> + $\text{KCl}$ 1,5 mol L <sup>-1</sup>	Metrohm Application V-49
2	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 2,0 mol L <sup>-1</sup> + $\text{NH}_4\text{OH}$ 1,0 mol L <sup>-1</sup>	Metrohm Application V-49
3	$\text{HClO}_4$ 0,09 mol L <sup>-1</sup>	Sander & Henze, 1996
4	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,5 mol L <sup>-1</sup> + $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,5 mol L <sup>-1</sup>	Siriangkawut <i>et al.</i> , 2011

O custo de cada eletrólito também foi investigado. Entretanto, essa variável não foi utilizada como critério decisivo para seleção do eletrólito porque a exatidão, resolução do voltamograma e toxicidade foram consideradas suficientes para a escolha do eletrólito. A partir dos resultados obtidos pôde-se finalmente comparar e selecionar o melhor eletrólito para a presente aplicação.

### 2.1.3. Preparo da Amostra

A digestão das amostras de efluentes foi estudada com o objetivo de se obter um procedimento simples, rápido, efetivo, que utilize pequenos volumes de reagentes para evitar contaminação, resultando em amostras homogêneas, com teores mínimos de matéria orgânica e que produza resultados precisos e exatos. Utilizou-se como referência o procedimento padrão descrito pelo fabricante do digestor (Metrohm) e as seguintes variáveis foram escolhidas para estudo: volume de peróxido de hidrogênio, volume de ácido nítrico, temperatura e tempo de digestão.

A temperatura é um parâmetro importante para a digestão de amostras através de irradiação UV, por isso, inicialmente, considerou-se a mesma como uma das variáveis no planejamento experimental, incluindo os níveis (-1) = 20 °C (temperatura ambiente), (0) = 55 °C e (+1) = 90 °C. O nível superior do planejamento foi determinado considerando-se a temperatura máxima permitida na digestão UV para amostras aquosas, evitando ebulição e reduzindo as possíveis perdas. A água de resfriamento que circula no digestor encontrava-se à temperatura ambiente e a troca de energia com o calor dissipado pela lâmpada de mercúrio era insuficiente para proporcionar a variação e o controle da temperatura durante a digestão. Por isso, tentou-se montar um sistema de refrigeração utilizando água e etilenoglicol em um banho termostático acoplado ao digestor para que a mistura de resfriamento atingisse baixas temperaturas (-5 °C) e, assim, fosse possível reduzir a temperatura de digestão para 55 °C. Contudo, a temperatura mínima obtida no digestor com este sistema foi igual a 70 °C. Desta forma, a variação de somente 20 °C entre os níveis inferior e superior não permitiu que o parâmetro temperatura fosse incluído neste estudo, sendo a mesma fixada em 90 °C para todos os experimentos, o que segundo DE CARVALHO *et al.* (2008) resulta em uma degradação indireta de substâncias orgânicas por um

mecanismo radicalar bastante acelerado. Nesta temperatura forma-se uma concentração suficientemente alta de radicais HO• no meio reacional.

Desta forma, realizou-se um planejamento fatorial de 2 níveis com 3 fatores ( $2^3 = 8$  ensaios) e 3 pontos centrais (0), resultando em um total de 11 ensaios com a amostra de efluente. Pontos centrais foram incluídos para determinação do erro experimental. Cada ensaio foi realizado individualmente e aleatoriamente. Na Tabela 13 são apresentados os fatores e os níveis utilizados para construir a matriz do planejamento fatorial apresentada na Tabela 14. Como variáveis de resposta foram avaliados o teor de carbono total residual e a concentração de zinco obtida na amostra digerida. Os dados obtidos foram tratados no software STATISTICA 12.0®.

**Tabela 13** - Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial para digestão de amostras de efluente petroquímico por irradiação UV.

Variáveis	(-)	(0)	(+)
Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	0	50	100
Volume de HNO <sub>3</sub> (μL)	0	50	100
Tempo de Digestão (min)	30	75	120

Após tratamento dos dados resultantes do planejamento experimental e obtenção do ponto ótimo, realizou-se uma avaliação deste procedimento de digestão. Para tanto, os metais Zn, Cd, Pb e Cu foram determinados em 8 amostras (4 do SO e 4 do SN) previamente pelo método de referência (ICP OES) e os resultados foram comparados estatisticamente com os valores de concentração obtidos para estes metais utilizando-se o procedimento de digestão desenvolvido neste trabalho. Utilizou-se o teste t de duas amostras em par para médias e verificação da linearidade da curva Voltametria vs ICP OES. Caso o valor do  $t_{\text{observado}}$  fosse menor que o  $t_{\text{crítico}}$ , a hipótese nula de que os métodos são

equivalentes não poderia ser rejeitada e o procedimento desenvolvido seria aprovado (MASSART, 1997).

**Tabela 14** - Matriz do planejamento experimental para avaliação do procedimento de digestão do efluente.

<b>Experimento</b>	<b>Ordem</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (<math>\mu</math>L)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (<math>\mu</math>L)</b>	<b>Tempo (s)</b>
1	5	0	0	30
2	1	100	0	30
3	7	0	50	30
4	3	100	50	30
5	4	0	0	120
6	9	100	0	120
7	6	0	50	120
8	2	100	50	120
9	11	50	25	75
10	8	50	25	75
11	10	50	25	75

#### **2.1.4. Validação do Método**

O método analítico para determinação de metais em efluentes petroquímicos foi validado conforme procedimento estatístico descrito abaixo.

#### **2.1.4.1. Linearidade e Sensibilidade**

A faixa linear de trabalho para o método analítico foi definida por um coeficiente de correlação mínimo de 0,98 para a curva analítica, conforme descrito no procedimento de validação de métodos da Braskem. A sensibilidade, ou concentração característica, foi obtida a partir do coeficiente angular da curva analítica após avaliação da significância estatística do coeficiente linear.

#### **2.1.4.2. Limite de Detecção e Quantificação**

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados como 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão obtido para 10 análises de uma amostra com nível dos analitos próximo aos valores esperados para o método.

#### **2.1.4.3. Efeito de Matriz**

O estudo do efeito de matriz nos resultados obtidos com o método voltamétrico de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos é de grande importância devido a complexidade e variabilidade da matriz destas amostras. Conforme pode ser observado nos exemplos da Figura 7, as amostras de efluentes petroquímicos não apresentam um padrão de composição uniforme, podendo ser límpidas e translúcidas ou em outros casos, conter materiais oleosos e particulados diversos e numerosos.

**Figura 7** - Exemplos de amostras de efluentes petroquímicos.



O efeito de matriz foi avaliado a partir da análise estatística comparativa entre os coeficientes angulares da curva analítica obtida em água e da curva de adição-padrão a uma amostra de efluente. Os coeficientes angulares das curvas foram comparados estatisticamente através do teste F para verificação da equivalência ou não das variâncias e, em seguida, foi aplicado o teste t adequado ao resultado obtido no teste F. Caso o valor do  $t_{\text{observado}}$  fosse menor que o  $t_{\text{crítico}}$ , a hipótese nula de que os resultados são equivalentes não poderia ser rejeitada e o efeito de matriz seria considerado não significativo (MASSART, 1997).

#### **2.1.4.4. Interferentes**

Foi avaliada a possível interferência de algumas espécies químicas na determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu quando utilizado o método desenvolvido. Os valores de concentração para cada um dos interferentes foram definidos considerando-se o valor máximo já encontrado no histórico das amostras, conforme mostrado na Tabela 15. Os interferentes foram avaliados em dois grupos separadamente, sendo o primeiro composto por ânions (cloreto, fosfato, sulfato, sulfeto) e por compostos orgânicos (benzeno, tolueno, p+m+o-

xileno e fenol) e, o segundo composto por cátions (amônio, bário, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata e vanádio).

**Tabela 15** - Composição das soluções utilizadas no estudo de interferentes do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico.

Concomitante (mg L <sup>-1</sup> )	SO		SN	
	Concentração no Efluente*	Concentração Adicionada	Concentração no Efluente*	Concentração Adicionada
Cloreto	463	500	645	700
Fosfato total	28	30	16	20
Sulfato	3751	4000	-	5000
Sulfeto	40	40	8,6	10
Benzeno	60	60	0,02	60
Fenol	41	50	0,4	1
p+m+o-Xileno	16	120	<0,01	60
Tolueno	7	60	1	60
N amoniacal	54	55	5	5
Bário	7	41	4,4	8,5
Ferro	9	10	5,1	5,7
Manganês	1	39	0,7	5,1
Mercúrio	0,001	0,002	0,005	0,005
Níquel	-	1	0,7	1
Prata	<0,01	1	-	1
Vanádio	-	1	<1,0	1

\* concentração máxima encontrada no efluente no período de 1 ano (julho/2012 a julho/2013)

Avaliou-se também a interferência do aumento da concentração de cobre na determinação dos demais metais, principalmente no sinal do zinco. Utilizou-se uma amostra de efluente contendo aproximadamente 1 mg L<sup>-1</sup> de Zn, Cd e Pb e adicionou-se padrão de cobre em diferentes concentrações. Desta forma, as relações entre as concentrações dos metais e a concentração de cobre estudadas foram: 1:1, 1:5, 1:10, 1:25 e 1:50.

Os valores de concentrações obtidos na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu para cada uma das amostras contaminadas foram comparados com os valores obtidos na análise das amostras sem adição dos contaminantes estudados através dos testes F e t. Através do teste F verificou-se a equivalência ou não entre as variâncias e então, selecionou-se o teste t adequado. Caso o valor do  $t_{\text{observado}}$  fosse menor que o  $t_{\text{crítico}}$ , a hipótese nula de que os resultados são equivalentes não poderia ser rejeitada e o impacto da contaminação da amostra com os concomitantes estudados no resultado da análise seria considerado não significativo (MASSART, 1997).

#### **2.1.4.5. Precisão**

A precisão foi avaliada utilizando-se amostras com adição de padrão em três níveis de concentração do analito: 0,03, 0,3 e 3 mg L<sup>-1</sup>. Cada solução foi analisada dez vezes e o desvio padrão relativo (RSD) obtido de cada série de determinações na solução-padrão foi comparado com o valor máximo aceitável definido pelo critério de Horwitz (HORWITZ, 1982). Na faixa de 10 a 50 µg L<sup>-1</sup> o limite máximo aceitável é 16,7%, entre 100 a 500 µg L<sup>-1</sup> é 11,9% e entre 1 a 5 mg L<sup>-1</sup>, 8,4%.

#### **2.1.4.6. Exatidão**

A exatidão do método foi avaliada através de quatro abordagens distintas no presente trabalho: i. determinação dos metais em um padrão aquoso; ii. comparação dos valores obtidos nas amostras quando analisadas por outra técnica analítica de referência; iii. análise dos fatores de recuperação obtidos a partir de adição de padrão às amostras reais e, iv. comparação dos resultados com as amostras de interlaboratorial promovidos por Laboratório Credenciado (Senai,

PEP – Programa de Ensaio em Proficiência). Na validação da exatidão não foi utilizado material de referência certificado, pois este não foi encontrado em matriz e concentração similar às amostras analisadas. A técnica de referência utilizada para a validação foi a ICP OES, conforme descrito no item 1.3.3.

Após obtenção dos resultados foram utilizados como critério de aceitação da exatidão para as abordagens citadas acima:

i. A média e o intervalo de confiança das dez análises realizadas do padrão aquoso foram calculados. A exatidão foi considerada aceitável se a média estivesse contida no intervalo de confiança;

ii. Os resultados de concentração dos metais obtidos pelo método desenvolvido e por outra técnica analítica de referência foram avaliados estatisticamente através do Teste t de duas amostras em par para médias e verificação da linearidade da curva Voltametria vs ICP OES. Caso o valor do  $t_{\text{observado}}$  fosse menor que o  $t_{\text{crítico}}$ , a hipótese nula de que os métodos são equivalentes não poderia ser rejeitada e o método desenvolvido seria aprovado quanto à exatidão (MASSART, 1997);

iii. O fator de recuperação foi considerado satisfatório se o valor encontrado estivesse dentro do intervalo de tolerância definido no procedimento de validação de métodos da Braskem,  $100 \pm 20\%$ . Esse teste apresenta a limitação de que o analito adicionado pode estar em uma forma química distinta da presente nas amostras, podendo não interagir em igual proporção ao analito já presente originalmente na matriz. Por isso, as outras abordagens já descritas foram também utilizadas para validação da exatidão.

No caso da avaliação da exatidão através do interlaboratorial, as amostras para teste foram preparadas, utilizando equipamentos calibrados na RBC (Rede Brasileira de Calibração), reagentes de grau suprapuro e padrões de referência rastreáveis ao NIST (*National Institute of Standard and Technology*). O

desempenho dos participantes para cada analito foi avaliado em relação à exatidão, utilizando-se o índice-z calculado como a seguir:

$$z = \frac{X - X_D}{\sigma} \quad 13$$

sendo, X o resultado médio reportado pelo participante,  $X_D$  = valor designado e  $\sigma$  o desvio padrão alvo.

A interpretação do índice z é baseada na propriedade do desvio padrão normal. É esperado que os resultados de um grupo de participantes, obtidos em uma rodada de um programa de ensaio de proficiência, correspondam a uma distribuição normal com média  $X_D$  e desvio padrão igual a  $\sigma$ , e então o índice z será uma amostra de uma distribuição padrão normal, ou seja, com média zero e variância igual a 1. Cerca de 5% dos resultados deverão situar-se fora do limite de  $\pm 2$ , e apenas cerca de 0,3% dos resultados deverão situar-se fora do limite de  $\pm 3$ . Para processos metrológicos bem controlados, estas probabilidades são consideradas tão pequenas que caso isto ocorra, admite-se que seja uma indicação de desempenho fraco. Adota-se, portanto a seguinte classificação:

$ z  \leq 2,00$	Desempenho satisfatório
$2,00 <  z  < 3,00$	Desempenho questionável
$ z  \geq 3,00$	Desempenho não satisfatório

## 2.2. Prospecções Analíticas

Foram realizadas prospecções analíticas com objetivo de explorar o potencial de outros métodos voltamétricos e verificar a aplicabilidade dos mesmos no atendimento da demanda analítica originada pelo monitoramento de outros

parâmetros de controle do efluente da indústria petroquímica.

Desta forma, nesta etapa do trabalho utilizou-se a voltametria de corrente alternada (AC) para a prospecção do método de determinação de surfactante. Outra técnica avaliada foi a voltametria de redissolução adsortiva (AdSV) para determinação simultânea de níquel e cobalto com adição de dimetilglioxima (DMG). Por fim, substituiu-se o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) utilizado na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu pelo eletrodo de disco rotativo (RDE) de carbono vítreo juntamente com a voltametria de redissolução anódica para determinação de prata. Na Tabela 16 são mostrados os parâmetros voltamétricos utilizados na determinação de níquel e cobalto, prata e surfactante.

**Tabela 16** - Parâmetros voltamétricos dos métodos de determinação de Ag, Ni, Co e surfactantes em amostras de água.

<b>Metais</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Ag</b>	<b>Surfactante</b>
Eletrodo de Trabalho	HMDE		RDE	HMDE
Técnica	AdSV		ASV	AC
Agitação (rpm)	2000		2000	2000
Modo de Medição	DP		DP	AC
Tempo de Purga (s)	300		300	300
Potencial de Depósito (V)	-0,7		-0,4	-0,6
Tempo de Deposito (s)	90		120	180
Tempo de Equilíbrio (s)	10		10	5
Potencial Inicial (V)	-0,8		0,1	0,2
Potencial Final (V)	-1,25		0,70	-1,3
Amplitude de Pulso (V)	0,05		0,05	0,01
Tempo de pulso (s)	0,04		0,04	0,05
Potencial de Pulso (V)	0,004		0,004	-
Tempo de Potencial Pulso (s)	0,3		0,1	-
Velocidade de Varredura (V/s)	0,013		0,04	-
Potencial de Pico (V)	-0,97	-1,13	0,35	-0,8
Frequência (Hz)	-		-	60
Ângulo de fase	-		-	90°

Os valores de cada parâmetro dos métodos prospectados foram definidos de acordo com dados encontrados na literatura. A determinação de níquel, cobalto e prata baseou-se nos boletins de aplicação para matriz aquosa contidos no banco de dados do equipamento e na norma alemã DIN 38406 parte 16. Para o método de determinação de surfactantes foram utilizados parâmetros do método padrão de corrente alternada contido no banco de dados do equipamento juntamente com os valores de tempo de depósito, potencial de depósito, ângulo de fase e frequência estabelecidos no trabalho desenvolvido por Sander & Henze (1996).

Os eletrólitos utilizados foram: a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  para determinação de níquel e cobalto, solução de EDTA  $0,004 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  para determinação de prata e solução de  $\text{NaClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$  9:1 para determinação de surfactante. Os padrões de prata, níquel e cobalto foram fornecidos pela Merck e os padrões de surfactante (LAS) pela Hach ( $60 \text{ mg L}^{-1}$ ) e pela empresa Deten S.A (96%). A dimetilglioxima de sódio era da marca Merck, Alemanha.

Utilizando-se padrões aquosos realizou-se uma avaliação dos métodos através da determinação do percentual de recuperação do analito, linearidade e sensibilidade. Diante destes resultados pôde-se comparar as técnicas voltamétricas, avaliando a aplicabilidade de cada uma delas na rotina de uma indústria petroquímica.



*Capítulo V*

# *Resultados e Discussão*



## 1. Domínio Operacional

Inicialmente, algumas análises foram realizadas aplicando o procedimento disponibilizado pelo fornecedor do equipamento (VA Application Bulletin AB-231, Metrohm), visando obter o domínio dos parâmetros operacionais e recursos do analisador voltamétrico. Tendo em vista a solubilidade dos metais Zn, Cd, Pb e Cu no mercúrio utilizou-se o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), a voltametria de redissolução anódica (ASV) e os parâmetros voltamétricos mostrados na Tabela 10. Inicialmente 10 mL de amostra (padrão aquoso com 0,5 mg L<sup>-1</sup> de Zn, Cd, Pb e Cu) e 1 mL do eletrólito composto por CH<sub>3</sub>COOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub>OH 1,0 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados à célula voltamétrica.

Desta forma, foi possível confirmar os potenciais de pico de cada um dos metais determinados (Zn = -0,98 V, Cd = -0,58 V, Pb = -0,40 V e Cu = 0,01 V) e observada a boa resolução dos picos, sendo a janela de potencial estabelecida entre -1,15 e 0,2 V.

Na determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu por voltametria, o zinco é o primeiro metal, dentre os quatro, a ser oxidado na gota de mercúrio, possuindo potencial de pico igual a -0,98 V. Devido a essa característica intrínseca dos metais estudados, o potencial de depósito foi definido em -1,15 V. Os testes preliminares indicaram bons resultados para este valor de potencial de depósito.

Nesta etapa inicial, observou-se que a variação do volume da amostra utilizado na célula voltamétrica não causava impacto significativo no resultado de concentração dos metais, por isso reduziu-se o volume para 1 mL. A redução do volume da amostra é vantajosa no sentido de minimizar a quantidade de interferentes presentes na célula, bem como o volume total de amostra a ser digerido, demandando menor quantidade de reagentes no momento da digestão e redução do volume de resíduo gerado na análise. Este valor foi mantido fixo nas etapas seguintes de desenvolvimento do método, condicionando ao alcance da

sensibilidade desejada para o método voltamétrico de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu no efluente petroquímico esta variável poderá ser estudada.

As demais variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu (volume do eletrólito, composição do eletrólito, tempo de depósito, amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura) foram estudadas na etapa de desenvolvimento do método analítico a seguir.

## **2. Desenvolvimento do Método Analítico**

### **2.1. Estudo das Variáveis Voltamétricas**

A ferramenta estatística de planejamento de experimentos foi utilizada para estudar as variáveis: volume do eletrólito, tempo de depósito, amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura. A composição do eletrólito foi estudada separadamente por conter ampla variedade de reagentes possíveis de serem utilizados, tornando inviável a aplicação do planejamento de experimentos nesta etapa do trabalho. Os resultados deste estudo serão mostrados mais adiante.

Na Tabela 17 são apresentados os valores das cinco variáveis estudadas para cada experimento e a ordem de execução dos mesmos, além dos resultados experimentais obtidos para Zn, Cd, Pb e Cu.

**Tabela 17** - Matriz do planejamento experimental para desenvolvimento do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.

Experimento	Ordem	Volume de Eletrólito (mL)	Tempo de Depósito (s)	Tempo de Pulso (s)	Amplitude de Pulso (mV)	Velocidade de Varredura ( $V s^{-1}$ )	Zn ( $mg L^{-1}$ )	Cd ( $mg L^{-1}$ )	Pb ( $mg L^{-1}$ )	Cu ( $mg L^{-1}$ )	Somatório (Zn + Cd + Pb + Cu)
1	10	0,5	20	0,02	20	0,03	0,4873	0,4579	0,4394	0,4836	1,8681
2	15	9,5	20	0,02	20	0,03	0,4655	0,4613	0,4638	0,4902	1,8808
3	5	0,5	160	0,02	20	0,03	0,4690	0,4596	0,4281	0,4845	1,8412
4	18	9,5	160	0,02	20	0,03	0,2031	0,1837	0,2962	0,1718	0,8548
5	3	0,5	20	0,06	20	0,03	0,4472	0,4325	0,4318	0,4480	1,7596
6	7	9,5	20	0,06	20	0,03	0,4545	0,4744	0,4941	0,4950	1,9180
7	21	0,5	160	0,06	20	0,03	0,4105	0,4579	0,4433	0,4771	1,7887
8	33	9,5	160	0,06	20	0,03	0,4554	0,4699	0,4682	0,4921	1,8856
9	8	0,5	20	0,02	70	0,03	0,4673	0,4496	0,4310	0,4647	1,8126
10	23	9,5	20	0,02	70	0,03	0,3782	0,4902	0,4931	0,4708	1,8323
11	28	0,5	160	0,02	70	0,03	0,3582	0,4000	0,4237	0,4854	1,6673
12	1	9,5	160	0,02	70	0,03	0,4340	0,4630	0,4699	0,4854	1,8524
13	31	0,5	20	0,06	70	0,03	0,4789	0,4596	0,4401	0,4762	1,8548
14	14	9,5	20	0,06	70	0,03	0,4717	0,4562	0,4726	0,4690	1,8695
15	25	0,5	160	0,06	70	0,03	0,3975	0,4630	0,4464	0,4726	1,7794
16	29	9,5	160	0,06	70	0,03	0,4139	0,4873	0,4630	0,4836	1,8478

17	35	0,5	20	0,02	20	0,09	0,4817	0,4604	0,4836	0,4771	1,9028
18	12	9,5	20	0,02	20	0,09	0,4845	0,4209	0,4274	0,4425	1,7752
19	11	0,5	160	0,02	20	0,09	0,4854	0,4912	0,4673	0,4472	1,8911
20	17	9,5	160	0,02	20	0,09	0,3817	0,2641	0,4789	0,4340	1,5588
21	26	0,5	20	0,06	20	0,09	0,4854	0,4682	0,4638	0,4960	1,9135
22	2	9,5	20	0,06	20	0,09	0,3981	0,4726	0,4537	0,4826	1,8070
23	13	0,5	160	0,06	20	0,09	0,3962	0,4798	0,4488	0,4771	1,8020
24	27	9,5	160	0,06	20	0,09	0,4456	0,4613	0,4496	0,4655	1,8221
25	34	0,5	20	0,02	70	0,09	0,4902	0,4826	0,4604	0,4960	1,9293
26	19	9,5	20	0,02	70	0,09	0,4537	0,4604	0,4912	0,4873	1,8926
27	16	0,5	160	0,02	70	0,09	0,4078	0,4529	0,4596	0,4771	1,7974
28	9	9,5	160	0,02	70	0,09	0,4348	0,4726	0,4854	0,4960	1,8888
29	6	0,5	20	0,06	70	0,09	0,4854	0,4726	0,4673	0,4902	1,9155
30	30	9,5	20	0,06	70	0,09	0,4630	0,4664	0,4621	0,4864	1,8779
31	20	0,5	160	0,06	70	0,09	0,3776	0,4655	0,4505	0,4630	1,7566
32	24	9,5	160	0,06	70	0,09	0,4139	0,4883	0,4950	0,4864	1,8836
33 (C)	32	5,0	90	0,04	45	0,06	0,4708	0,4604	0,4682	0,4780	1,8774
34 (C)	4	5,0	90	0,04	45	0,06	0,4717	0,4596	0,4808	0,4808	1,8928
35 (C)	22	5,0	90	0,04	45	0,06	0,4960	0,4363	0,4448	0,4521	1,8293

---

As respostas do planejamento foram calculadas de acordo com a fórmula abaixo, considerando o valor verdadeiro da amostra utilizada (0,5 mg L<sup>-1</sup>). Esta transformação matemática dos resultados de concentração de Zn, Cd, Pb e Cu foi necessária para que no tratamento dos dados do planejamento de experimentos pudesse ser considerado como valor mais adequado aquele que fosse mais próximo ao valor verdadeiro e não, o maior valor de concentração obtido. Dessa forma, o ponto de máximo do modelo representa também o ponto ótimo do planejamento, ou seja, o ponto que minimiza os resíduos obtidos entre o valor observado e o valor de referência para cada metal.

$$C = \frac{\mu^2}{\mu + |\mu - x|} \quad 14$$

em que  $\mu$  é o valor verdadeiro da amostra (0,5 mg L<sup>-1</sup>) e  $x$  o valor de concentração encontrado.

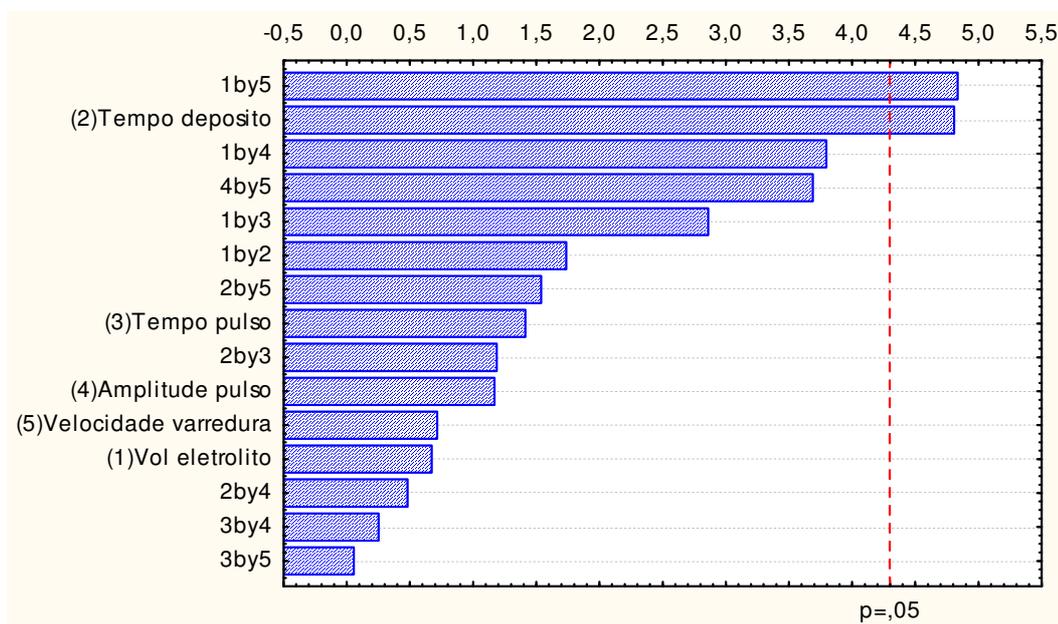
O somatório dos resultados de concentração dos quatro metais foi utilizado para avaliação da significância de cada variável estudada. O modelo obtido apresentou falta de ajuste para os dados (*lack of fit*) não sendo, portanto, adequado para ser utilizado como modelo preditivo para o método de determinação dos quatro metais. Após avaliação dos dados e exclusão do *outlier* resultante do experimento 4, o modelo não apresentou falta de ajuste significativa, sendo adequado para previsão no domínio experimental, conforme mostrado na Tabela 18.

**Tabela 18** - Resultados da análise de variância para os modelo obtido no Planejamento Experimental para avaliação das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.

	SS	df	MS	F	p
(1) Volume eletrólito	0,000498	1	0,000498	0,45312	0,570220
(2) Tempo depósito	<i>0,025404</i>	<i>1</i>	<i>0,025404</i>	<i>23,12036</i>	<i>0,040634</i>
(3) Tempo pulso	0,002198	1	0,002198	2,00063	0,292837
(4) Amplitude pulso	0,001501	1	0,001501	1,36629	0,362918
(5) Velocidade varredura	0,000562	1	0,000562	0,51163	0,548664
1 by 2	0,003312	1	0,003312	3,01408	0,224679
1 by 3	0,008989	1	0,008989	8,18074	0,103590
1 by 4	0,015839	1	0,015839	14,41541	0,062896
1 by 5	<i>0,025676</i>	<i>1</i>	<i>0,025676</i>	<i>23,36841</i>	<i>0,040228</i>
2 by 3	0,001545	1	0,001545	1,40656	0,357430
2 by 4	0,000256	1	0,000256	0,23285	0,677069
2 by 5	0,002602	1	0,002602	2,36819	0,263695
3 by 4	0,000069	1	0,000069	0,06307	0,825160
3 by 5	0,000004	1	0,000004	0,00328	0,959558
4 by 5	0,014948	1	0,014948	13,60423	0,066282
Falta de Ajuste	0,076769	16	0,004798	4,36679	0,202110
Erro	0,002198	2	0,001099		
Total SS	0,188416	33			

De acordo com a análise de variância (ANOVA), pode-se observar que a variável tempo de depósito e a interação volume de eletrólito e velocidade de varredura, destacados em *itálico*, foram significativos, pois o *p value* obtido é menor que 0,05, para 95% de confiança. A significância das variáveis citadas também pode ser visualizada através do gráfico de Pareto, conforme apresentado na Figura 8.

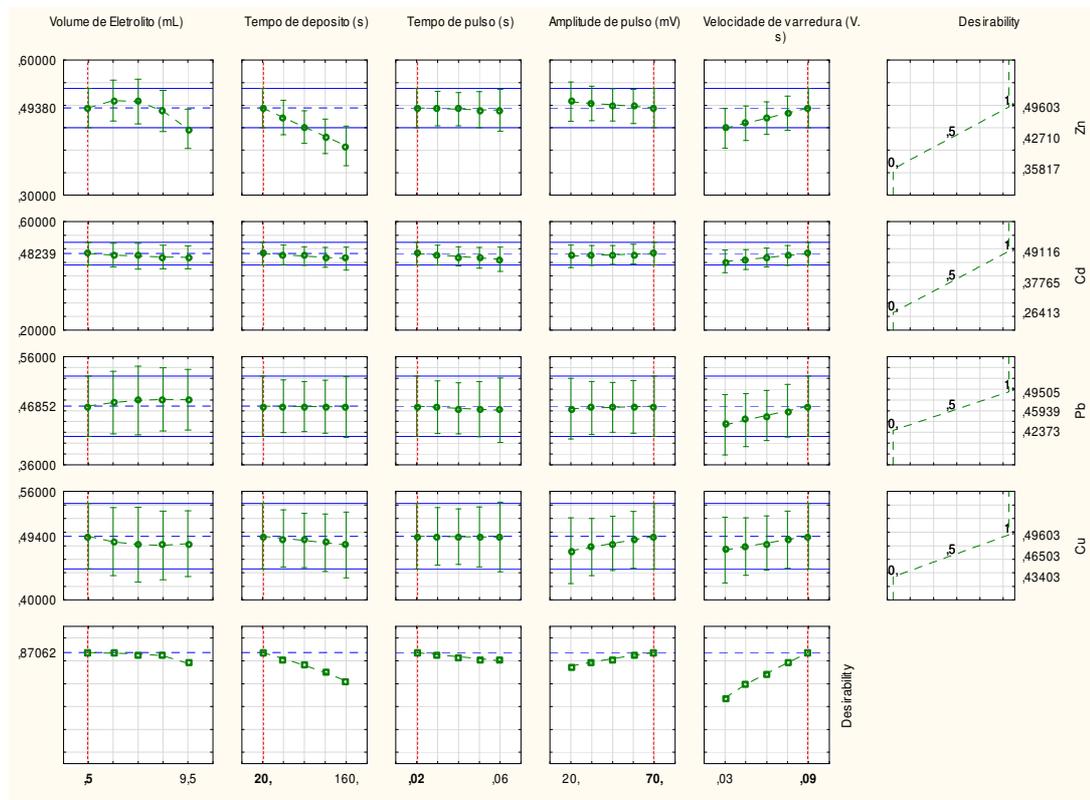
**Figura 8** - Gráfico de Pareto da análise do Planejamento Experimental para avaliação das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.



Os gráficos de resíduos do planejamento experimental para desenvolvimento do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu são apresentados na Figura 24 (APÊNDICE A). No gráfico do valor normal esperado *vs* residual pode-se observar boa linearidade e no gráfico residual *vs* valor predito não há nenhum padrão estabelecido, indicando assim, confiabilidade no modelo obtido.

Diante dos dados obtidos no planejamento de experimentos para estudo das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu pode-se concluir que o modelo é adequado para previsão no domínio experimental. Desta forma, definiu-se o ponto ótimo do planejamento através do perfil de desejabilidade global, conforme mostrado na Figura 9.

**Figura 9** - Perfil de desejabilidade obtido no planejamento de experimentos para estudo das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.



Observam-se que, dentro da faixa estudada, quanto menores forem os valores do volume de eletrólito, tempo de depósito e tempo de pulso maior será o valor de desejabilidade. As variáveis velocidade de varredura e amplitude de pulso possuem um comportamento contrário. Na faixa estudada, quanto maior for o valor desta variável maior também será o valor da desejabilidade. Tendo em vista estes resultados, definiu-se o ponto ótimo global do planejamento de experimentos para estudo das variáveis do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu como:

- Volume de eletrólito: 0,5 mL;
- Tempo de depósito: 20 s;
- Tempo de pulso: 0,02 s;

- Amplitude de pulso: 70 mV;
- Velocidade de varredura: 0,09 V s<sup>-1</sup>.

Diante dos resultados desta etapa de desenvolvimento do método pode-se observar um ganho no tempo total de análise devido a otimização dos valores das variáveis Tempo de Depósito e Velocidade de Varredura, as quais passam de 90 para 20 s e de 0,06 para 0,09 V s<sup>-1</sup>, respectivamente. Outro ganho obtido nesta etapa do trabalho foi a redução de 50% do volume de eletrólito utilizado na análise. Assim, o método de determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu desenvolvido neste trabalho possui os parâmetros apresentados na Tabela 19 e volume de eletrólito igual a 0,5 mL.

**Tabela 19** - Parâmetros voltamétricos do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu desenvolvido neste trabalho

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores</b>
Eletrodo de trabalho	HMDE
Tamanho da gota	4
Agitação	2000 rpm
Modo de medição	DP
Tempo de purga	300s
Potencial de depósito	-1,15 V
<b>Tempo de depósito</b>	<b>20 s</b>
Potencial inicial	-1,15 V
Potencial final	0,05 V
<b>Amplitude de pulso</b>	<b>0,07 V</b>
<b>Tempo de pulso</b>	<b>0,02 s</b>
Potencial de pulso	0,009 V
Tempo de potencial de pulso	0,1 s
<b>Velocidade de varredura</b>	<b>0,09 V s<sup>-1</sup></b>

Após a definição das variáveis voltamétricas para o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu, a próxima etapa do desenvolvimento do método analítico foi o estudo dos eletrólitos para esta aplicação e, em seguida, a avaliação dos parâmetros de preparo da amostra de efluente, para posterior validação estatística do método desenvolvido.

## 2.2. Estudo dos Eletrólitos

No desenvolvimento de um método voltamétrico, além da definição dos parâmetros analíticos, é de fundamental importância a seleção adequada do eletrólito suporte. A depender da composição do eletrólito empregado é possível aumentar a sensibilidade do método, bem como melhorar a resolução dos picos dos analitos e, conseqüentemente, sua seletividade. Na escolha do eletrólito deve-se atentar também para alguns fatores como a estabilidade do mesmo em relação a mudanças de pH durante a análise e a toxicidade dos seus componentes. Além disso, nos casos de métodos analíticos aplicados às análises de rotina em laboratórios de controle de qualidade industriais, a seleção do eletrólito deve levar em conta a facilidade de aquisição dos seus reagentes, tanto com relação ao preço quanto pela disponibilidade dos mesmos no mercado.

Na literatura, pode-se encontrar trabalhos nos quais são relatadas as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por DPASV empregando, geralmente, eletrólitos suportes de caráter ácido [FARGHALY & GHANDOUR, 2005; GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996]. A solução tampão acetato é comumente empregada por promover estabilidade em pH 4,6 durante a análise, o qual é ideal para esta aplicação. Os sais de amônio [DE CARVALHO *et al.*, 2008; FELIX *et al.*, 2005; LAU & CHENG, 1998; MELUCCI & LOCATELLI, 2007] e acetato de sódio (GHONEIM, 2010; LI *et al.*, 2011, POURNAGHI-AZAR & DASTANGOO, 2000; SIRIANGKHAWUT *et al.*, 2011) têm sido utilizados

como reagentes na composição desta solução eletrolítica.

Com base nos estudos mencionados foram avaliados 4 eletrólitos de diferentes composições. O primeiro foi composto por solução de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 3,6$ ). O segundo,  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 4,5$ ). O terceiro, foi uma solução de  $\text{HClO}_4$   $0,09 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 1,9$ ). E o quarto, por sua vez, tinha em sua composição  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 4,5$ ). Todos 4 eletrólitos tiveram seu desempenho avaliados através da análise de um padrão contendo  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  dos metais de interesse ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  e  $\text{Cu}$ ). O estudo utilizou o método desenvolvido no item anterior (Tabela 19) e as análises foram realizadas em triplicata, obtendo-se a média e o desvio padrão das mesmas, como mostrado na Tabela 20.

De acordo com os resultados obtidos, os eletrólitos 2 e 4 foram aprovados quanto a exatidão para utilização no método de determinação de  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  e  $\text{Cu}$  desenvolvido neste trabalho. Por outro lado, nota-se que os intervalos de confiança para  $\text{Cu}$  obtidos com os eletrólitos 1 e 3 não incluem o valor verdadeiro  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  sob as condições utilizadas neste estudo. Como o método desenvolvido neste trabalho trata-se de uma determinação simultânea e os eletrólitos 2 e 4 apresentaram resultados satisfatórios para todos os metais, os mesmos foram escolhidos para tal aplicação.

**Tabela 20** - Resultados de  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  e  $\text{Cu}$  (média  $\pm$  1 desvio padrão) obtidos nos testes da avaliação dos eletrólitos para aplicação no método de determinação de  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  e  $\text{Cu}$ .

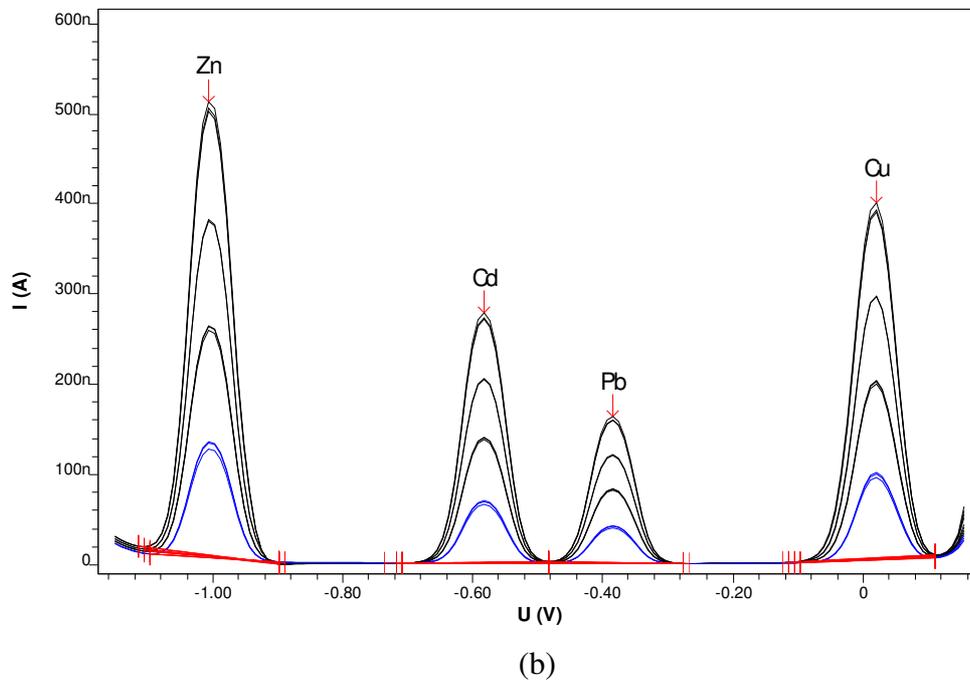
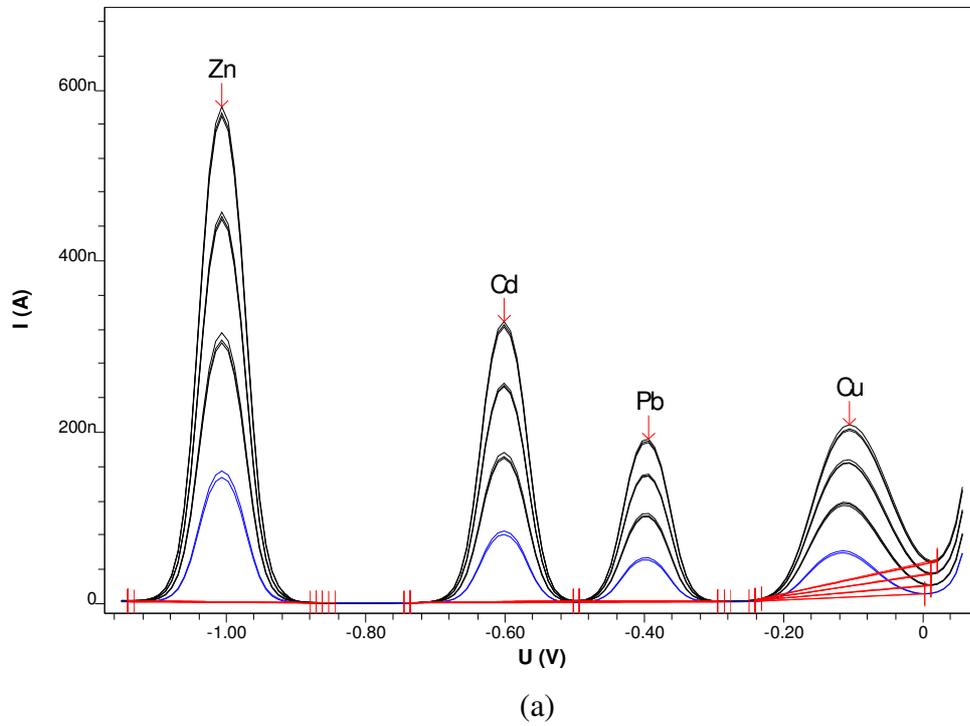
Eletrólito	Zn	Cd	Pb	Cu
1	$0,488 \pm 0,034$	$0,479 \pm 0,036$	$0,494 \pm 0,033$	$0,585 \pm 0,035$
2	$0,500 \pm 0,008$	$0,520 \pm 0,022$	$0,504 \pm 0,030$	$0,513 \pm 0,020$
3	$0,497 \pm 0,018$	$0,489 \pm 0,020$	$0,517 \pm 0,039$	$0,459 \pm 0,013$
4	$0,503 \pm 0,016$	$0,497 \pm 0,009$	$0,494 \pm 0,027$	$0,498 \pm 0,009$

Na Figura 10 a é mostrado o voltamograma registrado para Zn, Cd, Pb e Cu quando utilizado o eletrólito 1. Observa-se boa resolução entre os picos, para os metais Zn, Cd e Pb. Entretanto, a linha de base do voltamograma não retorna ao valor inicial de corrente após registro do pico de cobre, onde surge uma espécie de ombro formado pelo aumento da corrente no final de cada adição padrão, devido à proximidade do potencial de oxidação do mercúrio (OSTAPCZUK *et al.*, 1986; SOARES & VASCONCELOS, 1995). Como consequência, a altura dos picos referente às adições padrão de cobre é menor do que deveria, prejudicando a qualidade da curva de calibração gerada. Assim, pode-se atribuir este fato o valor elevado de concentração de cobre encontrado na análise do padrão utilizado neste estudo.

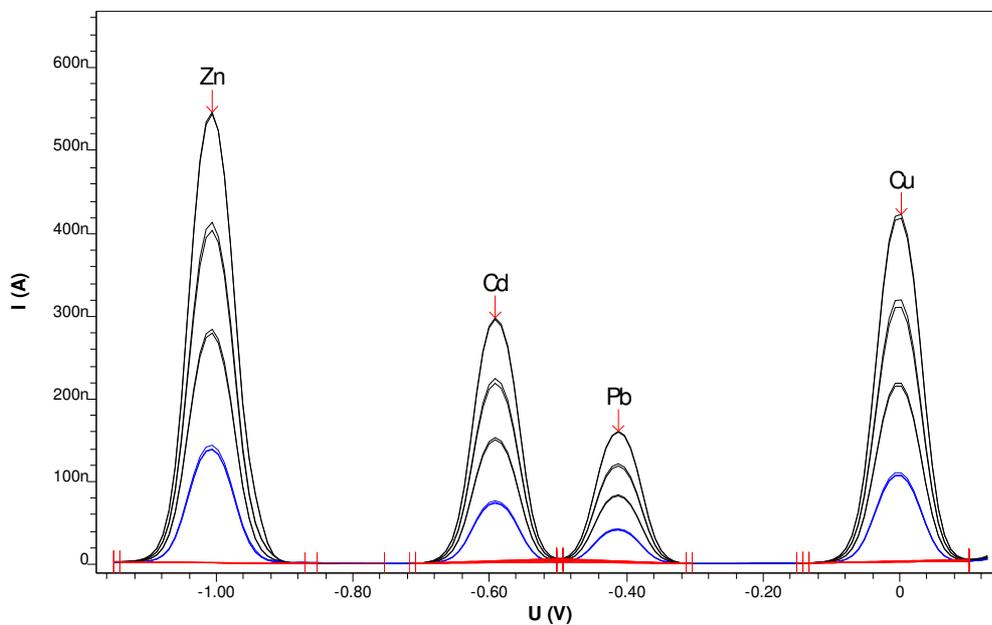
O voltamograma registrado neste estudo para Zn, Cd, Pb e Cu quando utilizado o eletrólito 3 é mostrado na Figura 10 b. A utilização deste eletrólito resulta em um voltamograma com boa resolução, entretanto o resultado de concentração de cobre apresentou valores baixos em relação ao valor verdadeiro. Neste caso, pode-se atribuir o baixo valor da concentração de cobre ao baixo pH na célula eletroquímica devido a utilização do ácido HClO<sub>4</sub> como solução eletrolítica (pH = 1,9).

Os voltamogramas obtidos na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu com o eletrólito 2 (CH<sub>3</sub>COOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>OH 1,0 mol L<sup>-1</sup>) e eletrólito 4 (CH<sub>3</sub>COOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e CH<sub>3</sub>COONa 0,5 mol L<sup>-1</sup>) apresentaram boa resolução, como pode se observado na Figura 11. Tendo em vista os resultados obtidos com estes dois eletrólitos, conclui-se que ambos podem ser empregados para a determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluente com o método voltamétrico desenvolvido neste trabalho. Entretanto, foi escolhido o eletrólito 4 por possuir em sua composição reagentes com menor grau de toxicidade.

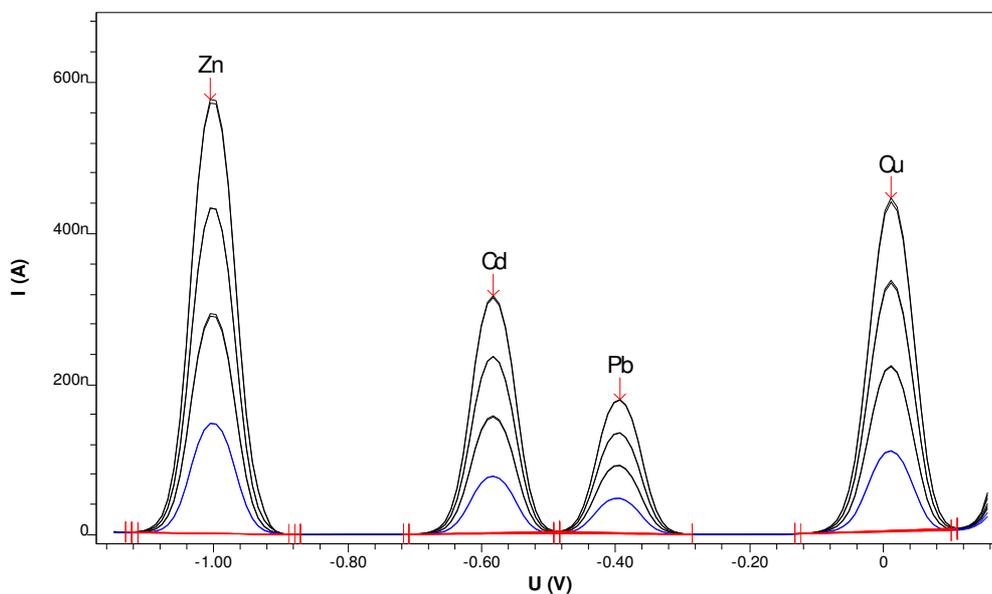
**Figura 10** - Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em padrão aquoso obtido com o método desenvolvido e o eletrólito: (a) 1 e (b) 3 (Condições: 1 mL do padrão aquoso Zn, Cd, Pb e Cu  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $t_d = 20 \text{ s}$ ;  $E_d = -1,15 \text{ V}$ ;  $V = 0,09 \text{ V s}^{-1}$ ; (a)  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 1,5 \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $0,5 \text{ mL HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



**Figura 11** - Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em padrão aquoso obtido com o método desenvolvido e o eletrólito: (a) 2 e (b) 4 (Condições: 1 mL do padrão aquoso Zn, Cd, Pb e Cu  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $t_d = 20 \text{ s}$ ;  $E_d = -1,15 \text{ V}$ ;  $V = 0,09 \text{ V s}^{-1}$ ; 0,5 mL de eletrólito (a)  $\text{CH}_3\text{COOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NH}_4\text{OH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).



(a)



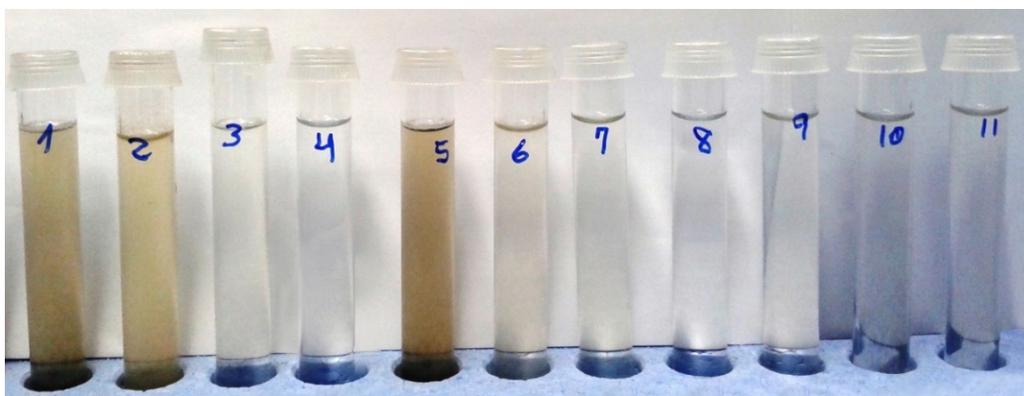
(b)

### 2.3. Preparo da Amostra

Considerando o preparo de amostra uma das etapas críticas da análise voltamétrica, realizou-se um estudo sobre os parâmetros de digestão das amostras de efluentes petroquímicos. O objetivo deste estudo era obter um procedimento que necessitasse menos tempo de irradiação e menor volume de reagentes, porém mantendo a confiabilidade quanto à obtenção de amostras homogêneas, livres de matéria orgânica e que produza resultados precisos e exatos. Para tanto, as variáveis volume de ácido nítrico, volume de peróxido de hidrogênio e tempo de digestão foram avaliadas através de planejamento fatorial.

Na Figura 12 são apresentadas as amostras resultantes das digestões do efluente SO realizadas conforme o planejamento fatorial. Os tubos numerados de 1 a 11 apresentam a amostra após digestão realizada com os parâmetros definidos na Tabela 13. Pode-se observar a diferença de coloração entre as amostras, destacando-se a maior intensidade das amostras 1 e 5, às quais não foram adicionados  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguidas da amostra 2, na qual foi adicionado apenas  $\text{HNO}_3$  e irradiada por 30 minutos (nível inferior de tempo do planejamento fatorial). Desta forma, presume-se que os reagentes possuem ação significativa na digestão do efluente petroquímico, bem como o tempo de irradiação.

**Figura 12** - Amostras resultantes das digestões do efluente SO realizadas conforme planejamento fatorial.



Os resultados de carbono residual e concentração de zinco obtidos por ICP OES para as amostras digeridas conforme planejamento experimental de avaliação do procedimento de digestão das amostras de efluente petroquímico são mostrados na Tabela 21.

**Tabela 21** - Resultados de carbono residual e concentração de zinco obtidos para a amostra digerida de efluente petroquímico.

Experimento	Ordem	HNO <sub>3</sub> (μL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	Tempo (s)	C <sub>residual</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )
1	5	0	0	30	1435	1,18
2	1	100	0	30	1742	1,33
3	7	0	50	30	1736	1,28
4	3	100	50	30	1197	1,31
5	4	0	0	120	1756	0,71
6	9	100	0	120	< LQ	1,32
7	6	0	50	120	786	1,30
8	2	100	50	120	1905	1,35
9	11	50	25	75	725	1,34
10	8	50	25	75	848	1,35
11	10	50	25	75	884	1,36

Uma avaliação inicial dos dados obtidos demonstra que os experimentos realizados no ponto central (50 μL de HNO<sub>3</sub>, 25 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 75 min de irradiação UV) e o experimento 8 (100 μL de HNO<sub>3</sub>, 50 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 120 min de irradiação UV) resultaram em amostras com menor concentração de carbono residual e maior valor de concentrações de zinco. A única exceção foi o valor de carbono residual determinado na amostra do experimento 8, resultado este que foi

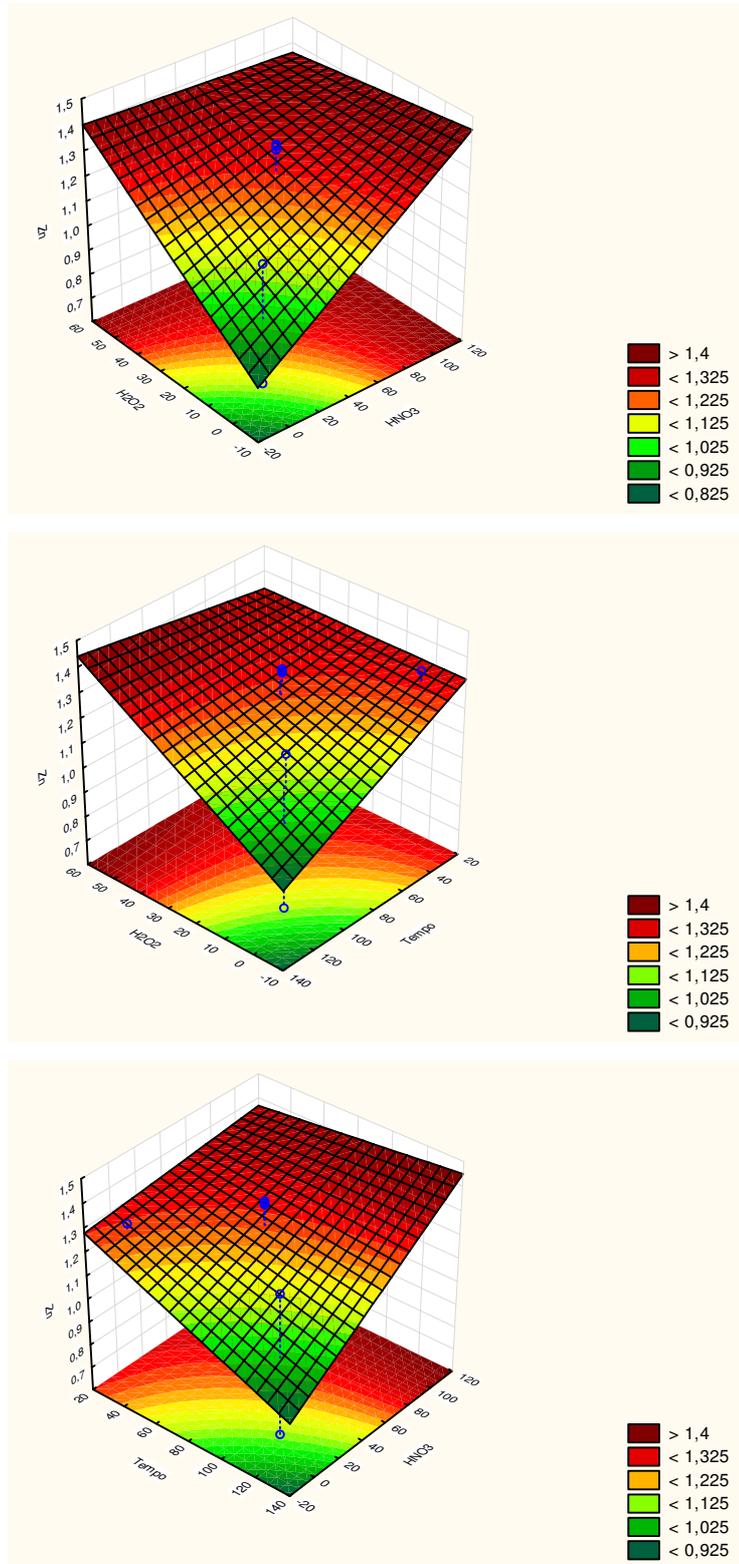
avaliado e considerado um *outlier*. Diante dos resultados, pode-se presumir que a digestão ideal para as amostras de efluente petroquímico seria a realizada no experimento 8 ou a realizada no ponto central do planejamento experimental.

O resultado desta avaliação preliminar é confirmado através das superfícies de resposta do planejamento experimental, as quais foram obtidas através do tratamento dos dados de concentração de zinco no programa Statistica, conforme apresentado na Figura 13. De acordo com a interpretação destas superfícies, quanto maior o volume de ácido nítrico, o volume de peróxido de hidrogênio e o tempo utilizados na digestão das amostras maior será a concentração de zinco encontrada.

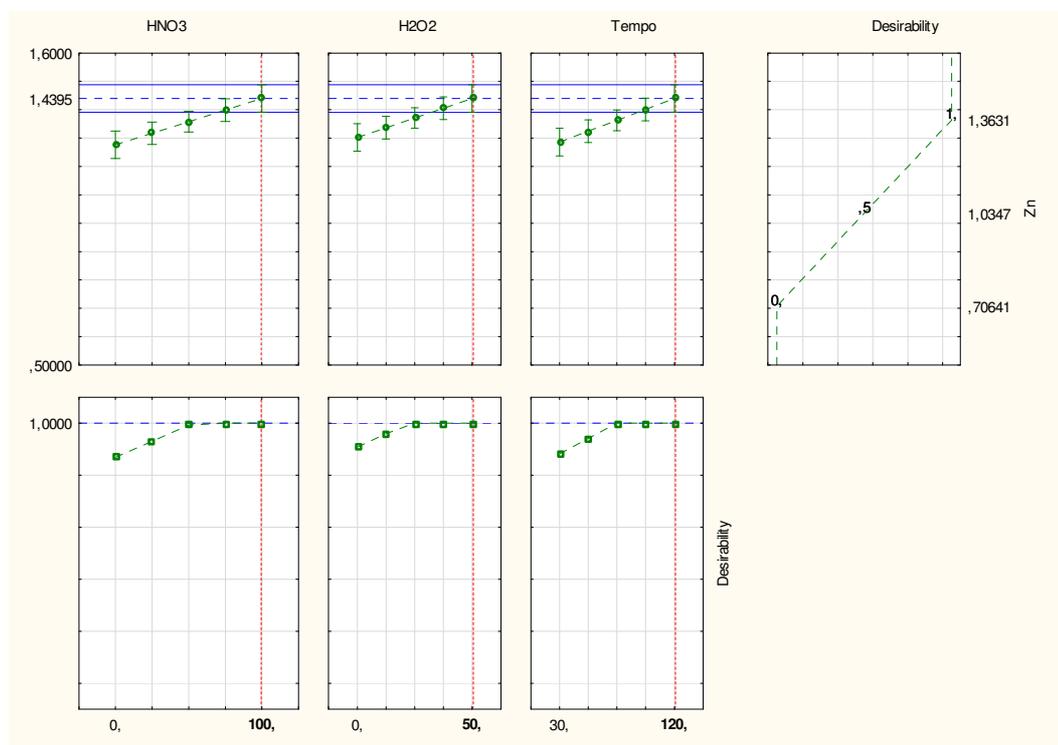
Para obtenção do ponto ótimo de digestão resultante do planejamento experimental, utilizou-se o perfil de desejabilidade mostrado na Figura 14. Os valores obtidos para cada variável no ponto ótimo global foram: 100  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico, 50  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio e 120 min de irradiação UV.

Entretanto, pode-se observar que o valor máximo de desejabilidade é obtido para toda a faixa de 50 a 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ , 25 a 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 75 a 120 min de irradiação UV. Como o objetivo deste estudo era reduzir o volume de reagentes e o tempo de irradiação UV, optou-se por utilizar os menores valores possíveis de cada variável estudada. Desta forma, o procedimento de digestão das amostras de efluente petroquímico foi realizado com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ , 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 75 min de irradiação UV.

**Figura 13** - Superfícies de resposta para a concentração de zinco obtida com o planejamento experimental.



**Figura 14** - Perfil de desejabilidade obtido no planejamento experimental para avaliação das variáveis de digestão das amostras de efluente petroquímico.



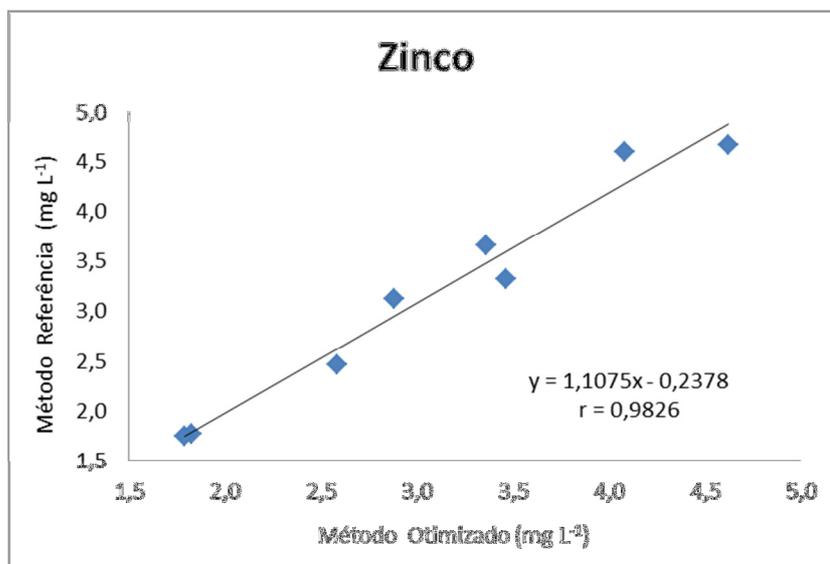
Após definição do procedimento de digestão das amostras de efluente petroquímico, realizou-se uma avaliação do mesmo para garantir a confiabilidade dos resultados. Assim, realizou-se a determinação de Zn em 8 amostras de efluente petroquímico (SO e SN), utilizando o método voltamétrico desenvolvido neste trabalho com o método de digestão de referência e, também, com o método de digestão desenvolvido neste estudo, sendo os resultados obtidos mostrados na Tabela 22. Tais resultados foram avaliados através do teste t de duas amostras em par para médias e, conforme apresentado na Tabela 46 (APÊNDICE E), os valores de  $t_{\text{observado}}$  são menores que os valores de  $t_{\text{crítico}}$  assim, não se pode rejeitar a hipótese nula que o método de digestão proposto neste trabalho e o método de digestão de referência são equivalentes.

**Tabela 22** - Valores de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn em amostras de efluente petroquímico com o método de digestão de referência e com o método proposto.

Amostras	Referência	Proposto
1	1,77	1,83
2	3,32	3,46
3	3,66	3,36
4	4,67	4,62
5	1,75	1,79
6	2,46	2,59
7	3,13	2,88
8	4,60	4,08

Na Figura 15 é apresentada a curva dos valores de concentração de Zn obtidos utilizando o método de digestão de referência *versus* o método de digestão desenvolvido. O alto coeficiente de regressão linear obtido para a curva confirma a equivalência entre os métodos de digestão, como havia sido indicado pelo teste t.

**Figura 15** - Gráfico de correlação dos resultados de Zn nas amostras de efluentes petroquímicos com o método de digestão de referência *versus* o método de digestão proposto.



Diante dos resultados apresentados neste estudo das variáveis do procedimento de digestão, considera-se que o mesmo possui a confiabilidade analítica necessária para ser implantado e utilizado como método de preparo da amostra de efluente petroquímico para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu por voltametria. Destaca-se que a otimização realizada nesta etapa do trabalho resultou numa redução de 50% dos volumes dos reagentes ácido nítrico e peróxido de hidrogênio) em relação ao utilizado no método de referência, gerando uma redução no consumo destes reagentes. Além disso, o procedimento desenvolvido obteve como vantagem a redução do tempo de irradiação UV das amostras de 120 para 75 min e, conseqüentemente, um aumento da vida útil da lâmpada de mercúrio e, principalmente, uma redução significativa no tempo total de análise para tal aplicação.

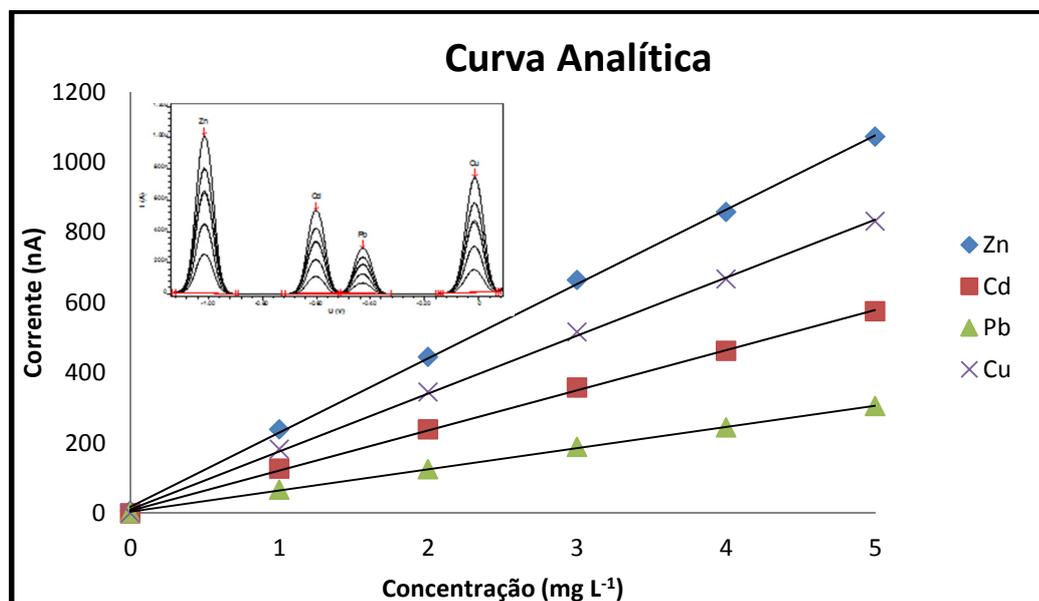
## **2.4. Validação do Método**

O método analítico para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu desenvolvido anteriormente foi validado estatisticamente para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos através do mesmo. Para tanto foram calculadas e avaliadas as seguintes figuras de mérito: linearidade e sensibilidade, limite de detecção e quantificação, efeito matriz, interferentes, precisão e exatidão. Os resultados são mostrados a seguir.

### **2.4.1. Linearidade e Sensibilidade**

Na Figura 16 são apresentadas as curvas analíticas obtidas para todos os metais através das quais se podem obter informações sobre a linearidade e a sensibilidade do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluente petroquímico desenvolvido neste trabalho.

**Figura 16** - Curvas analíticas do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.



As curvas analíticas demonstram excelente linearidade do método para uma ampla faixa de concentração, de aproximadamente três ordens de grandeza. As mesmas foram avaliadas estatisticamente e os dados da análise da regressão são apresentados no APÊNDICE B. As regressões foram significativas conforme evidenciam os elevados valores de F observados na análise de variância (ANOVA). Além disso, a partir da análise do intervalo de confiança para os coeficientes lineares das curvas analíticas, observa-se que o valor zero está incluído no intervalo e, portanto, o valor de cada coeficiente linear não é significativamente diferente de zero.

Na Tabela 23, podem-se observar as equações das curvas analíticas, bem como os coeficientes de correlação, as faixas lineares de trabalho e a sensibilidade obtida para todos os metais utilizando o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu desenvolvido neste trabalho. A sensibilidade ou concentração característica foi obtida a partir do coeficiente angular da curva analítica.

**Tabela 23** - Figuras de mérito do método analítico de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.

<b>Figuras de Mérito</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>
Equação da curva analítica	$211,46x + 18,857$	$114,27x + 7,8738$	$60,35x + 4,5129$	$165,03x + 11,415$
Coefficiente de correlação (r)	0,9997	0,9997	0,9996	0,9997
Faixa de Trabalho ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,011 a 5,0	0,005 a 5,0	0,015 a 5,0	0,005 a 5,0

O limite inferior da faixa analítica de trabalho foi definido a partir do valor do limite de quantificação calculado para cada um dos metais. O limite máximo da faixa foi definido a partir da curva analítica, considerando o nível de concentração mais alto do analito para o qual um coeficiente de correlação superior a 0,98 ainda é observado. As faixas lineares podem ser maiores, porém neste trabalho foram definidas de forma a atender as concentrações obtidas nas amostras de efluentes petroquímicos.

#### **2.4.2. Limite de Detecção e Quantificação**

Na Tabela 24 são mostrados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) calculados para o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos. Os valores de limite de detecção e quantificação para os metais Cd, Pb e Cu foram calculados como 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão obtido para 10 análises de uma amostra com nível dos analitos próximo aos valores esperados para o método. Esta amostra foi submetida a todas as etapas que constituem o método voltamétrico desenvolvido neste trabalho, incluindo a digestão com irradiação ultravioleta na presença de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Desta forma, garantiu-se que as possíveis contribuições

da matriz do efluente em estudo ao ruído e ao desvio padrão da leitura fossem consideradas na determinação do limite de detecção e quantificação.

**Tabela 24** - Limite de detecção de quantificação do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos.

	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,2	1,5	4,4	1,5
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10,6	4,8	14,8	4,8

No caso do zinco utilizou-se o desvio padrão obtido em 10 análises do branco no cálculo do limite de detecção e quantificação por não haver disponível uma amostra de efluente petroquímico isenta ou com baixa concentração do analito.

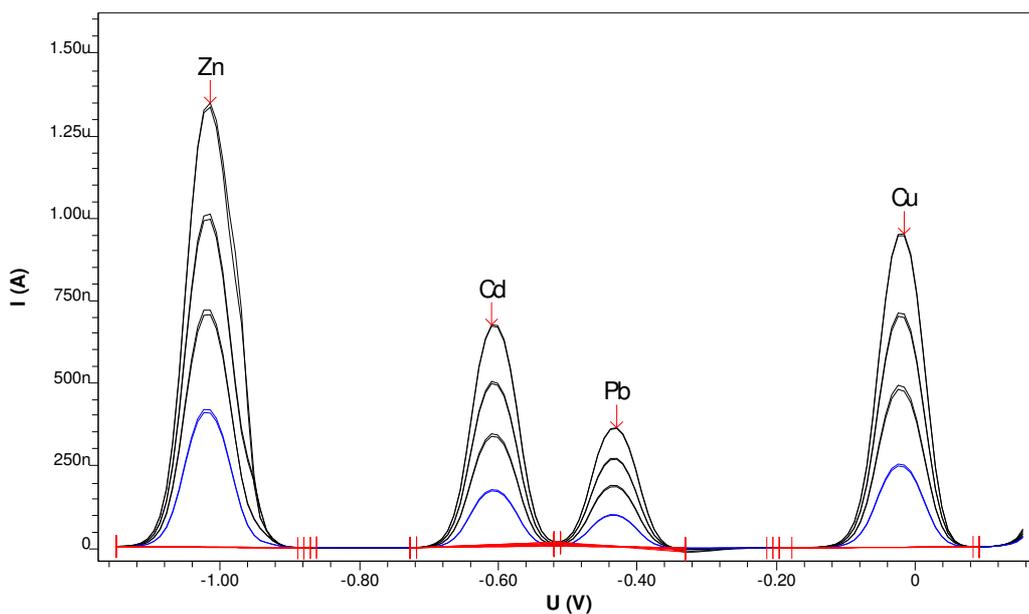
Destaca-se que os valores obtidos de limite de quantificação para o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluente petroquímico desenvolvidos neste trabalho são cerca de 2 a 10 vezes menores que os valores obtidos com método de referência (ICP OES), ratificando desta forma, o potencial que a voltametria possui como técnica analítica para análise de amostras de efluentes industriais.

### **2.4.3. Efeito de Matriz**

Na Figura 17 pode-se observar o voltamograma resultante da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em uma amostra de efluente petroquímico utilizando o método desenvolvido neste trabalho. Pode-se verificar boa resolução dos picos dos metais e também que este voltamograma não difere significativamente do voltamograma

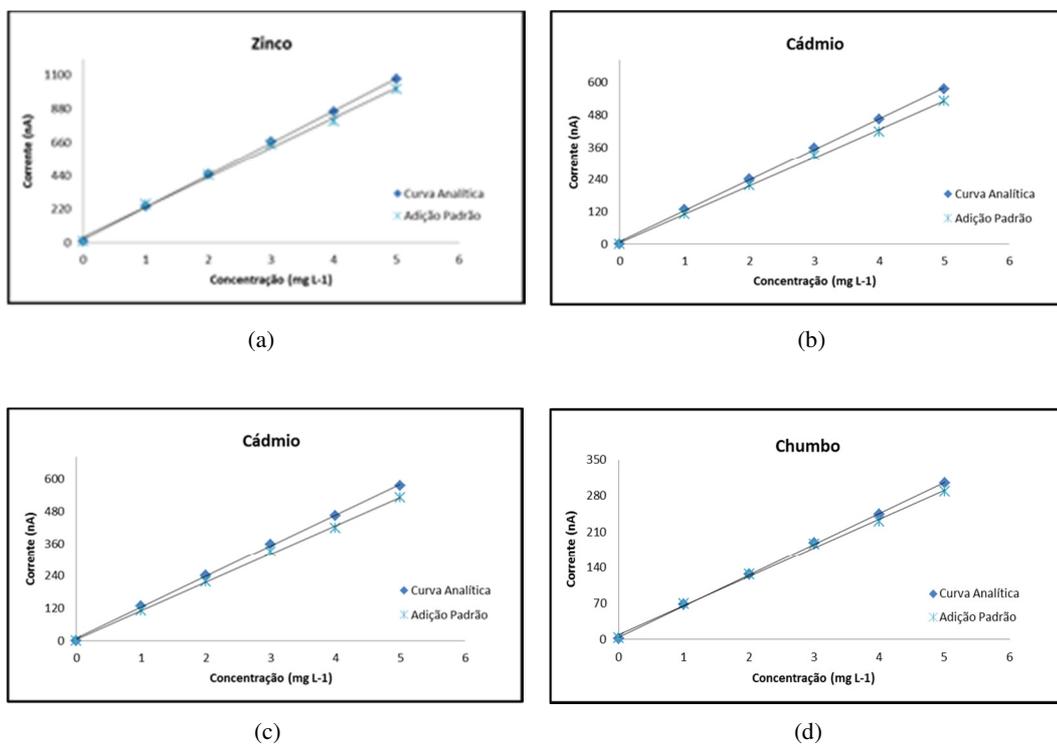
obtido com o padrão aquoso apresentado na Figura 11b, evidenciando assim, que não há efeito de matriz no método proposto.

**Figura 17** - Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostra de efluente petroquímico obtido com o método desenvolvido (Condições: 1 mL de amostra digerida com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ , 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 75 min de radiação UV;  $t_d = 20$  s;  $E_d = -1,15$  V;  $V = 0,09$  V  $\text{s}^{-1}$ ; 0,5 mL de eletrólito  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ).



Esta evidência foi ratificada avaliando o efeito de matriz a partir da análise estatística comparativa entre os coeficientes angulares da curva analítica obtida em água e da curva de adição-padrão a uma amostra de efluente após pré-tratamento, conforme mostrado na Figura 18.

**Figura 18** - Curvas analíticas e de adição-padrão do método de determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em efluente petroquímico.



Os coeficientes angulares foram comparados estatisticamente através do teste F e teste t, conforme Tabela 25. Para todos os metais aceitou-se a hipótese nula que as variâncias são equivalentes, uma vez que  $F_{\text{observado}} < F_{\text{crítico}}$ . Portanto, utilizou-se o teste t para duas amostras presumindo variâncias equivalentes. Como  $t_{\text{observado}} < t_{\text{crítico}}$  não se pode rejeitar a hipótese nula que os coeficientes angulares são equivalentes, ou seja, não apresentam diferença estatisticamente significativa. Portanto, tais resultados ratificam que não há efeito de matriz no método voltamétrico desenvolvido e a calibração direta a partir de padrões aquosos pode ser utilizada na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu.

**Tabela 25** - Testes estatísticos t e F para comparação dos coeficientes angulares das curvas analíticas e de adição padrão para o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos.

<b>Método</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Curva Analítica</b>	<b>Adição Padrão</b>
Zn	Equação da curva	211,46x + 18,857	195,99x + 36,488
	Número de pontos	6	6
	Coeficiente linear	0,9997	0,9982
	Variância residual	156580,3	134927,5
	F crítico 95%		5,05
	F observado		1,16
	t tabelado 95%		2,23
	t observado		0,10
Cd	Equação da curva	114,27x + 7,8738	105,11x + 4,7114
	Número de pontos	6	6
	Coeficiente linear	0,9996	0,9995
	Variância residual	45732,0	38709,2
	F crítico 95%		5,05
	F observado		1,18
	t tabelado 95%		2,23
	t observado		0,22
Pb	Equação da curva	60,353x + 4,5129	56,401x + 9,6414
	Número de pontos	6	6
	Coeficiente linear	0,9997	0,9988
	Variância residual	12754,7	11161,1
	F crítico 95%		5,05
	F observado		1,14
	t tabelado 95%		2,23
	t observado		0,08
Cu	Equação da curva	165,03x + 11,415	145,79x + 2,7381
	Número de pontos	6	6
	Coeficiente linear	0,9997	0,9995
	Variância residual	95381,6	74467,1
	F crítico 95%		5,05
	F observado		1,28
	t tabelado 95%		2,23
	t observado		0,34

#### 2.4.4. Interferentes

A seletividade do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos desenvolvido neste trabalho foi avaliada através da possível interferência de algumas espécies químicas nos resultados de concentração de cada metal. Como dito anteriormente, os valores de concentração para cada um dos interferentes foram definidos considerando-se o valor máximo já encontrado no histórico das amostras de SO e SN, conforme mostrado na Tabela 15. Para evitar reações indesejadas entre os compostos adicionados às amostras, os interferentes foram avaliados em dois grupos separadamente, sendo o Grupo 1 constituído por ânions (cloreto, fosfato, sulfato, sulfeto) e compostos orgânicos (benzeno, tolueno, p+m+o-xileno e fenol) e, o Grupo 2 por cátions (amônio, bário, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata e vanádio).

Os valores de concentrações dos metais Zn, Cd, Pb e Cu não puderam ser obtidos para a amostra de efluente do SO após adição dos interferentes, pois não houve condições de analisá-la sob as condições estabelecidas neste estudo. Devido a presença de material sólido característico deste efluente, ao adicionar os contaminantes na amostra observou-se forte turvação e, no caso dos contaminantes do grupo 1 (ânions e orgânicos), notou-se também mudança de colocação para verde. Tentou-se ainda, realizar a digestão da mesma, porém sem sucesso.

Por outro lado, obteve-se êxito na contaminação do efluente petroquímico do SN com as espécies químicas definidas para este estudo de interferentes. Desta forma, os valores de concentração dos metais obtidos para a amostra de SN com e sem adição dos concomitantes estudados são apresentados na Tabela 26. Os resultados foram avaliados utilizando-se, mais uma vez, os testes estatísticos F e t, conforme mostrado na Tabela 41 (APÊNDICE C). Observou-se que os resultados não apresentaram diferença significativa para nenhum dos metais estudados e,

também, que os compostos adicionados não provocaram interferências significativas na intensidade de corrente e na resolução dos picos.

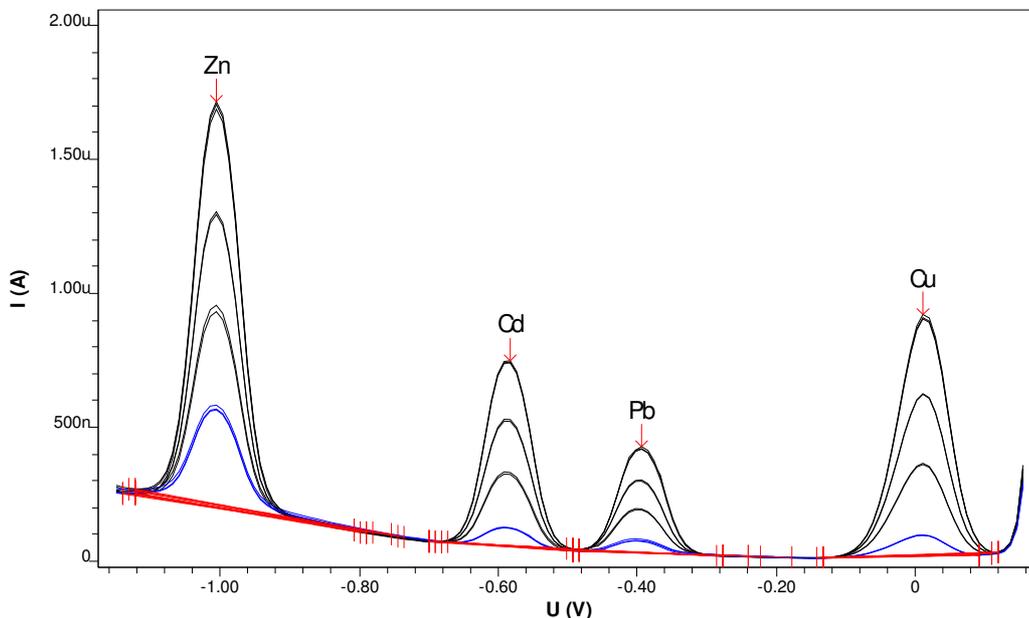
**Tabela 26** - Resultados de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn, Cd, Pb e Cu (média  $\pm$  1 desvio padrão) obtidos nas amostras de SN com e sem contaminação de espécies químicas.

Metal	Contaminantes		
	Amostra	Grupo 1	Grupo 2
Zinco	Original	$1,34 \pm 0,06$	$1,80 \pm 0,06$
	Com interferente	$1,29 \pm 0,06$	$1,95 \pm 0,18$
Cádmio	Original	$0,47 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,03$
	Com interferente	$0,45 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,07$
Chumbo	Original	$0,47 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,03$
	Com interferente	$0,47 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,03$
Cobre	Original	$0,38 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,03$
	Com interferente	$0,46 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,04$

Entretanto, na análise da amostra contaminada com o grupo 1 (ânions e orgânicos) notou-se apenas uma elevação da linha de base na região do potencial de pico do zinco, porém tal alteração não ocasionou impacto na determinação deste metal, conforme voltamograma mostrado na Figura 19.

Desta forma, pode-se concluir que as espécies avaliadas como possíveis interferentes não apresentaram influência significativa, nas condições citadas, sobre os resultados dos metais obtidos utilizando-se a metodologia desenvolvida neste trabalho. Portanto, o método analítico desenvolvido é adequado para a aplicação no monitoramento do efluente da indústria petroquímica considerando os possíveis interferentes que possam estar presentes nessa matriz.

**Figura 19** - Voltamograma da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu na amostra de efluente SN contaminada com os compostos do grupo 1 (Condições: 1 mL de amostra; 0,5 mL de eletrólito  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ );  $t_d = 20 \text{ s}$ ;  $E_d = -1,15 \text{ V}$ ;  $V = 0,09 \text{ V s}^{-1}$ ).



Além da interferência das espécies químicas estudadas, avaliou-se também a possível influência do aumento da concentração de cobre na determinação do zinco. De acordo com a literatura (SIRIANGKHAWUT *et al.*, 2011), o cobre e o zinco podem formar compostos intermetálicos, Cu-Zn, causando interferência na intensidade da corrente dos mesmos. No entanto, não há referências a partir de que razão de concentração esta interferência ocorre, por isso resolveu-se realizar esta avaliação utilizando as proporções entre o zinco e cobre de 1:1, 1:5, 1:10, 1:25 e 1:50.

Na Tabela 27 são mostrados os percentuais de recuperação de Zn na amostra de efluente petroquímico após contaminação com cobre. Observa-se que os valores recuperados estão dentro da faixa aceitável (80 a 120%) em todas as razões de concentrações avaliadas, indicando assim, que a interferência da

possível formação dos compostos intermetálicos não é significativa quando utilizadas as condições descritas neste estudo.

**Tabela 27** - Percentuais de recuperação de Zn na amostra de efluente petroquímico após contaminação com cobre nas proporções 1:1, 1:5, 1:10, 1:25 e 1:50.

<b>Proporção Zn:Cu</b>	<b>Zn % Recuperação</b>
1:1	99 ± 3
1:5	107 ± 10
1:10	97 ± 8
1:25	87 ± 11
1:50	98 ± 22

Esta constatação foi ratificada, através do resultado de teste estatístico (teste t para duas amostras em par para médias) que indicou a equivalência dos resultados obtidos sem e com as contaminações de cobre propostas, como mostrado na Tabela 28.

**Tabela 28** - Resultados do teste t para avaliação da interferência na determinação de Zn em efluente petroquímico após contaminação com cobre.

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Zn</i>	<i>s/ contaminação</i>	<i>c/ contaminação</i>
Média	1,75	1,711533333
Variância	0	0,015614867
Observações	5	5
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	<b>0,688335893</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,264541509	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,529083018	
t crítico bi-caudal	<b>2,776445105</b>	

#### 2.4.5. Precisão

A precisão foi avaliada em três níveis de concentração para os metais Cd, Pb e Cu, a partir de 10 análises de amostras do efluente petroquímico com adição padrão resultando em concentração final de aproximadamente 0,03; 0,30 e 3,00 mg L<sup>-1</sup>. No caso do zinco, não se avaliou o primeiro nível citado, pois não havia amostra nesta faixa de concentração ou isenta do analito. Assim, somente o segundo e terceiro nível foram avaliados. Os três conjuntos de dados foram submetidos ao teste de Dixon, para detecção e exclusão de valores anômalos, embora nenhum dos dados obtidos tenha sido excluído. Os valores de desvio padrão relativo (RSD) ao nível adicionado de analito foram menores que o limite máximo definido pelo critério de Horwitz [HORWITZ, 1982], conforme mostrado na Tabela 29. Desta forma, evidencia-se que o método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluentes petroquímicos desenvolvido neste trabalho possui precisão adequada para tal aplicação.

**Tabela 29** - Valores de RSD encontrados para os três níveis de concentração de Zn, Cd, Pb e Cu no teste de precisão do método desenvolvido.

Metal	Faixa de Concentração (mg L <sup>-1</sup> )					
	0,03		0,30		3,00	
	RSD	Horwitz	RSD	Horwitz	RSD	Horwitz
Zn	---	---	10,2%	11,9%	4,5%	8,4%
Cd	9,3%	16,7%	10,1%	11,9%	3,3%	8,4%
Pb	10,4%	15,1%	9,9%	11,9%	3,6%	8,4%
Cu	12,9%	16,7%	10,1%	11,9%	3,4%	8,4%

#### 2.4.6. Exatidão

A exatidão do método foi avaliada de quatro formas no presente trabalho: i. determinação dos metais em um padrão aquoso; ii. comparação dos valores obtidos nas amostras quando analisadas por outra técnica analítica; iii. análise dos fatores de recuperação obtidos a partir de adição de padrão às amostras reais e, iv. análise de amostras do interlaboratorial promovido por Laboratório Credenciado (Senai, PEP – Programa de Ensaio em Proficiência). Os resultados são apresentados nos itens a seguir.

##### 2.4.6.1. Padrão aquoso

A exatidão do método desenvolvido foi confirmada, inicialmente, pela avaliação da média e do intervalo de confiança das medidas obtidas na análise de um padrão aquoso contendo  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  dos metais Zn, Cd, Pb e Cu. Conforme mostrado na Tabela 30, a média está contida dentro do intervalo aceitável para o padrão utilizado, portanto pode-se considerar o método exato dentro dos critérios estatísticos.

**Tabela 30** - Resultados de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de Zn, Cd, Pb e Cu (média  $\pm$  intervalo de confiança) para o padrão aquoso.

	Média $\pm$ IC
<b>Zn</b>	$0,51 \pm 0,01$
<b>Cd</b>	$0,51 \pm 0,01$
<b>Pb</b>	$0,50 \pm 0,01$
<b>Cu</b>	$0,49 \pm 0,01$

IC = intervalo de confiança

#### **2.4.6.2. Comparação com outra técnica analítica (ICP OES)**

A avaliação da exatidão do método voltamétrico desenvolvido também foi realizada através da comparação dos resultados obtidos para amostras reais de efluentes petroquímicos com os resultados obtidos por outra técnica analítica, a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), após digestão total da amostra. Para tanto, foram coletadas amostras de efluente do SO e SN, totalizando 18 amostras, durante o período de aproximadamente 2 meses. Após coleta, as amostras foram homogeneizadas e bipartidas entre o laboratório da Braskem, o qual as digeriu e analisou com o método voltamétrico desenvolvido neste trabalho imediatamente após a coleta e, o laboratório externo que as analisou por ICP OES. As amostras encaminhadas para o laboratório externo foram preservadas em pH 2 com ácido nítrico e mantidas sob refrigeração.

Os resultados de concentração e desvio padrão obtidos na determinação dos metais nas amostras de efluente petroquímico são mostrados na Tabela 31. Os metais cádmio e chumbo não foram detectados em concentrações acima do limite de quantificação dos métodos nas amostras de efluente analisadas e por isso, não puderam ser comparados estatisticamente. Desta forma, avaliaram-se estatisticamente os dados obtidos na determinação de zinco e cobre e, posteriormente, adicionou-se padrão contendo os quatro metais estudados às amostras em concentrações distintas ao longo da faixa de trabalho para calcular o percentual de recuperação e, assim, avaliar a exatidão do método para os demais metais.

**Tabela 31** - Resultados da concentração (média  $\pm$  1 desvio padrão, mg L<sup>-1</sup>) de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico (SO e SN) analisadas por ICP OES e voltametria e seus respectivos desvios padrão.

Amostra	Zinco		Cádmio		Chumbo		Cobre	
	ICP OES	Voltametria	ICP OES	Voltametria	ICP OES	Voltametria	ICP OES	Voltametria
SO 1	1,75 $\pm$ 0,02	1,75 $\pm$ 0,06	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,022 $\pm$ 0,002
SO 2	1,78 $\pm$ 0,01	2,26 $\pm$ 0,07	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,01	<0,005
SO 3	0,34 $\pm$ 0,00	0,28 $\pm$ 0,01	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,032 $\pm$ 0,003
SO 4	0,66 $\pm$ 0,00	0,76 $\pm$ 0,05	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,014 $\pm$ 0,001
SO 5	0,27 $\pm$ 0,01	0,36 $\pm$ 0,04	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,020 $\pm$ 0,002
SO 6	0,35 $\pm$ 0,00	0,42 $\pm$ 0,06	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	<0,005
SO 7	0,32 $\pm$ 0,00	0,41 $\pm$ 0,01	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	<0,010	<0,005
SO 8	0,16 $\pm$ 0,00	0,20 $\pm$ 0,02	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,03	<0,005
SO 9	0,67 $\pm$ 0,03	0,80 $\pm$ 0,03	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	<0,010	0,010 $\pm$ 0,001
SN 1	0,66 $\pm$ 0,01	0,62 $\pm$ 0,02	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,03	0,028 $\pm$ 0,003
SN 2	0,75 $\pm$ 0,01	0,75 $\pm$ 0,02	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,01	0,012 $\pm$ 0,001
SN 3	0,46 $\pm$ 0,01	0,52 $\pm$ 0,01	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,024 $\pm$ 0,002
SN 4	0,67 $\pm$ 0,00	0,63 $\pm$ 0,02	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,024 $\pm$ 0,002
SN 5	0,63 $\pm$ 0,01	0,64 $\pm$ 0,07	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,018 $\pm$ 0,002
SN 6	0,67 $\pm$ 0,01	0,62 $\pm$ 0,04	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,021 $\pm$ 0,002
SN 7	1,10 $\pm$ 0,01	0,99 $\pm$ 0,11	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,013 $\pm$ 0,001
SN 8	0,68 $\pm$ 0,01	0,61 $\pm$ 0,05	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	0,02	0,021 $\pm$ 0,002
SN 9	1,60 $\pm$ 0,01	1,87 $\pm$ 0,02	<0,05	<0,005	<0,05	<0,015	<0,010	0,017 $\pm$ 0,001

Os resultados de concentração de zinco e cobre obtidos nas amostras de efluente petroquímicos por ICP OES e por voltametria foram avaliados estatisticamente através do teste t de duas amostras em par para médias, conforme mostrado na Tabela 32. Pode-se notar que  $t_{\text{observado}} < t_{\text{crítico}}$  logo, não se pode rejeitar a hipótese nula que os métodos são equivalentes.

**Tabela 32** - Teste estatístico t dos resultados de (a) zinco e (b) cobre para as amostras de efluente petroquímico analisadas por ICP OES e por voltametria.

Teste-t: duas amostras em par para médias		
	<i>ICP-OES</i>	<i>Voltametria</i>
Média	0,749444444	0,80512963
Variância	0,24001732	0,327469623
Observações	18	18
Correlação de Pearson	0,97989366	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	17	
Stat t	<b>-1,758349349</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,048337963	
t crítico uni-caudal	1,739606726	
P(T<=t) bi-caudal	0,096675926	
t crítico bi-caudal	<b>2,109815578</b>	

(a)

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Cu</i>	<i>ICP-OES</i>	<i>Voltametria</i>
Média	0,019722222	0,021166667
Variância	1,91077E-05	3,0697E-05
Observações	12	12
Correlação de Pearson	0,690256242	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	11	
Stat t	<b>-1,236693885</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,120977088	
t crítico uni-caudal	1,795884819	
P(T<=t) bi-caudal	0,241954175	
t crítico bi-caudal	<b>2,20098516</b>	

(b)

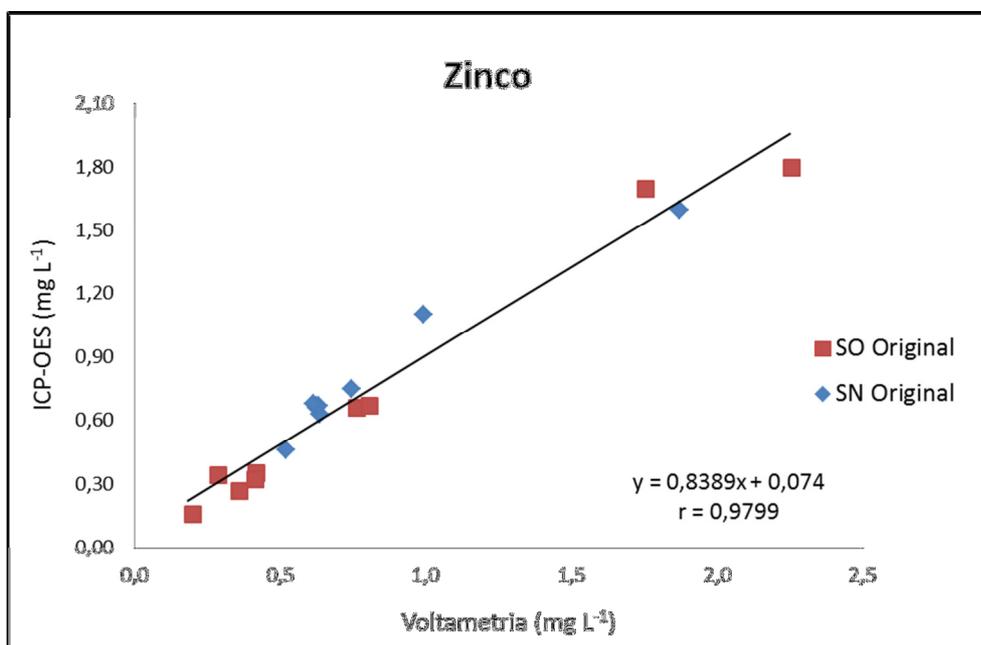
A compatibilidade dos resultados obtidos entre o método voltamétrico e o método de ICP OES é ratificada pelo excelente coeficiente linear obtido para a curva ICP OES *versus* Voltametria, mostrada na Figura 20. Diante destes resultados, pode-se afirmar que o método voltamétrico de determinação de zinco em amostras de efluente petroquímico desenvolvido neste trabalho é exato.

#### **2.4.6.3. Fator de recuperação**

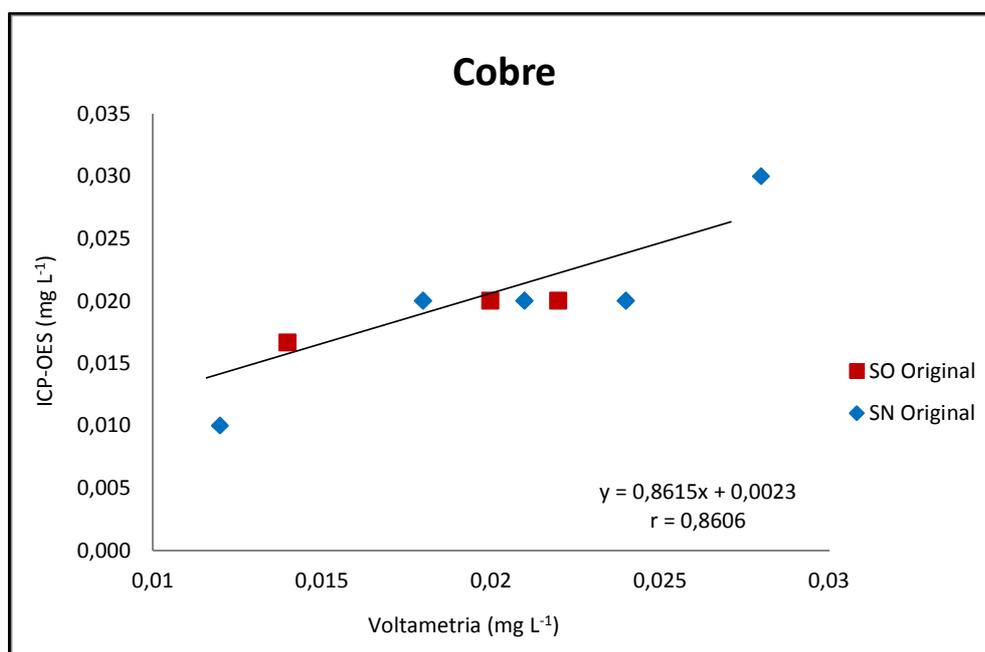
A partir dos resultados obtidos por ICP OES para as amostras de efluente petroquímico analisadas no item anterior percebeu-se a necessidade de adicionar padrão contendo Cd e Pb às amostras em concentrações distintas ao longo da faixa de trabalho para avaliação da exatidão do método na determinação de metais em efluentes petroquímicos. Aproveitou-se deste fato e incluiu-se também a adição de padrão de Zn e Cu às amostras para obter mais informações a respeito da exatidão deste método nas faixas de concentração em que não se encontrou amostras originais para analisar, completando assim, a validação estatística ao longo de toda a faixa de trabalho destes metais.

Desta forma, a validação da exatidão do método de determinação de metais em efluente petroquímico desenvolvido neste trabalho foi composta pela análise de 18 amostras dopadas para os analitos cádmio e chumbo e, 36 amostras (18 originais e 18 dopadas) para o zinco e cobre.

**Figura 20** - Correlação entre concentração de (a) zinco e (b) cobre nas amostras de efluentes petroquímicos obtidos por ICP OES *versus* Voltametria.



(a)



(b)

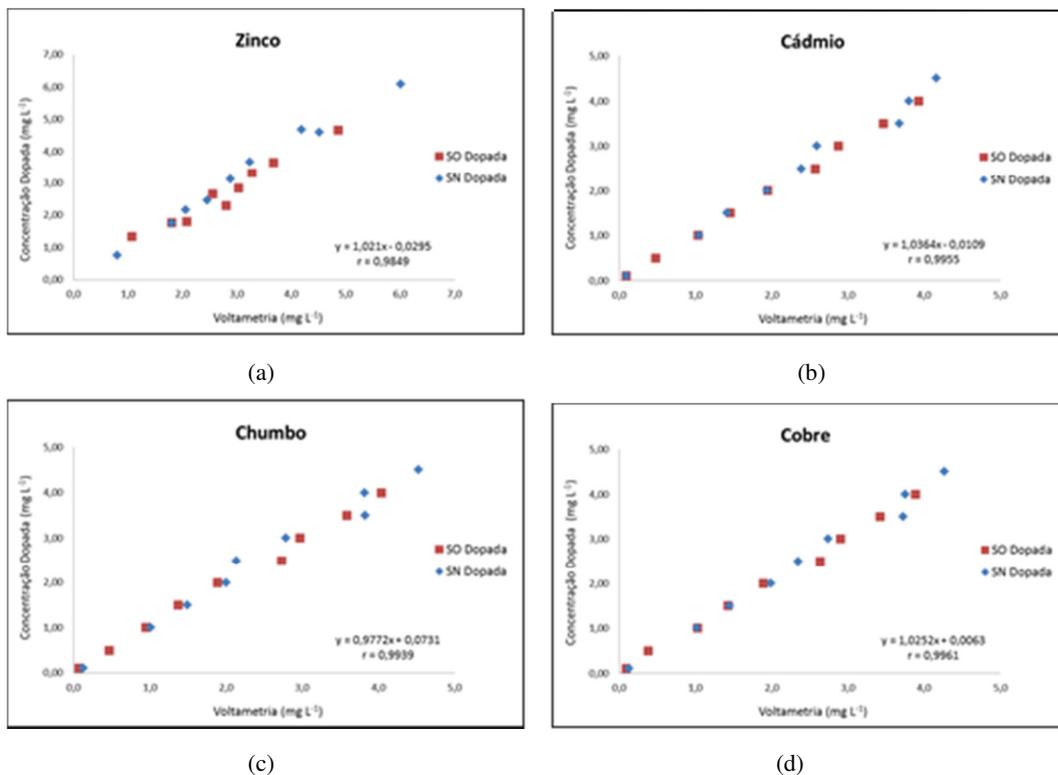
Na Tabela 33 são mostrados os valores de fator de recuperação e desvio padrão obtidos na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de efluente petroquímico dopadas. Observa-se valores de recuperação na faixa de 80 a 117% para Zn, 86 a 105% para Cd, 80 a 118% para Pb e 82 a 120% para Cu. Os resultados de concentração de metais obtidos também foram avaliados estatisticamente através do teste t de duas amostras em par para médias, conforme mostrado na Tabela 45 (APÊNDICE D). De acordo com os resultados  $t_{\text{observado}} < t_{\text{crítico}}$  assim, não se pode rejeitar a hipótese nula que os métodos são equivalentes.

As curvas obtidas na plotagem dos valores de concentração dopados *versus* os resultados de Zn, Cd, Pb e Cu obtidos na análise das amostras de efluente petroquímico utilizando o método voltamétrico desenvolvido são apresentadas na Figura 21. O coeficiente linear obtido para tais curvas, acima de 0,98, confirma que o método voltamétrico de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico desenvolvido neste trabalho é exato, corroborando com os resultados da avaliação estatística (teste t) e fatores de recuperação.

**Tabela 33** - Resultados da concentração (mg L<sup>-1</sup>) de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico (SO e SN) dopadas e seus respectivos fatores de recuperação (%) e desvios padrão.

Amostra	Concentração adicionada Zn, Cd, Pb e Cu	Zn			Cd		Pb		Cu		
		Concentração esperada	Concentração encontrada	Fator de recuperação	Concentração encontrada	Fator de recuperação	Concentração encontrada	Fator de recuperação	Concentração esperada	Concentração encontrada	Fator de recuperação
SO 1D	0,10	1,80	2,08	116 ± 1	0,09	91 ± 1	0,08	80 ± 8	0,12	0,10	81 ± 9
SO 2D	0,50	2,30	2,70	117 ± 1	0,48	96 ± 6	0,46	93 ± 7	0,51	0,41	80 ± 5
SO 3D	1,00	1,34	1,07	80 ± 7	1,04	104 ± 7	0,95	95 ± 8	1,02	1,03	101 ± 9
SO 4D	2,00	2,66	2,56	96 ± 2	1,95	97 ± 2	1,89	94 ± 2	2,02	1,89	94 ± 2
SO 5D	1,50	1,77	1,80	102 ± 2	1,46	97 ± 2	1,37	92 ± 2	1,52	1,43	94 ± 2
SO 6D	2,50	2,85	3,03	106 ± 1	2,57	103 ± 1	2,73	109 ± 1	2,52	2,64	105 ± 0
SO 7D	3,00	3,32	3,28	99 ± 8	2,88	96 ± 6	2,97	99 ± 5	3,02	2,90	96 ± 5
SO 8D	3,50	3,66	3,68	100 ± 2	3,46	99 ± 1	3,58	102 ± 2	3,50	3,42	98 ± 2
SO 9D	4,00	4,67	4,86	104 ± 1	3,93	98 ± 2	4,04	101 ± 2	4,03	3,89	96 ± 2
SN 1D	0,10	0,76	0,80	106 ± 6	0,10	96 ± 4	0,12	118 ± 16	0,13	0,12	92 ± 8
SN 2D	1,00	1,75	1,80	103 ± 3	1,05	105 ± 2	1,01	101 ± 3	1,02	1,02	100 ± 2
SN 3D	2,00	2,46	2,46	100 ± 3	1,94	97 ± 2	2,00	100 ± 3	2,02	1,99	99 ± 2
SN 4D	1,50	2,17	2,06	95 ± 3	1,41	94 ± 2	1,49	100 ± 3	1,52	1,45	95 ± 2
SN 5D	2,50	3,13	2,88	92 ± 2	2,39	96 ± 2	2,14	85 ± 4	2,52	2,35	93 ± 3
SN 6D	3,00	3,67	3,24	88 ± 4	2,59	86 ± 1	2,79	93 ± 0	3,02	2,74	91 ± 3
SN 7D	3,50	4,60	4,51	98 ± 0	3,68	105 ± 4	3,83	109 ± 3	3,55	3,73	105 ± 3
SN 8D	4,00	4,68	4,18	89 ± 7	3,80	95 ± 5	3,82	95 ± 6	4,02	3,75	93 ± 6
SN 9D	4,50	6,10	6,01	98 ± 4	4,16	92 ± 3	4,53	101 ± 4	4,50	4,27	95 ± 4

**Figura 21** - Correlação entre resultados de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu nas amostras de efluentes petroquímicos dopadas *versus* os valores obtidos com o método voltamétrico desenvolvido.



#### 2.4.6.4. Interlaboratorial

A exatidão do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluente petroquímico desenvolvido neste trabalho foi avaliada também através da análise das amostras oriundas do interlaboratorial PEP (Programa de Ensaio de Proficiência) 2013 promovido pelo laboratório do SENAI-CETIND, localizado em Lauro de Freitas, Bahia.

O desempenho dos Laboratórios participantes do interlaboratorial para cada analito foi avaliado em relação à exatidão, utilizando-se o índice-z, o qual se

baseia na propriedade do desvio padrão normal, sendo o desempenho considerado satisfatório quando  $|z| \leq 2,00$ .

As concentrações e o índice  $z$  calculado para os resultados da análise das amostras A e B através do método voltamétrico desenvolvido são apresentados na Tabela 34. De acordo com os valores de  $z$  calculados, os resultados apresentaram-se exatos e o desempenho do método foi considerado satisfatório.

**Tabela 34** - Resultados da determinação de Zn, Cd, Pb e Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em amostras do interlaboratorial PEP 2013 e valores de  $z$  utilizando o método voltamétrico desenvolvido.

	Amostra A			Amostra B		
	$X_D$	Voltametria	$z$	$X_D$	Voltametria	$z$
Zn	0,235	0,217	-0,98	0,874	0,846	-0,47
Cd	0,045	0,039	-1,26	0,018	0,016	-0,96
Pb	0,091	0,092	0,20	0,028	0,029	0,29
Cu	0,426	0,416	-0,40	0,018	0,020	0,49

Participaram deste programa interlaboratorial cerca de 40 laboratórios de diferentes indústrias e linhas de trabalho, sendo que as técnicas utilizadas para analisar as amostras e reportar os resultados foram: espectrofotometria no UV-VIS, espectrometria de absorção atômica com chama, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente. Dentre estes laboratórios, pôde-se observar que somente um participante, o qual pertence à área de prestação de serviços, utilizou a voltametria para analisar as amostras. Esta técnica não integra a lista das opções utilizadas pelos demais laboratórios participantes do interlaboratorial, demonstrando assim, o domínio da espectrometria na aplicação de determinação de metais, mesmo em uma matriz

mais simples (água). Desta forma, tornam-se claras as oportunidades de crescimento da voltametria em termos de utilização para métodos de determinação de metais em laboratórios de diversas áreas.

É importante ressaltar que este fato torna-se mais abrangente e latente quando se avalia a aplicação da voltametria para análise de matrizes industriais mais complexas, como os efluentes petroquímicos. Atualmente, não se tem conhecimento e não há reportado na literatura nenhum método voltamétrico de determinação de metais que esteja sendo empregado na rotina de monitoramento analítico de efluentes petroquímicos. Portanto, avaliando-se este cenário e o resultado satisfatório obtido por esta técnica, pode-se afirmar que a voltametria possui um amplo campo de aplicação na indústria petroquímica.

Diante de todos os resultados expostos na etapa de validação estatística do método de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu desenvolvido neste trabalho, considera-se que o mesmo demonstrou a confiabilidade analítica e robustez necessárias para ser implantado no monitoramento analítico do efluente petroquímico.

### **3. APLICAÇÃO – Determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico**

Dezesseis amostras (8 SO e 8 SN) coletadas em diferentes datas no sistema de efluentes da Braskem – Unidade de Insumos Básicos, em Camaçari, foram analisadas utilizando o método desenvolvido neste trabalho para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu. Os resultados são apresentados na Tabela 35.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 35 os valores de concentração de Zn, Cd, Pb e Cu no efluente do SO e SN estão de acordo com os

padrões estabelecidos na legislação vigente (Portaria IMA nº 12.064/09), conforme descrito no item 2 desta tese.

**Tabela 35** - Concentração de Zn, Cd, Pb e Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) encontrada em amostras de efluente (SO e SN) na Braskem – Unidade de Insumos Básicos, Camaçari.

Amostra	Ponto de Coleta	Zn	Cd	Pb	Cu
1	SN	0,93	<0,005	<0,015	0,03
2	SN	0,79	<0,005	<0,015	<0,005
3	SN	0,68	<0,005	<0,015	0,01
4	SN	0,84	<0,005	<0,015	0,01
5	SN	0,50	<0,005	<0,015	<0,005
6	SN	1,47	<0,005	<0,015	0,02
7	SN	0,89	<0,005	<0,015	0,02
8	SN	0,25	<0,005	<0,015	0,03
9	SO	0,63	<0,005	<0,015	<0,005
10	SO	0,52	<0,005	<0,015	<0,005
11	SO	0,87	<0,005	<0,015	<0,005
12	SO	1,92	<0,005	<0,015	<0,005
13	SO	0,55	<0,005	<0,015	<0,005
14	SO	0,90	<0,005	<0,015	<0,005
15	SO	1,17	<0,005	<0,015	<0,005
16	SO	1,02	<0,005	<0,015	0,01

Observa-se que dentre os metais determinados nas amostras de efluente petroquímico neste trabalho, o zinco é o mais presente tanto em termos de frequência quanto de concentração. Sendo a média de concentração para este metal  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  no efluente do sistema inorgânico (SN) e  $0,95 \text{ mg L}^{-1}$  no efluente do sistema orgânico (SO). Pode-se verificar também, que a concentração típica do cobre nas amostras de efluente é menor que os padrões exigidos pela legislação, sendo determinados valores abaixo do limite de quantificação do método para a

maioria das amostras. Normalmente, a presença destes metais no efluente da indústria petroquímica está associada a processos corrosivos, tratamento de água das torres de refrigeração ou à matéria prima.

#### **4. Prospecções de Métodos Voltamétricos na Análise de Efluentes Petroquímicos**

Conforme comentado anteriormente, a voltametria possui uma versatilidade muito interessante tanto em termos de materiais e técnicas de análise quanto de aplicações analíticas. Eletrólitos compostos por uma grande variedade de compostos; eletrodos sólidos, modificados ou de mercúrio; técnicas de pulso, de redissolução ou de adsorção são alguns exemplos que demonstram a diversidade de materiais e técnicas presentes na voltametria. Nas aplicações analíticas desta técnica, as possibilidades de desenvolvimento de métodos qualitativos e quantitativos são diversas. Além da determinação de metais, podem-se determinar também outros analitos, como alguns ânions e compostos orgânicos.

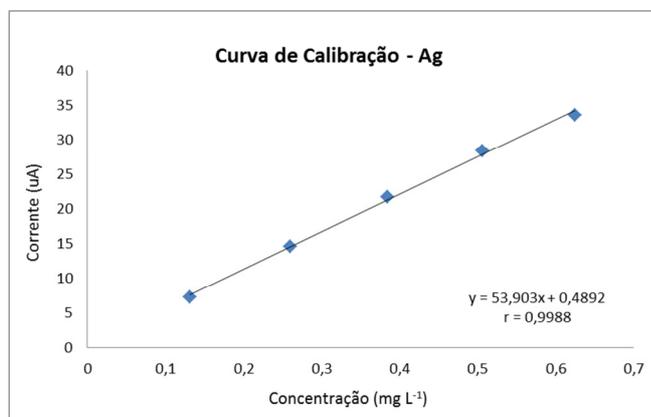
Diante disso, neste trabalho foram realizadas algumas prospecções analíticas com objetivo de explorar o potencial de outros métodos voltamétricos e verificar a aplicabilidade dos mesmos no atendimento da demanda analítica originada pelo monitoramento legal do efluente da indústria petroquímica. Utilizando-se padrões aquosos realizaram-se avaliações dos métodos de determinação de prata, níquel, cobalto e surfactantes através da determinação do percentual de recuperação do analito, linearidade e sensibilidade.

#### **4.1. Determinação de Prata, Níquel e Cobalto**

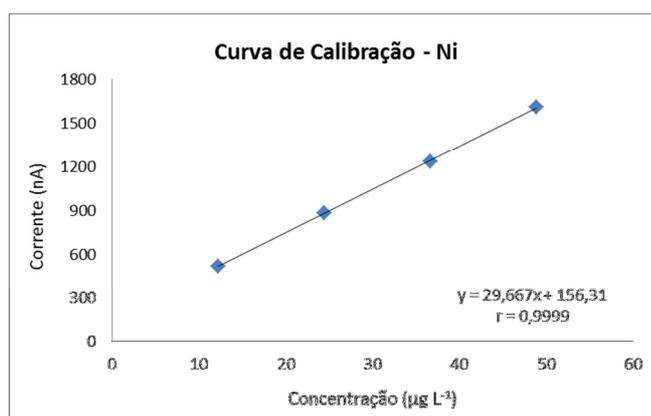
Para determinação de prata, nesta etapa do trabalho, a técnica utilizada continuou sendo a voltametria de redissolução anódica, porém substituiu-se o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) empregado na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu pelo eletrodo de disco rotativo (RDE) de carbono vítreo, pois a prata não é solúvel no mercúrio. No caso da prospecção do método de determinação de Ni e Co utilizou-se novamente o eletrodo de mercúrio (HMDE), porém com outra técnica. Como estes analitos não são eletroativos na superfície do mercúrio, a voltametria de redissolução adsortiva (AdSV) foi empregada com adição de dimetilglioxima (DMG) para determinação simultânea de ambos.

Na Figura 22 são apresentadas as curvas analíticas obtidas para todos os metais através das quais se podem obter informações sobre a linearidade e a sensibilidade dos métodos analíticos de determinação de metais prospectados neste trabalho. As curvas analíticas demonstram excelente linearidade dos métodos, possuindo coeficiente lineares maiores que 0,98. As mesmas foram avaliadas estatisticamente e os dados da análise da regressão são apresentados na Tabela 47 (APÊNDICE F). As regressões foram significativas conforme evidenciam os elevados valores de F observados na análise de variância (ANOVA). Além disso, a partir da análise do intervalo de confiança para os coeficientes lineares das curvas analíticas, observa-se que o valor zero está incluído no intervalo e, portanto, o valor de cada coeficiente linear não é significativamente diferente de zero.

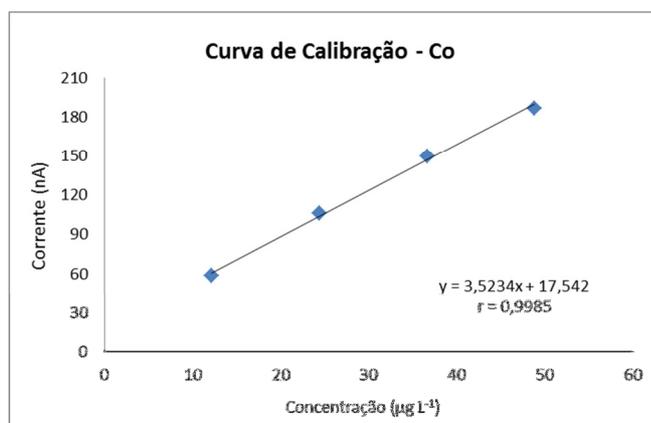
**Figura 22** - Curvas analíticas do método de determinação de (a) Ag e método de determinação de (b) Ni e (c) Co.



(a)



(b)



(c)

Na Tabela 36, podem-se observar as equações das curvas analíticas, bem como os coeficientes de correlação linear e a sensibilidade obtida para todos os metais utilizando o método de determinação de Ag e o método de determinação de Ni e Co. A sensibilidade ou concentração característica foi obtida a partir do coeficiente angular da curva analítica.

**Tabela 36** - Figuras de mérito dos métodos de determinação de Ag e determinação de Ni e Co.

<b>Figuras de Mérito</b>	<b>Ag</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
Equação da curva analítica	$53,903x + 0,4892$	$3,5234x + 17,542$	$29,667x + 156,31$
Coefficiente de correlação (r)	0,9988	0,9985	0,9999

A exatidão dos métodos prospectados foi confirmada, pela avaliação do fator de recuperação obtido na análise de amostra de efluente dopada com padrão contendo  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de Ag,  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de Co e em seguida, digerida. As amostras foram previamente analisadas por ICP OES e não foi detectada presença destes metais. Conforme mostrado na Tabela 37, o fator de recuperação de todos os metais foi aceitável de acordo com a faixa de 80 a 120%.

Pôde-se observar ao longo da prospecção que o método de determinação de Ag e o método de determinação de Ni e Co são exatos e possuem boa linearidade e sensibilidade, sendo promissores para a aplicação no monitoramento de efluentes petroquímicos, conforme exigência da legislação atual.

Entretanto, do ponto de vista operacional, o método de determinação de prata apresenta uma dificuldade em ser implantado na rotina de um laboratório de controle de qualidade industrial juntamente com os demais métodos de determinação de metais estudados neste trabalho. Esta dificuldade está

relacionada à necessidade de substituição do eletrodo de mercúrio, utilizado para determinação de Zn, Cd, Pb, Cu, Ni e Co, pelo eletrodo sólido de carbono vítreo. A substituição dos eletrodos não é considerada complexa, porém exige certo tempo do analista, além de gerar possíveis transtornos como desgaste da rosca de ajuste da gota de mercúrio, entupimento do capilar de vidro, sendo necessário trocar o mesmo e a agulha, aumentando os custos relativos à análise e diminuindo a disponibilidade do equipamento. Desta forma, a permanência do eletrodo de mercúrio no equipamento é mais interessante em termos de quantidade de resultados analíticos gerados, já que através dele pode-se determinar uma quantidade maior de metais nos efluentes. Este fato não inviabiliza de forma alguma, mas dificulta a implantação do método de determinação de prata na rotina de monitoramento de efluentes industriais.

**Tabela 37** - Concentrações encontradas ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e fatores de recuperação (%) de Ag, Ni e Co obtidos para o padrão aquoso.

Ag		Ni		Co	
Concentração encontrada	Fator de recuperação	Concentração encontrada	Fator de recuperação	Concentração encontrada	Fator de recuperação
0,54	108%	0,40	100%	0,09	90%
0,49	98%	0,45	113%	0,09	90%
0,53	105%	0,41	103%	0,10	100%
0,54	108%	0,39	98%	0,10	100%
0,55	110%	0,38	95%	0,10	100%
0,55	110%	0,39	98%	0,10	100%
0,55	110%	0,35	88%	0,10	100%
0,54	108%	0,37	92%	0,11	110%
0,54	108%	0,40	100%	0,11	110%
0,54	108%	0,34	85%	0,12	120%

## 4.2. Determinação de Surfactantes (LAS)

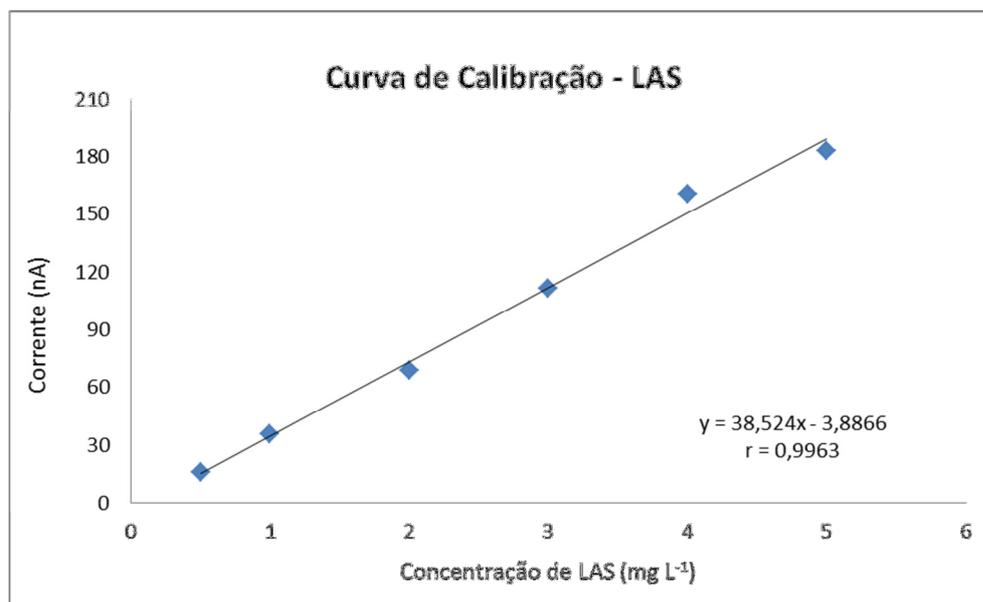
Por fim, nesta etapa de prospecções analíticas, utilizou-se a voltametria de corrente alternada (AC) para avaliação do método de determinação de surfactante (LAS) devido à conhecida capacidade da voltametria em determinar compostos orgânicos. Na indústria petroquímica a substituição do método atual de determinação de LAS no efluente (determinação espectrofotométrica com azul de metileno) é interessante devido ao elevado consumo de mão de obra e reagentes exigidos por este método, além de aumentar a confiabilidade e especificidade dos resultados obtidos.

Conforme dito anteriormente, a prospecção deste método foi realizada baseando-se nos parâmetros analíticos do método padrão da técnica AC existente no banco de dados do equipamento e no trabalho desenvolvido por SANDER & HENZE, 1997. Neste trabalho, os autores estudaram o comportamento voltamétrico de alguns surfactantes e desenvolveram um método de determinação da concentração total de surfactantes não iônicos e aniônicos em água. Devido as diferentes propriedades de adsorção de surfactantes aniônicos e não iônicos na superfície do eletrodo de mercúrio (HDME), torna-se possível a determinação da concentração total dos mesmos. Primeiramente, determina-se a concentração dos agentes tensoativos não iônicos, sem contribuição dos surfactantes aniônicos. Logo após, realiza-se a determinação da concentração total de surfactantes e, então, por subtração obtém-se a concentração de surfactantes aniônicos indiretamente.

Diante disso, a determinação do surfactante aniônico LAS por voltametria é uma alternativa para aplicação na análise do efluente petroquímico, sendo estudada neste trabalho através da obtenção de curva analítica para avaliação da linearidade e sensibilidade, como mostrado na Figura 23. A curva analítica apresentou excelente linearidade, possuindo coeficiente linear maior que 0,98. A avaliação estatística e os dados da análise da regressão são apresentados na Tabela

47 (APÊNDICE F). As regressões foram significativas conforme evidenciam os elevados valores de F observados na análise de variância (ANOVA). Além disso, a partir da análise do intervalo de confiança para o coeficiente linear da curva analítica, observa-se que o valor zero está incluído no intervalo e, portanto, o valor de cada coeficiente linear não é significativamente diferente de zero.

**Figura 23** - Curva analítica para a determinação de surfactante (LAS).



Apesar da excelente linearidade, o método prospectado não apresentou bom desempenho quanto à exatidão. Os valores do fator de recuperação obtidos na análise de um padrão aquoso contendo 1,4 mg L<sup>-1</sup> de LAS foram baixos considerando a faixa de aceitação (80 a 120%), conforme mostrado na Tabela 38. Além disso, observa-se elevada variabilidade entre os resultados dos fatores de recuperação (0,4 a 69,3%), o que indica que o método apresenta baixa precisão.

**Tabela 38** - Concentrações encontradas ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e fatores de recuperação (%) obtidos para o método de determinação de LAS.

<b>LAS</b>	
<b>Concentração encontrada</b>	<b>Fator de recuperação</b>
0,01	0,4%
0,01	0,4%
0,04	3,1%
0,01	0,9%
0,22	15,5%
0,01	0,8%
0,97	69,3%
0,64	45,6%
0,21	15,3%
0,25	18,1%

Diante destes resultados, considera-se que a determinação de surfactante LAS por voltametria deve ser mais amplamente estudada para obtenção de um método com confiabilidade analítica adequada à análise do efluente petroquímico.

*Capítulo VI*

*Conclusão*



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método voltamétrico desenvolvido neste trabalho utilizando digestão com ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e irradiação UV associada à técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV) foi eficaz para a determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de efluente petroquímico.

As condições das principais variáveis voltamétricas e do procedimento de digestão foram definidas utilizando técnicas de otimização multivariada baseada em planejamentos fatoriais. Os ganhos provenientes das avaliações realizadas podem ser observados pela redução no tempo total de análise, devido ao ajuste dos valores das variáveis: tempo de depósito, velocidade de varredura e tempo de irradiação UV, os quais passaram de 90 para 20 s, 0,06 para 0,09 V s<sup>-1</sup> e 120 para 75 min, respectivamente. Destaca-se também, o ganho obtido pela redução de 50% do volume de eletrólito utilizado na análise e dos reagentes utilizados na digestão, minimizando a possibilidade de contaminação das amostras e geração de resíduos de análise. Desta forma, o método voltamétrico de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em efluente desenvolvido neste trabalho mostrou-se vantajoso em relação ao consumo de tempo e reagentes e, conseqüentemente, velocidade de resposta e custos analíticos, fatores importantes no desenvolvimento de métodos analíticos.

Além disso, o método voltamétrico desenvolvido apresentou elevada confiabilidade analítica. A exatidão foi comprovada através da comparação dos resultados obtidos pelo método voltamétrico proposto e a técnica ICP OES, bem como pela recuperação adequada dos analitos a partir de soluções de adição padrão às amostras de efluente petroquímico e análise da amostra de programa interlaboratorial. As faixas de precisão observadas foram de 9,3 a 12,9% e 3,3 a 4,5% para amostras reais de efluentes petroquímicos com concentrações ao nível de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Com uma ampla faixa linear de trabalho, de

aproximadamente quatro ordens de grandeza, os métodos também se destacam por sua excelente sensibilidade e baixos limites de detecção na faixa de 1,5 a 4,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , cerca de 2 a 10 vezes mais baixos que os valores reportados pelo método de referência (ICP OES). Vale ressaltar também, que o método desenvolvido neste trabalho não é impactado pelo efeito de espécies concomitantes usualmente presentes nas matrizes de efluentes petroquímicos.

Nas prospecções analíticas realizadas pôde-se observar que o método de determinação de Ag e o método de determinação de Ni e Co são exatos e possuem boa linearidade e sensibilidade, sendo promissores para a aplicação no monitoramento de efluentes petroquímicos, conforme exigência da legislação atual. A determinação de surfactante (LAS) por voltametria também se mostrou potencialmente vantajosa para o monitoramento do efluente petroquímico, possuindo boa linearidade e sensibilidade, porém deve ser mais estudada para obtenção de um método com confiabilidade analítica adequada a tal aplicação.

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, torna-se evidente que as necessidades da indústria, em desenvolver métodos com confiabilidade e etapas analíticas mais fáceis de padronizar mesmo com a alta complexidade e variabilidade da matriz, baixa demanda de mão de obra, minimização do tempo e custo de análise, volume de amostra e resíduo gerado, podem ser supridas pela voltametria, tornando esta técnica adequada e promissora à rotina de análise do efluente da indústria petroquímica.

# *Referências*



ACHTERBERG, E. P.; HERZL, V. M. C.; BRAUNGARDT, C.B.; MILLWARD, G. E. Metal behavior in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution*, **2003**, 121, 283-292.

AIRADO-RODRIGUEZ, D.; GALEANO-DIAZ, T.; DURAN-MERAS, I. Determination of trans-resveratrol in red wine by adsorptive stripping square-wave voltammetry with medium exchange. *Food Chemistry*, **2010**, 122, 1320-1326.

BANKS, C. E.; HYDE, M. E.; TOMCIK, P.; JACOBS, R.; COMPTON, R. G. Cadmium detection via boron-doped diamond electrodes: surfactant inhibited stripping voltammetry. *Talanta*, **2004**, 62, 279-286.

BARD, J. A.; FAULKNER, I. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2<sup>o</sup> Edição, John Wiley & Sons, **2001**.

BAREK, J. 50 Anniversary of Nobel Prize for Polarography. *Polarography Loung*, **2009**.

BAREK, J.; FOGG, A. G.; MUCK, A.; ZIMA, J. Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2001**, 3, 291-298.

BAREK, J.; ZIMA, J. Eighty Years of Polarography: History and Future. *Electroanalysis*, **2002**, 15, 463-471.

BERSIER, P. M.; CARLSSON, L.; BERSIER, J. *Topics in Current Chemistry*, Ed. Springer, **1994**, 170, 113-127.

BERZAS, J. J.; RODRIGUEZ, J.; CASTAÑEDA, G.; VILLASEÑOR, M. J. Voltammetric behavior of sildenafil citrate (Viagra) using square wave and

adsorptive stripping square wave techniques: Determination in pharmaceutical products. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 417, 143-148.

BRASKEM. Monitoramento dos Sistemas de Efluentes Orgânico e de Águas Não Contaminadas. Instrução de Trabalho (IT-0603-00004) – Unidade de Insumos Básicos, UNIB, BRASKEM, **2011**.

BRASKEM. Controle dos Parâmetros dos Efluentes Líquidos da Unidade de Insumos Básicos da Braskem. Procedimento (PR-0603-00045) – Unidade de Insumos Básicos, UNIB, BRASKEM, **2012**.

BRASKEM, [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br) , **2013a**. Acessado em 15/07/2013.

BRASKEM, Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico, Benzeno, **2013b**, [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br). Acessado em 07/02/2014.

BRASIL, **2011**, RESOLUÇÃO CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BUFFLE, J.; TERCIER-WAEBER, M. L. Voltammetric environmental trace metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements. *Trends in Analytical Chemistry*, **2005**, 24, 172-191.

CAI, Q.; KHOO, S. B. Determination of trace aluminium by differential pulse adsorptive stripping voltammetry of aluminium(II) -8-hydroxyquinoline complex. *Analytica Chimica Acta*, **1993**, 276, 99-108.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de

metais traços em águas naturais. *Química Nova*, **2002**, 25, 808-813.

CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 2177–2182.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. *Química Nova*, **2003**, 26, 913-921.

CHAKRABORTY, P., CHAKRABARTI, C. L. Chemical speciation of Co, Ni, Cu, and Zn in mine effluents and effects of dilution of the effluent on release of the above metals from their metal–dissolved organic carbon (DOC) complexes. *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 571, 260–269.

COLES, J. A.; FARLEY, S. R.; PIPE, R. K. Alteration of the immune response of the common marine mussel *Mytilus edulis* resulting from exposure to cadmium. *Diseases of Aquatic Organisms*, 22, **1995**, 59-65.

COLOMBARA, R.; TAVARES, M. F. M.; MASSARO, S. Determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar: características e aplicações. *Química Nova*, **1997**, 20, 512-518.

DE CARVALHO, L. M.; SPENGLER, C.; GARMATZ, J. C.; DO NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; DEL-FABRO, L.; RADIS, G.; BOLLI, A. A.; GARCIA, S. C.; MORO, A. M.; DA ROSA, M. B. Determinação voltamétrica de metais em águas e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta. *Química Nova*, **2008**, 31, 1336-1342.

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, **2003**, 26, 81-89.

DE SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.;

PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, **2004**, 27, 790-797.

DESMOND, D.; LANE, B.; ALDERMAN, J.; HILL, M.; ARRIGAN, D. W. M.; GLENNON, J. D. An environmental monitoring system for trace metals using stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B*, **1998**, 48, 409–414.

DIAZ, T. G.; GUIBERTEAU, A.; SOTO, M. D. L.; ORTIZ, J. M. Determination of dimethoate in olive oil by adsorptive stripping square-wave voltammetry. *Electroanalysis*, **2006**, 18, 695-702.

DOMINGUEZ, O.; SANLLORENTE, S.; ARCOS, M. J. Application of an optimization procedure of adsorptive stripping voltammetry for the determination of chromium in wine. *Electroanalysis*, **1999**, 11, 1273-1279.

EL HARMOUDI, H.; ACHAK, M.; FARAHI, A.; LAHRICH, S.; EL GAINI, L.; ABDENNOURI, M.; BOUZIDI, A.; BAKASSE, M.; EL MHAMMEDI, M.A. Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode. *Talanta*, 115, **2013**, 172-177.

EL MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; HBID, M.; BAKASSE, M.; HBID, T.; CHTAINI, A. Electrochemical determination of cadmium(II) at platinum electrode modified with kaolin by square wave voltammetry. *Journal of Hazardous Materials*, **2009 a**, 170, 590–594.

EL MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; NAJIHA, R.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Micro-extraction and trace determination of cadmium by square wave voltammetry at the carbon paste electrode impregnated with  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . *Materials Chemistry and Physics*, **2009 b**, 115, 567–571.

EPA – United States Environmental Protection Agency.  
www.epa.gov/ttn/atw/hlthef. Acessado em 07/02/2014.

ESPADA-BELLIDO, E.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; GARCÍA-VARGAS, M. Sensitive adsorptive stripping voltammetric method for determination of lead in water using multivariate analysis for optimization. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 166, 1326–1331.

ESTADOS UNIDOS. NORMA 3030 – Preliminary Treatment of Samples. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 20th, 1999.

FARGHALY, O. A.; GHANDOUR, M. A. Square-wave stripping voltammetry for direct determination of eight heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter. *Environmental Research*, **2005**, 97, 229-235.

FAVARON, R. Desenvolvimento de Métodos Voltamétricos para Determinação de Zinco, Cobre, Chumbo, Níquel, Estanho e Cromo em Águas Tratadas de Efluentes de Galvanoplastias. Campinas, SP. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, **2004**.

FELIX, F. S.; LICHTIG, J.; DOS SANTOS, L. B. O.; MASINI, J. C. Determination of Cd, Pb and Ni by Square Wave Stripping Voltammetry in Particulate Matter Collected in Workplace Atmosphere of some Brazilian Industrial Foundries. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, **2005**, 16, 801-807.

GHOLIVAND, M. B.; NASSAB, H. R.; FAZELI, H. Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium (VI) complexed with 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *Talanta*, **2005**, 65, 62–66.

GHONEIM, E. M. Simultaneous determination of Mn(II), Cu(II) and Fe(III) as 2-

(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol complexes by adsorptive cathodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode. *Talanta*, **2010**, 82, 646–652.

GHONEIM, M. M.; TAWFIK, A.; KHASHABA, P. Y. Cathodic adsorptive stripping square-wave voltammetric determination of nifedipine drug in bulk, pharmaceutical formulation and human serum. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 375, 369-375.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, **1996**, 325, 111-133.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: situação atual e perspectivas. *Petroquímica*, **2005**, 76-81.

GUIBERTEAU, A.; GALEANO, T.; MORA, N.; PARRILHA, P.; SALINAS, F. Study and determination of the pesticide Imidacloprid by square wave adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, **2001**, 53, 943-949.

HEINIG, K.; VOGT, C. Determination of surfactants by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, **1999**, 20, 3311-3328.

HELENO, F. F.; LIMA, A. C.; AFONSO, R. J. C. F.; COUTRIM, M. X. Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida. *Química Nova*, **2010**, 33, 329-336.

HENZE, G. Introduction to Polarography and Voltammetry. Suíça: Metrohm, **2003**.

HEPPLER, F.; SANDER, S.; HENZE, G. Determination of tin traces in water samples by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **1996**, 319, 19-24.

HORWITZ, W. Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs. *Analytical Chemistry*, **1982**, 54 (1), 67A-76A.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wasterwater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, **2004**, 26, 343.

IMA, **2009**, Portaria nº 12.064, de 30 de dezembro de 2009. Licença de operação do Pólo Petroquímico de Camaçari.

INAM, R.; SOMER, G. A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry. *Food Chemistry*, **2000**, 69, 345-350.

IVARSSON, P.; KRANTZ-RÜLCKER, C.; WINQUIST, F.; LUNDSTRÖM, I. A Voltammetric Electronic Tongue. *Chemical Senses*, **2005**, 30, 258–259.

JANG, A. M.; ZOU, Z.; LEE, K. K.; AHN, C. H.; BISHOP, P. L. Potentiometric and voltammetric polymer lab chip sensors for determination of nitrate, pH and Cd(II) in water. *Talanta*, **2010**, 83, 1–8.

JORGE, E. O.; ROCHA, M. M.; FONSECA, I. T. E.; NETO, M. M. M. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*, **2010**, 81, 556–564.

KEMPEGOWDA, R. G.; MALINGAPPA, P. Diazonium functionalized exfoliated graphitic carbon as a binderless and covalently modified

electrochemical interface for mercury sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, **2013**, 478-485.

KIPTOO, J. K.; NGILA, J. C.; SAWULA, G. M. Speciation studies of nickel and chromium in wastewater from an electroplating plant. *Talanta*, **2004**, 64, 54–59.

KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A.; KOUPPARIS, M. Determination of trace cobalt(II) by adsorptive stripping voltammetry on disposable microfabricated electrochemical cells with integrated planar metal-film electrodes. *Talanta*, **2009**, 77, 1137–1142.

KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. 1° ed. rev., Piracicaba, **2010**.

LAU, O.; CHENG, O. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **1998**, 376, 197-207.

LI, D.; JIA, J.; WANG, J. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers–Nafion composite modified bismuth film electrode. *Talanta*, **2010**, 83, 332–336.

LISK, D. J. Recent Developments in the Analysis of Toxic Elements. *Science*, **1974**, 184, 1137-1141.

LOCATELLI, C.; TORSI, T. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 509, 80–89.

MASARIK, M.; KIZEK, R.; KRAMER, K. J. Application of avidin-biotin

technology and adsorptive transfer stripping square-wave voltammetry for detection of DNA hybridization and avidin in transgenic avidin maize. *Analytical Chemistry*, **2003**, 75, 2663-2669.

MASSART, D.L. Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A, Data Handling in Science and Technology- v. 20 A, Elsevier Science B.V, New York, **1997**.

MELUCCI, D.; LOCATELLI, C. Sequential voltammetric determination of trace metals in meals. *Microchemical Journal*, **2007**, 85, 321–328.

MONTICELI, J. J.; MARTINS, J. P. S. A Luta pela Água nas Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari. 1ª ed., Capivari-SP, Editora EME, **1993**.

MOREIRA, C.; FERNANDES, E.; GOMES, G. L.; DVORSAK, P.; HEIL, T. B. B.; BASTOS, V. D. Potencial de Investimentos no Setor Petroquímico Brasileiro. *Petroquímica*, **2007**, 147-152.

NARIAGU, I. O. History occurrence and uses of vanadium. In: I.O. Nariagu, editor. *Vanadium in the environment*, New York: Wiley, 1, **1996**, 14.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. ; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, 2º ed., Editora da Unicamp, Campinas, Brasil, **1996**.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria, 4º ed., Editora Bookman, Campinas, Brasil, **2010**.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, **2002**, 25, 772-776.

NOR, Y. M.; MCNEAL, B. L. Square-wave anodic-stripping voltammetry - determination of trace-metals in aqueous extracts of soil samples. *Chemical Speciation and Bioavailability*, **1993**, 5, 135-140.

NOROOZIFAR, M.; KHORASANI-MOTLAGH, M; TAHERI A. Determination of cyanide in wastewaters using modified glassy carbon electrode with immobilized silver hexacyanoferrate nanoparticles on multiwall carbon nanotube. *Journal of Hazardous Materials*, 185, **2011**, 255-261.

OSTAPCZUK, P.; VALENTA, P.; NURNBERG, H. W. Square wave voltammetry - a rapid and reliable determination method of Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co in biological and environmental samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1986**, 214, 51-64.

PARHAM, H.; ZARGAR, B. Simultaneous coulometric determination of iodide, bromide and chloride in a mixture by automated coupling of constant current chronopotentiometry and square wave voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **2002**, 464, 115-122.

PENTEADO; J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*, **2006**, 29, 1038-1046.

POLÁK, J.; JANÁČEK, L. Application of polarography in petrochemical analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **1989**, 8, 145-150.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; DASTANGOO, H. Differential pulse anodic stripping voltammetry of copper in dichloromethane: application to the analysis of human hair. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 405, 135-144.

PRESTES, E. C.; DOS ANJOS, V. E.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T.; Copper,

Lead and Cadmium Loads and Behavior in Urban Stormwater Runoff in Curitiba, Brazil. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, **2006**, 17, 53-60.

PUNRAT, E.; CHUANUWATANAKUL, S.; KANETA, T.; MOTOMIZU, S.; CHAILAPAKUL, O. Method development for the determination of arsenic by sequential injection/anodic stripping voltammetry using long-lasting gold-modified screen-printed carbon electrode. *Talanta*, 116, **2013**, 1018-1025.

RADI, A.; BELTAGI, A. M.; GHONEIM, M. M. Determination of ketorolac in human serum by square wave adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, **2001**, 54, 283-289.

REBOUCAS, M. V.; DOS SANTOS, J. B.; DOMINGOS, D.; MASSA, A. R. C. G. Near-infrared spectroscopic prediction of chemical composition of a series of petrochemical process streams for aromatics production. *Vibrational Spectroscopy*, **2010a**, 52, 97–102.

REBOUCAS, M. V.; DOMINGOS, D.; SANTOS, A. S. O.; SAMPAIO, L. Determination of trace metals in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Comparison between direct injection and microemulsion pretreatment procedures. *Fuel Processing Technology*, **2010b**, 91, 1702–1709.

REICHART, E.; OBENDORF, D. Determination of naringin in grapefruit juice by cathodic stripping differential pulse voltammetry at the hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, **1998**, 360, 179-187.

SAMPEDRO, M. C., DE BALUGERA, Z. G.; GOICOLEA, A.; BARRIO, R. J. Determination of the insecticide pyridafenthion in river water, soils and wine by adsorptive stripping voltammetry. *Food Additives and Contaminants*, **1998**, 15, 793-800.

SANDER, S.; HENZE, G. AC-Voltammetric Determination of the Total Concentration of Nonionic and Anionic Surfactants in Aqueous Systems. *Electroanalysis*, 3, **1997**, 243-246.

SANTOS, L. B.; DE SOUZA, M. T. F.; PAULINO, A. T.; GARCIA, E. E.; NOGAMI, E. M.; GARCIA, J. C.; DE SOUZA, N. E. Determination of aluminum in botanical samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry as Al-8-hydroxyquinoline complex. *Microchemical Journal*, 112, **2014**, 50-55.

SCHOLZ, F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experimental and Application*. Germany: Ed. Springer, **2002**.

SENTHILKUMAR, S.; SARASWATHI, R. Electrochemical sensing of cadmium and lead ions at zeolite-modified electrodes: Optimization and field measurements. *Sensors and Actuators B*, **2009**, 141, 65–75.

SETTLE, F. *Handbook Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Foster City, Prentice Hall, **1997**.

SHIH, Y.; ZEN, J. An electrochemical sensor based on a clay-coated screen-printed electrode for the determination of arbutin. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 412, 63-68.

SILVA, P. R. M.; EL KHAKANI, M. A.; CHAKER, M.; DUFRESNE, A.; COURCHESNE, F. Simultaneous determination of Cd, Pb, and Cu metal trace concentrations in water certified samples and soil extracts by means of Hg-electroplated-Ir microelectrode array based sensors. *Sensors and Actuators B*, **2001**, 76, 250-257.

SIRIANGKHAWUT, W.; GRUDPAN, K.; JAKMUNEE, J. Sequential injection anodic stripping voltammetry with monosegmented flow and in-line UV digestion

for determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in water samples. *Talanta*, **2011**, 84, 1366– 1373.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, F. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição, São Paulo, Bookman, **2002**.

SLADKOV, V.; DAVID, F.; FOUREST, B. Copper-mercury film electrode for cathodic stripping voltammetric determination of Se(IV). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 375, 300-305.

SOARES, H. M. V. M.; VASCONCELOS, M. T. S. D. Potentiometric stripping analysis vs. differential pulse anodic stripping voltammetry for copper (II) analysis at relatively positive deposition potential. *Analytica Chimica Acta*, **1995**, 303, 255-263.

VOLIKAKIS, G. J.; EFSTATHIOU, C. E. Fast screening of total flavonols in wines, tea-infusions and tomato juice by flow injection/adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 551, 124-131.

VYSKOCIL, V.; BAREK, J. Mercury Electrodes: Possibilities and Limitations in Environmental Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2009**, 39, 173–188.

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 2ª edição, Nova York, Wiley-VCH, **2001**.

YARDIM, Y.; GÜLCAN, M.; ŞENTÜRK Z. Determination of vanillin in commercial food product by adsorptive stripping voltammetry using a boron-doped diamond electrode. *Food Chemistry*, 141, **2013**, 1821-1827.

ZAYED, S. I. M.; ISSA, Y. M. Cathodic adsorptive stripping voltammetry of

drotaverine hydrochloride and its determination in tablets and human urine by differential pulse voltammetry. *Bioelectrochemistry*, **2009**, 75, 9-12.

ZEN, J. M.; TSAI, D. M.; YANG, H. H. Direct determination of vitamin C in fruit juices using a polyviologen-modified electrode. *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1597-1600.

ZHONG, Y. S.; NI, Y. N.; KOKOT S. Application of differential pulse stripping voltammetry and chemometrics for the determination of three antibiotic drugs in food samples. *Chinese Chemical Letters*, 23, **2012**, 339-342.

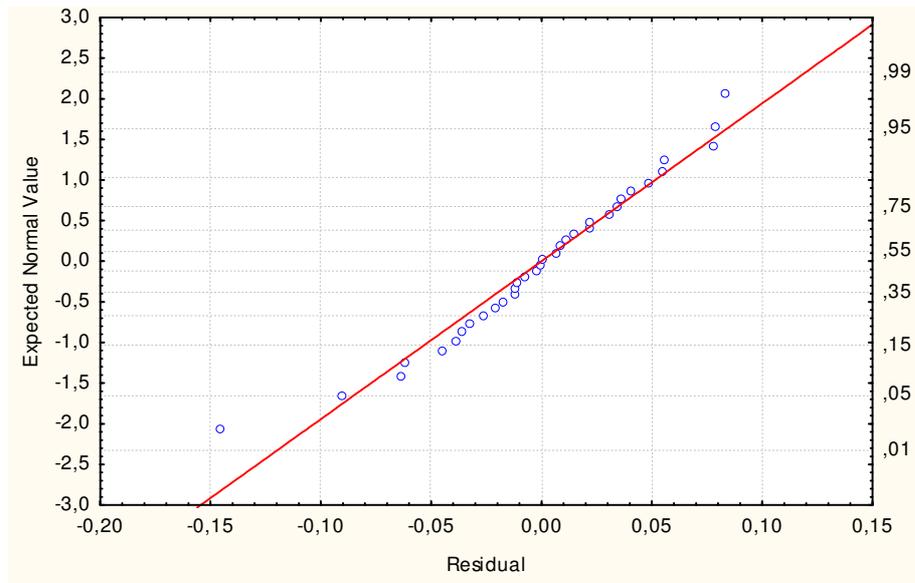
ZUHRI, A. Z. A.; VOELTER, W. Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis of metals, pharmaceuticals and biomolecules. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1998**, 360, 1-9.

# *Apêndices*

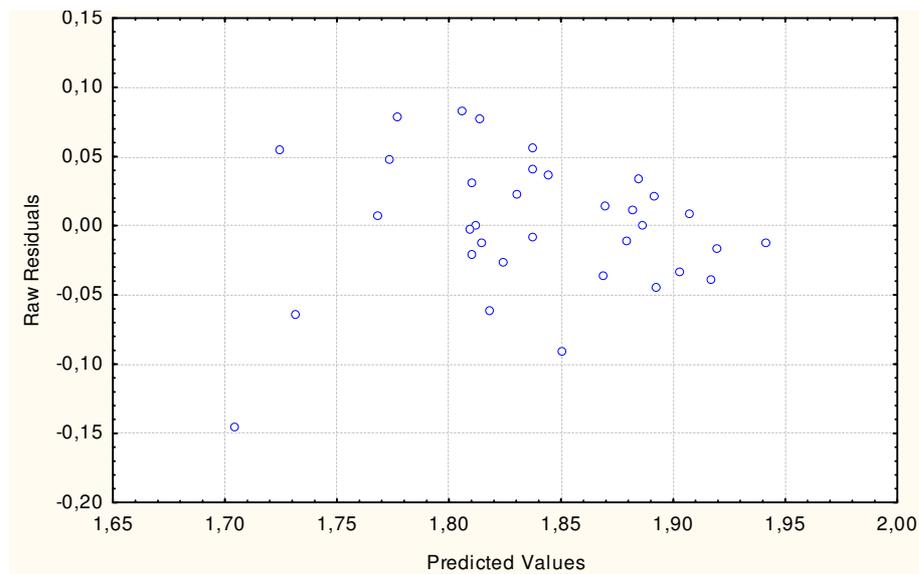


## APÊNDICE A

**Figura 24** - Gráficos de resíduos do planejamento experimental do procedimento de determinação de Zn, Cd, Pb e Cu: (a) valor normal esperado vs residual e (b) residual vs valor predito.



(a)



(b)

## APÊNDICE B

**Tabela 39** - Resultados da análise estatística das curvas analíticas do método de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu.

RESUMO DOS RESULTADOS - CURVA ANALÍTICA Zn						
<i>Estatística de regressão</i>						
R múltiplo	0,999741733					
R-Quadrado	0,999483533					
R-quadrado ajustado	0,999354416					
Erro padrão	10,05413916					
Observações	6					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	782497,1571	782497,1571	7740,927219	1,00044E-07	
Resíduo	4	404,3428571	101,0857143			
Total	5	782901,5				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	18,85714286	7,276651693	2,591458771	0,060590688	-1,346081119	39,06036683
Concentração Teórica (mg/L)	211,4571429	2,403398954	87,98253928	1,00044E-07	204,7842376	218,1300481

(a)

RESUMO DOS RESULTADOS - CURVA ANALÍTICA Cd						
<i>Estatística de regressão</i>						
R múltiplo	0,999644183					
R-Quadrado	0,999288493					
R-quadrado ajustado	0,999110616					
Erro padrão	6,377562044					
Observações	6					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	228497,1489	228497,1489	5617,866322	1,89886E-07	
Resíduo	4	162,6931905	40,67329762			
Total	5	228659,8421				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	7,873809524	4,615740532	1,705860516	0,163230259	-4,941540683	20,68915973
Concentração Teórica (mg/L)	114,2671429	1,524528922	74,95242706	1,89886E-07	110,034372	118,4999137

(b)

## APÊNDICE B

(continua)

**Tabela 40** - Resultados da análise estatística das curvas analíticas do método de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu.

(continua)

RESUMO DOS RESULTADOS - CURVA ANALÍTICA Pb						
<i>Estatística de regressão</i>						
R múltiplo	0,999762664					
R-Quadrado	0,999525385					
R-quadrado ajustado	0,999406731					
Erro padrão	2,750811569					
Observações	6					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	63743,17889	63743,17889	8423,877329	8,44858E-08	
Resíduo	4	30,26785714	7,566964286			
Total	5	63773,44675				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	4,512857143	1,990891247	2,266752214	0,086035803	-1,014743116	10,0404574
Concentração Teórica (mg/L)	60,35285714	0,657569737	91,78168297	8,44858E-08	58,52715086	62,17856342

(c)

RESUMO DOS RESULTADOS - CURVA ANALÍTICA Cu						
<i>Estatística de regressão</i>						
R múltiplo	0,999679787					
R-Quadrado	0,999359677					
R-quadrado ajustado	0,999199596					
Erro padrão	8,73749174					
Observações	6					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	476602,5143	476602,5143	6242,84817	1,53788E-07	
Resíduo	4	305,3750476	76,3437619			
Total	5	476907,8893				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	11,4152381	6,32373225	1,80514254	0,145366103	-6,142257357	28,97273355
Concentração Teórica (mg/L)	165,0285714	2,08866002	79,01169641	1,53788E-07	159,2295215	170,8276213

(d)

## APÊNDICE C

**Tabela 41** - Resultados dos testes estatísticos F e t para avaliação da possível interferência de espécies concomitantes na determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em amostra do efluente petroquímico do SN.

<b>Ânions + Orgânicos</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes		
<i>Zn</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>	<i>Zn</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>
Média	1,366	1,303666667	Média	1,366	1,303666667
Variância	0,003517	0,004126333	Variância	0,003517	0,004126333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Hipótese da diferença	0	
F	<b>0,85233056</b>		gl	4	
P(F<=f) uni-caudal	0,460139555		Stat t	<b>1,234922147</b>	
F crítico uni-caudal	<b>0,052631579</b>		P(T<=t) uni-caudal	0,1422203	
			t crítico uni-caudal	2,131846786	
			P(T<=t) bi-caudal	0,2844406	
			t crítico bi-caudal	<b>2,776445105</b>	
<b>Cátions</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes		
<i>Zn</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>	<i>Zn</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>
Média	1,83	1,957333333	Média	1,83	1,957333333
Variância	0,003648	0,032774333	Variância	0,003648	0,032774333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Hipótese da diferença	0	
F	<b>0,111306612</b>		gl	2	
P(F<=f) uni-caudal	0,100158328		Stat t	<b>-1,155630122</b>	
F crítico uni-caudal	<b>0,052631579</b>		P(T<=t) uni-caudal	0,183619562	
			t crítico uni-caudal	2,91998558	
			P(T<=t) bi-caudal	0,367239123	
			t crítico bi-caudal	<b>4,30265273</b>	

(a)

## APÊNDICE C

(continua)

**Tabela 42** - Resultados dos testes estatísticos F e t para avaliação da possível interferência de espécies concomitantes na determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em amostra do efluente petroquímico do SN.

(continua)

<b>Ânions + Orgânicos</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes		
<i>Cd</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>	<i>Cd</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>
Média	0,472	0,455666667	Média	0,472	0,455666667
Variância	0,003787	0,000804333	Variância	0,003787	0,000804333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Variância agrupada	0,002295667	
F	<b>4,708246995</b>		Hipótese da diferença	0	
P(F<=f) uni-caudal	0,175185131		gl	4	
F crítico uni-caudal	<b>19</b>		Stat t	<b>0,417509191</b>	
			P(T<=t) uni-caudal	0,348871249	
			t crítico uni-caudal	2,131846786	
			P(T<=t) bi-caudal	0,697742499	
			t crítico bi-caudal	<b>2,776445105</b>	
<b>Cátions</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes		
<i>Cd</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>	<i>Cd</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>
Média	1,007	0,986333333	Média	1,007	0,986333333
Variância	0,000601	0,004580333	Variância	0,000601	0,004580333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Hipótese da diferença	0	
F	<b>0,131213158</b>		gl	3	
P(F<=f) uni-caudal	0,115993309		Stat t	<b>0,497290652</b>	
F crítico uni-caudal	<b>0,052631579</b>		P(T<=t) uni-caudal	0,326573205	
			t crítico uni-caudal	2,353363435	
			P(T<=t) bi-caudal	0,65314641	
			t crítico bi-caudal	<b>3,182446305</b>	

**(b)**

## APÊNDICE C

(continuação)

**Tabela 43** - Resultados dos testes estatísticos F e t para avaliação da possível interferência de espécies concomitantes na determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em amostra do efluente petroquímico do SN.

(continua)

<b>Ânions + Orgânicos</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes		
<i>Pb</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>	<i>Pb</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>
Média	0,546	0,548333333	Média	0,546	0,548333333
Variância	0,005425	0,001856333	Variância	0,005425	0,001856333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Variância agrupada	0,003640667	
F	<b>2,922427725</b>		Hipótese da diferença	0	
P(F<=f) uni-caudal	0,254944149		gl	4	
F crítico uni-caudal	<b>19</b>		Stat t	<b>-0,04736221</b>	
			P(T<=t) uni-caudal	0,482247467	
			t crítico uni-caudal	2,131846786	
			P(T<=t) bi-caudal	0,964494933	
			t crítico bi-caudal	<b>2,776445105</b>	
<b>Cátions</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes		
<i>Pb</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>	<i>Pb</i>	<i>s/ interferentes</i>	<i>c/ interferentes</i>
Média	1,073666667	1,033	Média	1,073666667	1,033
Variância	0,000766333	0,001083	Variância	0,000766333	0,001083
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Hipótese da diferença	0	
F	<b>0,707602339</b>		gl	4	
P(F<=f) uni-caudal	0,414383562		Stat t	<b>1,637915921</b>	
F crítico uni-caudal	<b>0,052631579</b>		P(T<=t) uni-caudal	0,088390678	
			t crítico uni-caudal	2,131846786	
			P(T<=t) bi-caudal	0,176781355	
			t crítico bi-caudal	<b>2,776445105</b>	

(c)

## APÊNDICE C

(conclusão)

**Tabela 44** - Resultados dos testes estatísticos F e t para avaliação da possível interferência de espécies concomitantes na determinação de (a) Zn, (b) Cd, (c) Pb e (d) Cu em amostra do efluente petroquímico do SN.

(conclusão)

<b>Ânions + Orgânicos</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes		
<i>Cu</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>	<i>Cu</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>
Média	0,499666667	0,457666667	Média	0,499666667	0,457666667
Variância	0,002546333	0,001126333	Variância	0,002546333	0,001126333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Variância agrupada	0,001836333	
F	<b>2,260728026</b>		Hipótese da diferença	0	
P(F<=f) uni-caudal	0,306679978		gl	4	
F crítico uni-caudal	<b>19</b>		Stat t	<b>1,200381134</b>	
			P(T<=t) uni-caudal	0,148109449	
			t crítico uni-caudal	2,131846786	
			P(T<=t) bi-caudal	0,296218898	
			t crítico bi-caudal	<b>2,776445105</b>	
<b>Cátions</b>					
Teste-F: duas amostras para variâncias			Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes		
<i>Cu</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>	<i>Cu</i>	<i>s/interferentes</i>	<i>c/interferentes</i>
Média	1,028666667	0,978666667	Média	1,028666667	0,978666667
Variância	0,000604333	0,001810333	Variância	0,000604333	0,001810333
Observações	3	3	Observações	3	3
gl	2	2	Hipótese da diferença	0	
F	<b>0,333824342</b>		gl	3	
P(F<=f) uni-caudal	0,250276091		Stat t	<b>1,762390074</b>	
F crítico uni-caudal	<b>0,052631579</b>		P(T<=t) uni-caudal	0,088105504	
			t crítico uni-caudal	2,353363435	
			P(T<=t) bi-caudal	0,176211008	
			t crítico bi-caudal	<b>3,182446305</b>	

(d)

## APÊNDICE D

**Tabela 45** - Resultado do teste estatístico t para as amostras de efluente petroquímico dopadas e analisadas pelo método desenvolvido neste trabalho: (a) Zn, (b) Cd e (c) Pb.

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Zn</i>	<i>Dopada</i>	<i>Voltametria</i>
Média	2,982777778	2,950328704
Variância	1,922174183	1,788896268
Observações	18	18
Correlação de Pearson	0,984961074	
Hipótese da diferença	0	
gl	17	
Stat t	<b>0,570813876</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,287797175	
t crítico uni-caudal	1,739606726	
P(T<=t) bi-caudal	0,575594349	
t crítico bi-caudal	<b>2,109815578</b>	

(a)

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Cd</i>	<i>Dopada</i>	<i>Voltametria</i>
Média	2,233333333	2,165421296
Variância	1,896470588	1,749848571
Observações	18	18
Correlação de Pearson	0,995523753	
Hipótese da diferença	0	
gl	17	
Stat t	<b>2,076254352</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,026675883	
t crítico uni-caudal	1,739606726	
P(T<=t) bi-caudal	0,053351765	
t crítico bi-caudal	<b>2,109815578</b>	

(b)

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Pb</i>	<i>Dopada</i>	<i>Voltametria</i>
Média	2,233333333	2,210650463
Variância	1,896470588	1,961957122
Observações	18	18
Correlação de Pearson	0,993931249	
Hipótese da diferença	0	
gl	17	
Stat t	<b>0,621607517</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,271223404	
t crítico uni-caudal	1,739606726	
P(T<=t) bi-caudal	0,542446808	
t crítico bi-caudal	<b>2,109815578</b>	

(c)

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Cu</i>	<i>Dopada</i>	<i>Voltametria</i>
Média	2,233333333	2,172275132
Variância	1,896470588	1,790280707
Observações	18	18
Correlação de Pearson	0,996073748	
Hipótese da diferença	0	
gl	17	
Stat t	<b>2,048035791</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,02816339	
t crítico uni-caudal	1,739606726	
P(T<=t) bi-caudal	0,056326781	
t crítico bi-caudal	<b>2,109815578</b>	

(d)

## APÊNDICE E

**Tabela 46** - Resultados do teste estatístico t para avaliação do ponto ótimo obtido no planejamento de experimentos dos parâmetros de digestão para as amostras de efluentes (SO e SN).

Teste-t: duas amostras em par para médias		
<i>Zn</i>	<i>Referência</i>	<i>Otimizado</i>
Média	3,17	3,077
Variância	1,291371429	1,016582929
Observações	8	8
Correlação de Pearson	0,982622196	
Hipótese da diferença	0	
gl	7	
Stat t	<b>1,109201699</b>	
P(T<=t) uni-caudal	0,151995206	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,303990413	
t crítico bi-caudal	<b>2,364624252</b>	

## APÊNDICE F

**Tabela 47** - Resultados da análise estatística das curvas analíticas do método de (a) Ag, (b) Ni, (c) Co e (d) LAS.

RESUMO DOS RESULTADOS						
<i>Estatística de regressão</i>						
R múltiplo	0,998872467					
R-Quadrado	0,997746206					
R-quadrado ajustado	0,996994941					
Erro padrão	0,57697015					
Observações	5					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	442,1135163	442,1135163	1328,088763	4,54417E-05	
Resíduo	3	0,998683662	0,332894554			
Total	4	443,1122				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	0,489208097	0,620395511	0,788542291	0,487948971	-1,485167303	2,463583498
Concentração	53,9030828	1,479108568	36,44295217	4,54417E-05	49,1958992	58,6102664

(a)

RESUMO DOS RESULTADOS						
<i>Estatística de regressão</i>						
R múltiplo	0,999929641					
R-Quadrado	0,999859287					
R-quadrado ajustado	0,999788931					
Erro padrão	6,795670506					
Observações	4					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	656297,2499	656297,2499	14211,37035	7,03588E-05	
Resíduo	2	92,36227524	46,18113762			
Total	3	656389,6122				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	156,3131917	8,320689561	18,78608625	0,00282154	120,5121541	192,1142294
Concentração	29,66732661	0,248863058	119,2114523	7,03588E-05	28,5965553	30,73809793

(b)

## APÊNDICE F

(continua)

**Tabela 48** - Resultados da análise estatística das curvas analíticas do método de (a) Ag, (b) Ni, (c) Co e (d) LAS.

(continua)

RESUMO DOS RESULTADOS						
<i>Estadística de regressão</i>						
R múltiplo	0,99847394					
R-Quadrado	0,996950208					
R-quadrado ajustado	0,995425312					
Erro padrão	3,762811354					
Observações	4					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	9256,741801	9256,741801	653,7824502	0,00152606	
Resíduo	2	28,31749858	14,15874929			
Total	3	9285,0593				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	17,54200919	4,607225311	3,807499743	0,062574678	-2,281281374	37,36529974
Concentração	3,523361429	0,137797255	25,56916992	0,00152606	2,930467693	4,116255165

(c)

RESUMO DOS RESULTADOS						
<i>Estadística de regressão</i>						
R múltiplo	0,996316934					
R-Quadrado	0,992647433					
R-quadrado ajustado	0,990809292					
Erro padrão	6,464907377					
Observações	6					
ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	22570,47322	22570,47322	540,0277169	2,03225E-05	
Resíduo	4	167,1801096	41,7950274			
Total	5	22737,65333				
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-3,886575342	5,030509943	-0,772600668	0,482873849	-17,85351005	10,08035937
Concentração	38,52383562	1,657759387	23,23849644	2,03225E-05	33,92115768	43,12651355

(d)