

ALINE RODRIGUES SOARES

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE NÍQUEL EM AMOSTRAS
AQUOSAS E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE
REFLECTÂNCIA DIFUSA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

ALINE RODRIGUES SOARES

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE NÍQUEL EM AMOSTRAS
AQUOSAS E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE
REFLECTÂNCIA DIFUSA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

Aprovada em 24 de julho de 2008.

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof. César Reis

Profa. Maria Eliana L. R. de Queiroz
(Co-Orientadora)

Prof. Cláudio Ferreira Lima
(Co-Orientador)

Prof. Antônio Augusto Neves
(Orientador)

“No final, é importante lembrar que
não podemos nos tornar o que devemos
ser se continuarmos sendo o que somos”

Max de Pree

A Deus,

Aos meus pais José Geraldo e Elta,

Ao meu irmão Wilson,

A toda minha família,

Com amor,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela presença constante em minha vida, me iluminando e me protegendo sempre.

Em especial, aos professores Antônio Augusto Neves e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela orientação, incentivo, confiança, conselhos e acima de tudo pelo carinho e amizade. Vocês foram mais do que essenciais na realização desse trabalho.

Ao professor Cláudio Ferreira Lima, pelo incentivo, confiança e amizade.

Aos professores Efraim Lázaro Reis e César Reis pela participação na banca.

À Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao Departamento de Química e ao professor Jaime W. Vargas de Mello do Departamento de Solos, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus pais, por todo amor, carinho, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

A tia Raquel por estar sempre ao meu lado. Obrigada pelo seu amor, paciência e incentivo.

Ao meu irmão e a todos os meus familiares, por todo carinho, companheirismo e pela presença essencial em minha vida.

Às amigas Flávia, Líria, Thais, Alice, Fernanda, Ana Paula, Julieta, Vânia, Rovená, Priscila, Gabriela e Polyana pela amizade e carinho.

Ao Jocimar por todo carinho, compreensão e paciência.

A todos os amigos do laboratório de química analítica – LAQUA: Leila, Flaviane, Jussara, Emanuel, Deyse, Érica, Igor, Jaqueline, Simone, Gevany, Rodrigo, Ana Cláudia, Ricardo e Elenice, pelo auxílio, aprendizado, amizade e pelos momentos de descontração.

A todos aqueles não citados aqui, que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

BIOGRAFIA

ALINE RODRIGUES SOARES, filha de José Geraldo Soares e Elia Aparecida Rodrigues Soares, nasceu em Vieiras, Minas Gerais, em 21 de novembro de 1983.

Em maio de 2002, iniciou o Curso de Graduação em Química, pela Universidade Federal de Juiz de Fora, diplomando-se em bacharelado e licenciatura em setembro de 2006.

Em outubro de 2006, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2008.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Metais Pesados	1
1.1.1. Ocorrência, liberação e comportamento de metais pesados em ambientes aquáticos.	2
1.1.2. Métodos Utilizados na Remoção de Metais Pesados.....	4
1.1.3. Níquel.....	5
1.2. Técnicas Analíticas	7
1.2.1. Técnicas de extração.....	8
1.2.2. Métodos de Análise de Níquel	11
1.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa	13
1.3. OBJETIVOS	17
Objetivo Geral.....	17
Objetivos Específicos.....	17
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1. Preparo das soluções e amostras.....	18
2.1.1. Soluções padrão de níquel	18
2.1.2. Amostras de água	18
2.2. Otimização da técnica de extração em fase sólida	18
2.2.1. Determinação da massa do agente complexante.....	19
2.2.2. Eficiência do processo de impregnação do agente complexante na matriz sólida.....	19
2.2.3. Estudo do tempo de contato da solução aquosa com a matriz impregnada	20
2.2.4. Efeito do pH	20
2.3. Extração de níquel em solução aquosa.....	21
2.4. Análise por Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	21
2.5. Curva Analítica	23
2.6. Validação do método analítico.....	23
2.6.1. Seletividade.....	23
2.6.1.1. Determinação de Interferentes	24

2.6.2. Linearidade do Método	24
2.6.3. Limite de detecção e limite de quantificação	25
2.6.4. Precisão	26
2.6.5. Exatidão	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
3.1. Otimização da técnica de extração em fase sólida	29
3.1.1. Determinação da massa do agente complexante a ser impregnada	29
3.1.2. Eficiência do processo de impregnação do agente complexante na matriz sólida	32
3.1.3. Estudo do tempo de contato da solução aquosa com a matriz impregnada	32
3.1.4. Efeito do pH	33
3.2. Extração em fase sólida e análise por espectroscopia de reflectância difusa	34
3.2.1. Curva Analítica	36
3.3. Validação do método analítico	37
3.3.1. Seletividade	38
3.3.2. Linearidade	39
3.3.3. Limite de detecção e limite de quantificação	40
3.3.4. Precisão	41
3.3.5. Exatidão	43
4. CONCLUSÕES	46
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

RESUMO

SOARES, Aline Rodrigues, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2008. **Extração em fase sólida de níquel em amostras aquosas e determinação por espectroscopia de reflectância difusa.** Orientador: Antônio Augusto Neves Co-Orientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Cláudio Ferreira Lima.

Esse trabalho teve por objetivo, o desenvolvimento e adaptação de uma nova metodologia com base na extração em fase sólida associada à espectroscopia de reflectância difusa, para determinação de níquel em amostras aquosas a níveis de traço. A técnica de extração proposta envolve a complexação de íons Ni^{2+} em solução aquosa, na superfície de uma matriz sólida (naftaleno) impregnada com um complexante adequado (dimetilglioxima), formando um complexo de coloração rósea, correspondente ao dimetilglioximato de níquel (II). Tal complexo impregnado na fase sólida foi diretamente analisado por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS, permitindo a determinação dos íons Ni^{2+} presentes nas amostras aquosas. Condições ideais de precipitação e de impregnação como massa do agente complexante, tempo de contato da solução de Ni^{2+} com a fase sólida e pH da solução de Ni^{2+} , foram avaliadas no sentido de otimizar o processo. O efeito dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+} na determinação de Ni^{2+} pelo método proposto foi avaliado, sendo observado que os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} provocam um desvio do sinal do analito em ambas as concentrações analisadas. Já Cd^{2+} , Mn^{2+} , e Co^{2+} só interferem na determinação de Ni^{2+} quando presentes em concentrações elevadas. Parâmetros analíticos como seletividade, linearidade, precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação foram avaliados, indicando que o método proposto, é eficiente, simples e rápido, possibilitando resultados satisfatórios na determinação de níquel em amostras aquosas e permitindo, dessa forma, a validação do método desenvolvido. Além disso, a técnica de extração em fase sólida associada à espectroscopia de reflectância difusa, apresentou alta sensibilidade, em comparação aos métodos colorimétricos convencionais, com limites de detecção e quantificação na ordem de 4,3 e 5,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

ABSTRACT

SOARES, Aline Rodrigues, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2008. **Solid phase extraction of nickel in aqueous samples and determination by diffuse reflectance spectroscopy.** Adviser: Antonio Augusto Neves Co-advisers: Maria Eliana Ribeiro Lopes de Queiroz and Claudio Ferreira Lima.

This work aimed at the development and adaptation of a new methodology based on solid phase extraction associated with diffuse reflectance spectroscopy for determination of trace levels of nickel in aqueous samples. The proposed extraction technique involves complexation of Ni^{2+} ions in aqueous solution on the surface of a solid matrix (naphthalene) saturated with a suitable complexing reagent (dimethylglyoxime), forming a pink complex, which corresponds to nickel(II) dimethylglyoximate. This complex impregnated in the solid phase was directly examined by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy, allowing the determination of Ni^{2+} ions present in aqueous samples. Ideal conditions of precipitation and saturation as mass of the complexing agent, time of contact of Ni^{2+} solution with the solid phase and pH of Ni^{2+} solution were evaluated in order to optimize the process. The effect of ions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and Co^{2+} on the determination of Ni^{2+} by the proposed method was evaluated. Ions Fe^{3+} and Cu^{2+} cause a diversion of the analyte signal in both analyzed concentrations, whereas Cd^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} only interfere in the determination of Ni^{2+} when present in high concentrations. Analytical parameters such as selectivity, linearity, precision, accuracy and limits of detection and quantification were evaluated, indicating that the proposed method is efficient, simple and fast, allowing satisfactory results in the determination of nickel in aqueous samples and thus the validation the developed method. Moreover, solid phase extraction associated with diffuse reflectance spectroscopy showed higher sensitivity than the conventional colorimetric methods, with limits of detection and quantification around 4.3 and 5.7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Metais Pesados

Os metais são quimicamente definidos como elementos que conduzem eletricidade, têm brilho metálico, são maleáveis e dúcteis, formam cátions e apresentam óxidos básicos. A partir desta definição, a maior parte dos elementos químicos pode ser considerada um metal, havendo a necessidade de se subdividir os metais em diferentes classes químicas, de acordo com suas propriedades individuais. Diversos termos (muitos deles arbitrários) são usados para descrever e categorizar os metais, como metais de transição, metais traço, micronutrientes, metais tóxicos e metais pesados (McLEAN & BLEDSOE, 1992).

O termo “metal pesado” nunca foi definido pela IUPAC. Quimicamente, o termo “pesado” implica elevada densidade e o termo “metal” se refere a um elemento puro ou uma liga de elementos metálicos. De acordo com a literatura, a definição mais antiga classifica como sendo “pesado” todo metal com densidade superior a 7 g cm^{-3} . Ao longo dos anos, a classificação de um elemento como sendo metal pesado com base na massa específica têm variado entre os diversos autores, elementos com valores de densidades entre $3,5$ e $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ são classificados como metal pesado. Não havendo consistência, há autores que defendem que a idéia de classificar metal pesado com base na densidade deve ser abandonada, pois que o critério tem gerado apenas confusão (GUILHERME *et al.*, 2005)

Ainda que não haja bases químicas bem estabelecidas para se definir “metal pesado”, o termo tem sido ampla e crescentemente utilizado para classificar metais associados a contaminação ambiental e a riscos toxicológicos e ecotoxicológicos, embora não exista relação direta entre a densidade dos metais e seus efeitos biológicos (DUFFUS, 2002). Assim, a expressão tem sido usada para designar metais classificados como poluentes do ar, solo, sistemas aquáticos, plantas e alimentos (ALLOWAY, 1995). Os termos elemento-traço ou metal-traço são usados como sinônimos embora à luz da química analítica quantitativa, também sejam inadequados uma vez que o qualitativo “traço”

designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela mais avançada técnica instrumental disponível (SOARES, 2004).

Embora o termo metal pesado tenha conotação de toxicidade, alguns desses elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e ao homem e são ditos biogénéticos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento de algumas rotas metabólicas. Dessa forma, a atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação, já que a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações elevadas, são venenos acumulativos para o organismo (GUILHERME *et al.*, 2005).

Entre os elementos tóxicos que podem estar no meio ambiente os potencialmente tóxicos às plantas, aos animais e ao homem são: As, Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Cr, Ni, Se e Zn. Os quatro primeiros são tóxicos principalmente aos animais superiores, enquanto os três últimos recebem a qualificação de fitotóxicos, apesar de todos serem potencialmente nocivos à saúde humana (TSUTIYA, 1999).

Os sintomas causados pelos metais pesados são dependentes da natureza do elemento e a intoxicação causada por estes metais provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. Isso se deve à ocorrência de dois principais mecanismos de ação: formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, o que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares que perturba ou em alguns casos mais drásticos impede completamente o transporte de substâncias essenciais (GOLDHABER, 2003).

1.1.1. Ocorrência, liberação e comportamento de metais pesados em ambientes aquáticos.

Desde o início das atividades de mineração, na Idade Média, os metais têm estado associados a problemas de contaminação ambiental, problemas estes intensificados a partir do início do século XIX com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição (MORAES & JORDÃO, 2002). Desta forma, apesar da grande contribuição ao desenvolvimento industrial, os

metais são também responsáveis por sérios problemas de poluição quando lançados em grande quantidade ao meio-ambiente (BISNOT & JARDIM, 2004; COTTA *et al.*, 2006).

Os metais pesados estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos, mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente, e o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de elementos-traço nos sistemas aquáticos são o intemperismo de rochas e a lixiviação no perfil do solo, enquanto as fontes antropogênicas estão associadas, principalmente, a atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, além da geração de efluentes municipais (BROWN Jr. *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2004; AELION & DAVIS, 2006).

A mobilidade e a biodisponibilidade de metais traço em ambientes aquáticos é governada por interações com as fases sólidas presentes, em particular por processos de adsorção em óxidos de metais. Estas interações são influenciadas por fatores como pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica da fase sólida presente e competição com outros cátions (SCIMIDT & STICHER, 1991; HLAVAY *et al.*, 2004). Desta forma, os sedimentos constituem um compartimento aquático ativo, atuando não apenas como reservatórios ou sítios de deposição de elementos traço, mas também influenciando na mobilização e biodisponibilização de metais para o meio aquoso (COTTA *et al.*, 2006; BUSZEWSKI & KOWALKOWSKI; 2006).

Em ambientes aquáticos, os metais se apresentam como cátions, formando complexos solúveis com ligantes orgânicos ou inorgânicos (McLEAN & BLEDSOE, 1992). Nos sedimentos fluviais, estes elementos podem estar ligados a vários compartimentos: adsorvidos a superfícies de argilominerais ou oxihidróxidos de Fe e Mn; presentes na estrutura cristalina de minerais secundários como carbonatos, sulfatos e óxidos; oclusos em materiais amorfos como oxihidróxidos de Fe e Mn; complexados à matéria orgânica ou fazendo parte da estrutura cristalina de minerais primários como silicatos (McARTHUR *et al.*, 2004). Dessa forma, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde

obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação (GISMERA *et al.*, 2004).

Os metais pesados estão normalmente presentes em concentrações muito baixas em sistemas aquáticos não-poluídos, usualmente na faixa de ppb a ppm. As concentrações desses metais encontradas em alguns grandes rios do mundo são bem inferiores àquelas sugeridas pelas agências ambientais como padrão de qualidade ou potabilidade de água (WHO, 2006). Deve-se ressaltar que, pelo fato de esses elementos-traço estarem presentes em concentrações muito baixas, técnicas analíticas altamente eficientes, seletivas e sensíveis se tornam necessárias, para sua extração, identificação e quantificação.

1.1.2. Métodos Utilizados na Remoção de Metais Pesados

As formas em que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional.

A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação por via química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado ou alumina e oxirredução (METCALF *et al.*, 1991).

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Alguns exemplos desses métodos são: ultrafiltração (METCALF *et al.*, 1991); remoção por biomassa de plantas aquáticas (SCHNEIDER *et al.*, 1995); utilização de matéria orgânica morta (JORDÃO *et al.*, 1999); emprego de microrganismos (TSUTIYA, 1999); precipitação de metais por solos incinerados (ZOUMIS *et al.*, 2001); precipitação e flotação de sulfetos (AGUIAR *et al.*, 2002); e resinas de troca iônica (RIANI *et al.*, 2004).

As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável, o que torna interessante o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais (AGUIAR *et al.*, 2002)..

1.1.3. Níquel

O nome níquel deriva de “*kupfernickel*”, referência dada a nicolita pelos mineiros alemães quando a identificaram no século XVII. Antes da era cristã, o metal já era utilizado. Moedas japonesas de 800 anos A.C. e gregas de 300 anos A.C. continham níquel. Acredita-se que seja uma liga natural com o cobre. Nos anos 300 ou 400 A.C. fabricavam-se armas que possuíam ferro meteorítico, com conteúdo de níquel variando de 5 a 15%. Em 1751, Axel Frederich Cronstedt descreveu que havia detectado níquel metálico e, em 1755, o químico sueco Torbern Bergman confirmou seu trabalho. O minério teve pouca importância real na economia industrial até 1820, quando Michael Faraday, com a colaboração de seu associado Stodard, foram bem sucedidos fazendo uma liga sintética de ferro-níquel, sendo o início da liga níquel-aço que tem uma grande contribuição para o desenvolvimento industrial do mundo. Em 1838, a Alemanha produziu o primeiro níquel metálico refinado, tendo iniciado o refinamento com umas poucas centenas de toneladas de minério importado e, em 1902, foi formada a International Nickel Co. of Canadá Ltda., a principal produtora de níquel do distrito de Sudbury (SILVA, 2001).

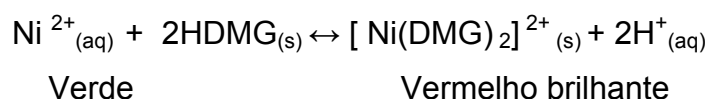
Atualmente, o metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material militar, em moedas, em transporte/aeronaves, em aplicações voltadas para a construção civil e em diversos tipos de aços especiais, altamente resistentes à oxidação, como os aços inoxidáveis, bem como em ligas para o fabrico de ímãs (metal Alnico), em ligas elétricas, magnéticas e de expansão, ligas de alta permeabilidade, ligas de cobre-níquel,

tipo níquel-45, e em outras ligas não-ferrosas. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O níquel é um metal branco prateado, levemente duro, maleável, resistente a corrosão. É um metal de transição e pertence ao grupo 10 da tabela periódica. Ocorre naturalmente em cinco formas isotópicas: 58 (67,8 %), 60 (26,2 %), 61 (3,7 %) e 64 (1,2 %) (WHO, 2005). A concentração de níquel na crosta terrestre é de 0,008 %. A maior parte ocorre em minerais de rochas metamórficas e ígneas e as fontes naturais incluem atividade vulcânica e intemperismo de rochas (WHO, 2005).

Dentre as fontes antropogênicas estão os resíduos de combustão de óleo combustível e de carvão vegetal, produção de ligas, de aço e atividades de mineração. Em ambientes aquáticos, pode ser depositado nos sedimentos por precipitação, complexação e adsorção (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Em ambientes não poluídos, o níquel não forma precipitados insolúveis, sendo retido pela fase sólida exclusivamente através de adsorção. O níquel pode ser adsorvido a minerais de argila, óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. A formação de complexos orgânicos e inorgânicos pode aumentar sua solubilidade (McLEAN & BLEDSOE, 1992).

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresenta os estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3, +4. O complexo formado pela reação entre os íons níquel e o agente complexante dimetilglioxima ($C_4H_6(NO)_2$), conhecido como dimetilglioximato de níquel (II), possui uma coloração vermelha. A reação que ocorre entre o metal e o agente complexante é representada por:



Equação 01 - Reação entre o íon Ni^{2+} e o agente complexante dimetilglioxima formando o complexo dimetilglioximato de níquel (II).

Esta reação é específica para o níquel, sendo altamente dependente do pH do meio reacional (GAZDA et al., 2004).

Em águas naturais, na faixa de pH de 5 a 9, o Ni ocorre predominantemente como íon hexahidratado $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, embora complexos com ligantes como OH^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- e NH_3 possam ser formados em menores quantidades (WHO, 2005). Supondo-se uma ingestão de $1,5 \text{ L dia}^{-1}$ de água e sendo os níveis de níquel na água em torno de $5 \text{ a } 10 \mu\text{g L}^{-1}$, a ingestão diária para adultos pode estar entre $7,5 \text{ e } 15 \mu\text{g}$. Entretanto, a absorção gastrointestinal de compostos de níquel não é significativa, sendo de 1 a 5 %. Em se tratando de compostos solúveis, absorção de até 27 % pode ocorrer (AZEVEDO & CHASIN, 2003). A legislação estabelece como limite máximo de níquel presente em águas naturais o valor de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005)

O níquel (Ni) em quantidades pequenas tem sido classificado como um elemento importante ao desenvolvimento, porém em doses elevadas é tóxico podendo causar: irritação gastro intestinal com náuseas, vômitos e diminuição do apetite; alterações neurológicas: dor de cabeça, vertigem; alterações musculares: fraqueza muscular; alterações cardíacas: palpitações; alergia: dermatite, rinite crônica, asma e outros estados alérgicos (MENNÉ, 2003). O níquel inibe a ação da enzima superóxido dismutase que participa no processo de metabolização dos radicais livres. O excesso de níquel pode chegar a ter conseqüências graves como necrose e carcinoma do fígado e câncer de pulmão (ERDOGRUL & ERLIBIR, 2006).

1.2. Técnicas Analíticas

Nos últimos anos a demanda de monitoramento de contaminantes no meio ambiente tem aumentado significativamente, levando ao desenvolvimento e otimização de diversas técnicas analíticas de extração, determinação e quantificação. Isso pode ser observado mais facilmente quando relacionado à extração e análise de metais pesados, visto que, para sua quantificação é necessário o desenvolvimento de técnicas de extração, purificação e quantificação que sejam eficientes, específicas e sensíveis (GUILHERME *et al.*, 2005).

1.2.1. Técnicas de extração

Ao realizar-se a análise de um substrato para determinação da presença de metais pesados é importante que os compostos possam ser total e facilmente extraídos do material de pesquisa para que se obtenha a informação correta sobre o grau de contaminação. As técnicas de extração envolvem o preparo da matriz, a escolha do solvente e a metodologia de extração mais adequada (CARASEK *et al.*, 2002).

As técnicas mais comumente utilizadas para extração e/ou pré-concentração de compostos são: extração líquido-líquido (DAPAAH *et al.*, 1999), extração ponto nuvem (SUN *et al.*, 2006), extração com membranas sólidas (diálise e ultrafiltração) ou líquidas (ROCHA *et al.*, 2000) e extração em fase sólida (GAZDA *et al.*, 2004). Estas técnicas de preparação de amostras têm sido automatizadas para uso em análises de rotina, pois eliminam erros humanos de manipulação, diminuem o tempo de assistência do analista durante a análise, evitam o risco de contato com substâncias prejudiciais à saúde e aumentam, significativamente, o número de análises de amostras por tempo (QUEIROZ *et al.*, 2001).

A extração líquido-líquido tem uma longa história e não requer instrumentação especial. No entanto, possui desvantagens porque requer grande quantidade de solventes, e a separação das fases é freqüentemente complicada devido à formação de emulsão. Além disso, o procedimento é tedioso, demorado e de difícil automação (CARASEK *et al.*, 2002).

A extração ponto nuvem ocorre quando surfactantes não-iônicos, em solução aquosa e em quantidade acima da concentração micelar crítica (concentração na qual as moléculas do surfactante se agregam espontaneamente formando as micelas), são aquecidos a uma determinada temperatura, conhecida como temperatura de ponto nuvem, na qual a solução se torna turva. Acima da temperatura de ponto nuvem são formadas duas fases, e após um certo tempo (ou após a centrifugação), duas fases líquidas são obtidas: uma que contém alta concentração de surfactante e os componentes extraídos da solução da amostra, denominada fase rica, e outra fase aquosa, que contém uma pequena concentração de surfactante próxima a concentração micelar crítica denominada fase pobre (SUSSULINI & ARRUDA,

2006). Além da versatilidade da extração ponto nuvem como método de separação, tal técnica apresenta como vantagens uma alta capacidade de pré-concentrar uma ampla variedade de analitos com boas eficiências de extração, os surfactantes utilizados não são tóxicos e menos perigosos que os solventes orgânicos empregados nas extrações líquido-líquido por não serem voláteis ou inflamáveis, além de que a quantidade e o custo dos surfactantes são menores e o fenômeno da separação de fases é reversível. A principal limitação das extrações por ponto nuvem de íons metálicos é o baixo coeficiente de partição de muitas espécies neutras de quelatos metálicos, o que pode ser solucionado com o uso de ligantes altamente hidrofóbicos. (PALEÓLOGOS *et al.*, 2001)

Nas técnicas de extração com membranas sólidas (diálise e ultrafiltração), a separação é obtida devido à capacidade da membrana de transportar alguns componentes da fase doadora para a receptora mais rapidamente que outros. O fenômeno que ocorre quando uma espécie passa através de um meio é chamado de permeação. Os mecanismos envolvidos na permeação baseiam-se em forças dirigidas: diferença de concentração, diferença de potencial elétrico ou diferença de pressão. Na diálise os solutos difundem do lado doador para o lado receptor da membrana como resultado de um gradiente de concentração e é principalmente utilizada para a separação de solutos de massa molar baixa dos de massa molar alta. Na ultrafiltração tanto o soluto como o solvente são permeados na membrana através de um gradiente de pressão. Baseados no tamanho do poro, as membranas podem ser subdivididas em hiperfiltração ou osmose reversa (0,1-1nm), ultrafiltração (1-100nm) e microfiltração (100-1.000 nm). A ultrafiltração tem como vantagens o fato de ser uma técnica simples, as membranas são disponíveis comercialmente e não possui problemas de diluição da amostra e nem de troca de solvente. Um problema comum que ocorre é quando a solução a ser filtrada contém solutos que não podem passar pela membrana. Neste caso, há a formação de uma camada de gel devido ao acúmulo de solutos retidos, que fornece uma resistência adicional à transferência de massa. Outro inconveniente é que pode ter interações indesejáveis das moléculas com a membrana, tais como proteína-proteína e proteína-membrana (QUEIROZ *et al.*, 2001).

Técnicas de extração através de membranas líquidas têm sido descritas recentemente na literatura (ASSIS *et al.*, 2007.; MOURA *et al.*, 2007). Os dois modos principais de extração através de membranas líquidas correspondem a microextração com solvente com extração posterior simultânea (MES/EPS) e a extração em líquido suportado em membrana (ELSM). A microextração com solvente com extração posterior simultânea (MES/EPS) utiliza uma membrana líquida orgânica não suportada, mantida dentro de um anel de PTFE, situado entre duas fases aquosas, uma doadora (onde se aplica a amostra) e a outra receptora (de menor volume que a doadora). Neste sistema os analitos não-carregados são extraídos da fase doadora para a fase orgânica, e simultaneamente a fase receptora extrai os compostos da fase orgânica. A técnica de extração em líquido suportado em membrana (ELSM) consiste de um líquido orgânico sorvido sobre uma membrana porosa fina, a qual forma uma barreira entre duas fases aquosas. O princípio desta técnica é o mesmo da MES/EPS, entretanto a fase orgânica é suportada por uma membrana. Técnicas de extração através de membranas líquidas constituem em alternativas promissora, devido à seletividade alta e às vazões relativamente rápidas que podem ser obtidas (MOURA *et al.*, 2007).

A extração em fase sólida é uma das ferramentas mais poderosas e mais empregadas para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas (NEBOT *et al.*, 2007). Tal técnica consiste em concentrar e purificar um analito de uma solução através da retenção do mesmo, após contato com uma fase sólida, e posterior eluição com um solvente apropriado, seguido de sua análise instrumental. A extração em fase sólida pode ser realizada em batelada, onde o sólido extrator é diretamente misturado à solução da amostra, ou realizada em fluxo, onde um fluxo constante atravessa um pequeno tubo, disco ou cartucho contendo a fase sólida empacotada (DANTAS, 2004).

A extração em fase sólida emprega cartuchos recheados com sorventes, na forma de seringa, e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna. Um cartucho típico é formado por um tubo de polipropileno contendo cerca de 50 a 500 mg de sorvente, com 40-60 mm de tamanho de partícula, fixado no tubo através de dois filtros (QUEIROZ *et al.*, 2001). Em geral, os procedimentos da EFS contêm 5 etapas:

- i) ativação do sorvente para deixar os sítios ativos disponíveis;
- ii) condicionamento do sorvente com solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra;
- iii) introdução da amostra, quando ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes;
- iv) limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito;
- v) eluição e coleção do analito

Os cartuchos utilizados na extração em fase sólida também podem ser preparados em laboratório, recheando-se seringas hipodérmicas com os adsorventes adquiridos comercialmente ou modificados de acordo com o interesse e especificidade da análise. Como exemplo pode-se citar a separação de metais, onde adsorventes como carvão ativo, sílica ou compostos de baixo ponto de fusão, como naftaleno, são impregnados com agentes complexantes adequados (GHAEDI *et al*, 2007).

A retenção do analito na fase sólida pode ocorrer devido à interação direta da espécie com a fase sólida, à retenção de um produto da reação entre o analito e um reagente, ou à retenção do analito por um reagente previamente imobilizado no suporte sólido. A aplicação de uma dessas estratégias dependerá da espécie química a ser analisada, do suporte sólido e da reação envolvida (ROCHA *et al.*, 2004).

1.2.2. Métodos de Análise de Níquel

A determinação de metais pesados, tais como o níquel é um problema clássico na Química Analítica. Assim sendo, um grande número de técnicas envolvendo diferentes reagentes e estratégias são freqüentemente propostas para essa finalidade.

Várias técnicas são atualmente utilizadas para a determinação de níquel em amostras aquosas, sedimentos e solos das quais destacamos, pela sua especificidade e sensibilidade as técnicas de absorção atômica (AAS) (GHAEDI *et al.*, 2007; KORN *et al.*, 2007; SOYLAK *et al.*, 2002) e de emissão

óptica com plasma induzido (ICP-OES). A espectrometria de massa com plasma induzido (ICP-MS) apresenta, para amostras simples, uma sensibilidade muito elevada (na ordem de grandeza dos ng/l), porém apresenta uma acentuada intolerância a valores elevados de sólidos dissolvidos nas amostras, o que torna a diluição das mesmas um passo obrigatório. A técnica de ICP-OES geralmente não permite aliar ao elevado débito de resultados e à linearidade de várias ordens de magnitude, uma sensibilidade tão elevada quanto a técnica de AAS (GÓRECKA *et al.*, 2006). Os métodos colorimétricos, quando associados à técnicas de separação e/ ou pré-concentração de analitos aparecem como uma ótima alternativa para determinação de metais pesados em matrizes complexas (GAZDA *et al.*, 2004.; ARENA *et al.*, 2003), apresentando alta seletividade, alta sensibilidade, baixos custos e facilidade de execução (PASHA *et al.*, 2007).

Foram realizados estudos comparativos, entre a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e a voltametria de redissolução anódica, na determinação simultânea de cátions metálicos. Para determinação de Mn, Co e Ni, os autores utilizaram meio formado por tampões fosfato e citrato. As conclusões foram de que as técnicas apresentaram sensibilidades semelhantes, porém apesar de mais lenta, a voltametria apresenta melhor precisão, com menor número de experimentos (SOYLAK, 2002).

A determinação de Al, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Mn, U, V e Zn, em águas naturais foi proposta pelo "Department of the Enviroment (UK)", utilizando voltametria de redissolução e espectroscopia de absorção atômica (EAA). Segundo a metodologia apresentada, pode-se determinar Cu, V, Zn e Al, por voltametria de redissolução de pulso diferencial com EGPM. Urânio e Ferro podem ser determinados com voltametria de redissolução catódica de varredura linear. Determinações simultâneas de Cd/Pb e Ni/Co foram efetuadas por voltametria de redissolução de pulso diferencial anódica e de varredura linear catódica, respectivamente. Em águas salinas determinaram-se Cd, Cu, Pb, Ni e Zn, na forma de ditiocarbamatos, por EAA (ANTUNES *et al.*, 1998).

1.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa

A interação da radiação eletromagnética com um meio material pode gerar alguns fenômenos óticos bem conhecidos e descritos em livros texto. Se o material é transparente, a radiação eletromagnética é transmitida através dele com uma velocidade menor que sua velocidade no vácuo. Esse fenômeno é comumente chamado de transmissão. Ao atravessar o meio material transparente parte da radiação pode ser absorvida por espécies e a esse fenômeno é dado o nome de absorção (SKOOG, 2002).

Desde o início do século vários métodos de identificação quantificação de espécies químicas em solução têm sido desenvolvidos. Neles o princípio básico é fundamentado nos fenômenos óticos de absorção e transmissão da radiação eletromagnética. Dentre esses métodos, se têm os métodos espectroscópicos de absorção nas regiões do ultravioleta, visível, infravermelho, além da espectrofotometria de absorção atômica, mais recentemente o plasma induzido, fluorescência de raios-x e outros. Nesses métodos a amostra é tratada de forma a se tornar um meio transparente em que a radiação monocromática atravessa e a luz transmitida ou emitida é detectada. Dependendo do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, do fenômeno que ocorre na interação dessa radiação com as espécies químicas e do detector têm-se as diferentes técnicas de análise qualitativa e quantitativa hoje disponíveis (NEVES, 2001).

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a superfície de um meio material outros fenômenos óticos podem acontecer, dependendo das características da radiação eletromagnética, do ângulo de incidência e do meio material. Esses fenômenos, também bem conhecidos, são de dispersão, espalhamento, reflexão e transmissão (SKOOG, 2002).

A reflexão é um fenômeno ótico em que a radiação eletromagnética ao incidir sobre a superfície polida (interface que separa dois meios com índices de refração diferentes), com um determinado ângulo em relação a normal, retorna em extensão variável, de forma que o raio refletido em um ponto qualquer da superfície forma um ângulo com a normal igual ao ângulo incidente (SKOOG, 2002)

A reflexão da radiação pode ser de quatro tipos: reflexão especular, reflexão difusa, reflexão interna e reflexão atenuada. A reflexão especular é encontrada quando o meio refletor é uma superfície lisa e polida. O ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência da radiação. Se a superfície for constituída de vários absorventes, a intensidade relativa de reflexão será menor para comprimentos de onda, que são absorvidos, do que para os que não são. Assim, um gráfico de reflectância R , que é a fração da energia radiante incidente que é refletida, versus o comprimento de onda, fornece um espectro de um composto, que é semelhante na aparência geral a um espectro de transmissão da espécie (SKOOG, 2002).

Em amostras constituídas de material opaco, finamente dividido a reflexão acontece também depois de várias interações da radiação com a superfície de várias partículas. Depois da interação com o corpo opaco a radiação é refletida em várias direções. Esse fenômeno é observado quando o raio incide sobre uma partícula com superfície irregular. As técnicas de análise que se baseiam na medida da intensidade da radiação refletida em todas as direções por uma amostra opaca e ou finamente dividida são denominadas de espectroscopia de reflectância difusa (SPRINGSTEEN, 1998).

Através da espectroscopia de reflectância difusa pode-se obter informações qualitativas e quantitativas, sobre a natureza química da amostra. As informações qualitativas dizem respeito à capacidade de que cada grupo funcional da molécula orgânica tem de absorver energia, em determinada região do infravermelho, para promoção de vibração entre dois centros (átomos) que compõem determinada ligação. Já a quantificação dessas informações químicas segue a função Kubelka-Munk que relaciona os espectros de reflectância difusa com a concentração de cada molécula presente na amostra, transformando o espectro de reflectância difusa em formato que se assemelha a um espectro de absorbância. Por essa razão a análise da função Kubelka-Munk é conhecida como a Lei de Beer da espectroscopia de reflectância difusa (FURTADO et. al., 2003). A função Kubelka-Munk é representada por:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Equação 02 - Função Kubelka-Munk

Onde R é a reflectância difusa absoluta do feixe, ou seja, a razão entre a intensidade refletida pela amostra e a de um padrão não absorvente.

A reflectância difusa de materiais opacos pode ser medida de duas formas principais. A forma mais comum é com o uso de uma esfera de integração (Figura 1), associada a um espectrofotômetro, que mede a transmitância e a luz espalhada. O segundo tipo é um acessório de geometria bicônica em que o espelho foca um feixe de luz em um pequeno ponto da amostra e a luz refletida é coletada por um espelho de forma parabólica que leva a luz refletida ao detector. Enquanto a esfera de integração é capaz de coletar os raios refletidos em todas as direções os acessórios de geometria bicônica são capazes de coletar parte dos raios refletidos. Em razão disso, normalmente as medidas de reflectância feitas com os acessórios de geometria bicônica são mais utilizadas para análise qualitativa (NEVES, 2001).

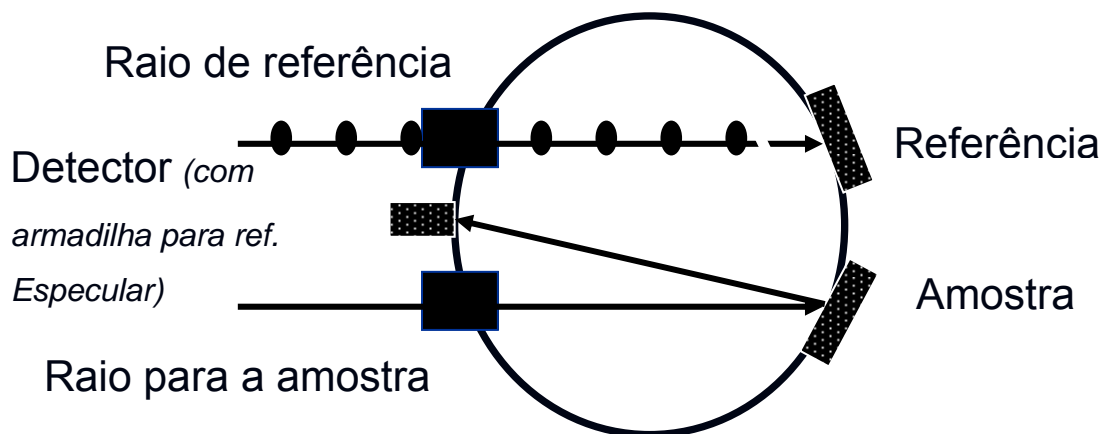


Figura 01 - Representação esquemática da geometria da esfera de reflectância.

Recentemente a reflectância difusa na região do visível e do infravermelho tem se tornado uma importante ferramenta, podendo fornecer informações sobre uma amostra sem a necessidade de destruí-la. Dessa forma, esta técnica tem sido aplicada em diversas áreas, como na indústria farmacêutica (GOTARDO *et al.*, 2007; TUBINO *et al.*, 2006), alimentícia (FU *et al.*, 2007; PAPAS *et al.*, 2008) e estudos ambientais (ARENA *et al.*, 2003; HESLOP *et al.*, 2007; ZANJANCHI *et al.*, 2006).

Com a facilidade de acesso a métodos computacionais a técnica de análise por reflectância difusa tornou-se mais acessível. Os métodos estatísticos de calibração multivariada, como a regressão dos quadrados mínimos parciais (PLS – *Partial Least Square*) tem sido cada vez mais utilizados (GOICOECHEA & OLIVIERI, 1998; NEVADO *et al.*, 1997).

1.3. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Desenvolver e adaptar uma nova metodologia com base na extração por fase sólida associada à espectroscopia de reflectância difusa, para determinação de níquel em amostras aquosas.

Objetivos Específicos:

- Avaliar o processo de extração desse íon da fase aquosa utilizando um complexante impregnado em naftaleno.
- Avaliar a impregnação do agente complexante na fase sólida
- Estabelecer o tempo de contato entre a matriz em fase sólida e a solução aquosa, suficiente para a complexação do íon metálico.
- Estabelecer o pH ideal da reação de complexação.
- Obter os espectros de reflectância difusa do complexo na matriz em fase sólida.
- Estabelecer a faixa de resposta linear entre o espectro de reflectância e a concentração do íon metálico.
- Avaliar a interferência de outros íons na análise por reflectância difusa.
- Comparar os resultados obtidos pelo método proposto com os resultados determinados por absorção atômica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das soluções e amostras

2.1.1. Soluções padrão de níquel

Uma solução padrão estoque de níquel ($100,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi preparada dissolvendo-se a massa de $0,0448 \text{ g}$ de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) em $100,0 \text{ mL}$ de água destilada. Soluções padrão nas concentrações desejadas foram preparadas a partir dessa solução padrão estoque.

2.1.2. Amostras de água

As amostras de água utilizadas nesse estudo foram coletadas em dois pontos distintos do rio Ubá localizados na Rua Giovani Biscoto (Amostra 1) e na Rua Nossa Senhora Aparecida (Amostra 2) no dia 26 de fevereiro de 2008. Também foram coletadas amostras na lagoa da Universidade Federal de Viçosa (Amostra 3 e 4) no dia 28 de fevereiro de 2008. Ambas sendo armazenadas em recipientes plásticos a temperatura ambiente.

2.2. Otimização da técnica de extração em fase sólida

A técnica de extração proposta envolve a complexação dos íons Ni^{2+} em solução aquosa, na superfície de uma matriz sólida (naftaleno) impregnada com um complexante adequado (dimetilgloxima), formando um complexo de coloração rósea, correspondente ao dimetilgloximato de níquel (II). As condições ideais de precipitação e de impregnação do agente complexante foram avaliadas no sentido de otimizar o processo.

2.2.1. Determinação da massa do agente complexante

A primeira etapa de desenvolvimento e adaptação do método de extração e análise de Ni^{2+} em amostras aquosas por espectroscopia de reflectância difusa consiste em estabelecer a quantidade ideal de dimetilglioxima a ser impregnada no naftaleno. Nessa etapa diferentes quantidades de dimetilglioxima (0,0640; 0,1280; 0,2560; 0,5120; 1,000; 2,000 e 4,000 g) foram solubilizadas em 250,0 mL de acetona com uma quantidade fixa de naftaleno (10,00 g). Após adição de 500,0 mL de água, foram obtidas matrizes sólidas correspondentes ao naftaleno impregnado com as diferentes massas de dimetilglioxima. Os sólidos obtidos foram separados por filtração e secos em estufa a 40° C por aproximadamente 24 horas. Massas de 1,000 g de cada matriz sólida foram colocadas em contato com 10,00 mL de solução de Ni^{2+} 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ até ocorrer a formação de um complexo de coloração rósea, correspondente ao dimetilglioximato de níquel (II). Os sólidos obtidos foram separados por filtração, secos em estufa a 40° C, triturados e prensados em lâminas de alumínio, sendo então, analisados por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível. Aos espectros de reflectância foi aplicada a função Kubelka-Munk e o inverso da reflectância de forma a se obterem espectros com formatos semelhantes a um espectro e absorbância.

2.2.2. Eficiência do processo de impregnação do agente complexante na matriz sólida

Para avaliar a eficiência do processo de impregnação, o filtrado obtido durante a impregnação da massa do complexante que proporcionou uma maior complexação dos íons Ni^{2+} , foi analisado colorimetricamente. Para tal propósito mediu-se 10,00 mL do filtrado em 9 béqueres e adicionou-se 1,00 mL de soluções de Ni^{2+} nas concentrações de 0,100; 1,00 e 10,0 mg L^{-1} em cada béquer separadamente e em triplicata. A mistura obtida foi analisada por espectroscopia de absorção molecular na região do visível (390 - 700 nm) em um espectrofotômetro HITACHI, modelo U -1100.

2.2.3. Estudo do tempo de contato da solução aquosa com a matriz impregnada

Para determinar o melhor tempo de contato das soluções de Ni^{2+} com a matriz impregnada, mediu-se 1,000 g da matriz sólida impregnada com a massa de dimetilglioxima que proporcionou uma melhor impregnação em cinco béqueres, separadamente, e adicionou-se 10,00 mL de solução Ni^{2+} $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em cada béquer, deixando reagir por 15; 30; 45; 60 e 120 minutos, respectivamente. Os ensaios foram realizados em triplicata e os sólidos separados por filtração a vácuo e postos para secar em placas de petri, em estufa a aproximadamente $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras sólidas obtidas foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível. Os resultados foram avaliados pela medida da intensidade das bandas dos espectros do inverso da reflectância em 550 nm.

2.2.4. Efeito do pH

A avaliação do pH na formação do complexo dimetilglioximato de níquel (II) na superfície da matriz sólida foi realizada colocando-se a matriz impregnada com dimetilglioxima selecionada em 2.2.1 em contato com 10,00 mL de solução de Ni^{2+} $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$, em diferentes valores de pH: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0 durante 60 minutos, sob agitação constante. Os sólidos obtidos por filtração à vácuo foram secos em estufa a aproximadamente $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e então analisados por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível. O pH ideal para a complexação do íon Ni^{2+} em solução aquosa pelo ligante DMG impregnado na fase sólida, foi determinado pelos valores máximos do inverso da reflectância em 550 nm. Estes ensaios foram realizados em triplicata.

2.3. Extração de níquel em solução aquosa

Para aplicação da técnica de extração em fase sólida, 10,00 mL de soluções de Ni^{2+} em concentrações de 10,0 a 300,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, com um valor de pH igual a 8,0 foram colocadas em contato com 1,000 g da matriz sólida impregnada com o complexante na proporção de 1,000 de dimetilglioxima para 10,00 g de naftaleno, por 60 minutos, sob agitação constante, ocorrendo a formação de um complexo de coloração rósea, correspondente ao dimetilglioximato de níquel (II) (Ni/DMG). Os sólidos foram separados por filtração a vácuo e postos para secar em placas de petri, em estufa a aproximadamente 40 °C. As amostras sólidas obtidas foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível.

2.4. Análise por Espectroscopia de Reflectância Difusa

Para análise por espectroscopia de reflectância difusa as amostras sólidas, obtidas anteriormente mediante aplicação da técnica de extração em fase sólida, foram maceradas em gral de ágata, e em seguida, levemente prensadas em lâminas de alumínio, contendo uma abertura de 1cm^2 , coincidente com as janelas da esfera de reflectância (Figura 02). A lâmina de alumínio, foi colocada sobre um papel alumínio, tendo sua abertura preenchida com a amostra a ser analisada. A amostra foi prensada com os dedos devidamente protegidos com papel alumínio na abertura da lâmina e colocada no porta-amostra da esfera de reflectância, em posição vertical, com a face que estava em contato com o papel alumínio (consequentemente mais lisa), voltada para a fonte de radiação.

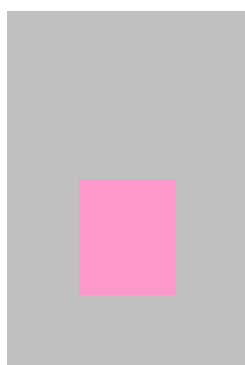


Figura 02 - Representação da lâmina utilizada como porta amostra, na obtenção dos espectros de reflectância difusa.

Os espectros de reflectância difusa foram adquiridos em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC 20, modelo CINTRA, na região do visível do espectro eletromagnético (350-700 nm). O espectro de cada amostra foi obtido por varredura na faixa estabelecida, com uma velocidade de 100 nm/mim, em aproximadamente 4 minutos. As medidas foram adquiridas de 0,5 em 0,5 nm e em uma espessura de fenda de 2 nm.

Os dados espectrais foram arquivados no formato adequado do “software” que gerencia o equipamento e em ASC II. Usando o “software” comercial, ORIGIN, esses dados foram importados e incorporados à planilha eletrônica, constituída de duas colunas (comprimento de onda e reflectância difusa) e 647 linhas. Usando o mesmo “software”, os dados de reflectância difusa foram tratados com a finalidade de se obter os dados de interesse, no formato desejado.

Os espectros de reflectância difusa adquiridos foram matematicamente tratados com a finalidade de eliminar as pequenas imperfeições ou ruídos. Por esse tratamento os gráficos foram suavizados usando o cálculo das médias dos pontos adjacentes. De acordo com os resultados experimentados e o recomendado por NEVES (2001), foi usada para a suavização a média de 21 pontos.

Do espectro da porcentagem de reflectância suavizados foram obtidos os gráficos do inverso de reflectância ($1/R$) e da função Kubelka-Munk, definida como a lei de Beer da reflectância, e calculada pela equação 02.

2.5. Curva Analítica

Soluções padrão de Ni^{2+} nas concentrações de 10,0; 20,0; 50,0; 70,0; 100,0; 120,0; 180,0; 250,0 e 300,0 $\mu g L^{-1}$ foram analisadas pelos procedimentos descritos nos itens 2.3 e 2.4. Após análise dessas soluções, construiu-se uma curva analítica relacionando o inverso da reflectância (amplitude máxima de cada banda) com a concentração de Ni^{2+} presente nas soluções aquosas, sendo obtida por regressão linear, a equação da reta.

2.6. Validação do método analítico

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve ser submetido a uma avaliação denominada validação. A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento (RIBANI et al., 2004).

Os parâmetros de desempenho analítico normalmente encontrado para validação de métodos de separação são: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

2.6.1. Seletividade

A seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação. A seletividade foi avaliada comparando-se os espectros de reflectância das amostras reais, com os espectros de reflectância das amostras fortificadas com concentrações conhecidas de Ni^{2+} e analisadas conforme os procedimento otimizados descritos nos itens 2.3 e 2.4

2.6.1.1. Determinação de Interferentes

Algumas espécies como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+} podem interferir na formação do complexo dimetilglioximato de níquel (II) (GAZDA et al., 2004). Como o método de extração proposto é baseado na complexação do íon Ni^{2+} em solução aquosa, na superfície de uma matriz sólida (naftaleno) impregnada com dimetilglioxima, tais espécies podem interferir no processo de extração e quantificação do Ni^{2+} , presente em solução aquosa.

Para avaliar os efeitos desses íons sobre a determinação de Ni^{2+} pelo método proposto, 10,00 mL de solução de cada metal, nas concentrações de 10,0; 20,0; 100; 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram adicionados, separadamente, a 10,00 mL de uma solução de Ni^{2+} 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. As misturas obtidas, foram colocadas em contato com 1,000 g da fase sólida (NAF/DMG) e os sólidos analisados pelos procedimentos descrito nos itens 2.3 e 2.4. Os efeitos dos íons metálicos foram avaliados pela medida da intensidade das bandas dos espectros do inverso da reflectância em 550 nm.

2.6.2. Linearidade do Método

Linearidade do método é a habilidade em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração dos padrões, denominada faixa de trabalho.

A linearidade foi determinada pela análise de soluções padrão de Ni^{2+} em concentrações crescentes de 10,0 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$; e em concentrações na faixa de 1,00 a 30,0 mg L^{-1} conforme procedimento descrito no item 2.3 e 2.4. Após análise espectroscópica, foi construída duas curvas analíticas, relacionando o inverso da reflectância (amplitude máxima de cada banda) com a concentração de Ni^{2+} presente nas soluções. A linearidade foi avaliada pelos coeficientes de correlação obtidos por regressão linear para as faixas de concentração analisadas.

2.6.3. Limite de detecção e limite de quantificação

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método (INMETRO, 2003). O limite de detecção corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato. Já o limite de quantificação corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada (LANÇAS, 2004).

O limite de detecção foi estabelecido como sendo a concentração do analito que proporcionou um sinal (y_B) igual ao sinal do branco (\bar{y}_B) mais três vezes o desvio padrão do branco (S_B). Já o limite de quantificação pode ser estabelecido como a concentração do analito que proporciona um sinal (y_B) igual ao sinal do branco (\bar{y}_B) mais dez vezes o desvio padrão do branco (S_B) (MILLER & MILLER, 1993). Assim para o limite de detecção, temos que:

$$y_B = \bar{y}_B + 3 * S_B$$

e para o limite de quantificação:

$$y_B = \bar{y}_B + 10 * S_B$$

Para determinação da média (\bar{y}_B) e do desvio padrão do branco (S_B), 7 amostras do branco (naftaleno impregnado com dimetilglioxima), foram analisados pelo método proposto, sob as mesmas condições de análise. Os valores dos sinais obtidos (y_B) foram substituídos na curva analítica (item 2.5), de forma a se determinar as concentrações correspondentes aos limites de detecção e quantificação, respectivamente.

2.6.4. Precisão

Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI, 2004).

A precisão do método de extração em fase sólida e análise por espectroscopia de reflectância difusa foi avaliada sob condições de repetitividade e precisão intermediária.

2.6.4.1. Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas por um mesmo método sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições e em um curto intervalo de tempo ((RIBANI et al., 2004).

A repetitividade do método de extração em fase sólida associada à espectroscopia de reflectância difusa para análise de Ni^{2+} foi determinada realizando-se a extração de Ni^{2+} de amostras aquosas fortificadas com 5,00 10,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni^{2+} , seguindo os procedimentos descritos nos itens 2.3 e 2.4. Foram feitas sete repetições para cada concentração avaliada, de forma a determinar o desvio padrão relativo para cada concentração, conforme recomendações do INMETRO (2003). A precisão do método proposto, em nível de repetitividade, foi avaliada pela estimativa do coeficiente de variação.

2.6.4.2. Precisão Intermediária

A precisão intermediária indica o efeito de variações dentro do mesmo laboratório, devido a diferentes eventos como diferentes dias, equipamentos ou analistas. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados (RIBANI et al., 2004).

Para a avaliação da precisão intermediária do método proposto foram analisadas amostras de água fortificadas com 5,00; 10,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni^{2+} , seguindo os procedimentos descritos nos itens 2.3 e 2.4. As amostras sólidas foram obtidas pelo mesmo analista, que empregou o método otimizado em diferentes dias (1 dia, 1 semana e 1 mês). Os ensaios foram realizadas em triplicata, no mesmo laboratório e empregando o mesmo instrumento de análise. O efeito deste parâmetro foi avaliado através dos valores obtidos para o coeficiente de variação.

2.6.5. Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (LANÇAS, 2004). A comparação de métodos foi o processo utilizado para avaliar a exatidão do método proposto.

2.6.5.1. Comparação de métodos

Consiste na comparação de resultados obtidos empregando-se o método em desenvolvimento e os resultados conseguidos por métodos de referência, avaliando-se o grau de proximidade obtidos pelos métodos. Os resultados obtidos através dos procedimentos pelo método de extração em fase sólida associado à espectroscopia de reflectância difusa foram comparados aos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

Espectroscopia de reflectância difusa

As amostras aquosas coletadas no rio Ubá e na lagoa da UFV, após filtradas, foram fortificadas com 2,00; 5,00 e 8,00 mg L^{-1} de Ni^{2+} , e submetidas à técnica de extração em fase sólida como descrito no item 2.3, sendo então

analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível (item 2.4).

Espectroscopia de absorção atômica

Para que pudessem ser analisadas por espectroscopia de absorção atômica as amostras de água, analisadas pelo método proposto, foram acidificadas com HNO₃ 3%, de forma a se obter um valor de pH igual a 2,0. A determinação da concentração de Ni²⁺ presente nas amostras aquosas foi realizada em um espectrofotômetro da Varian, modelo SPECTRAA 200.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Otimização da técnica de extração em fase sólida

3.1.1. Determinação da massa do agente complexante a ser impregnada

Nessa primeira etapa do trabalho, foi estabelecida a quantidade ideal do agente complexante a ser impregnado na fase sólida, sendo avaliadas diferentes proporções entre dimetilglioxima e naftaleno. As amostras sólidas foram então analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível como descrito em 2.2.1. Na figura 03 se encontra representado os espectros de reflectância, da função Kubelka-Munk e do inverso da reflectância da matriz sólida na proporção de 1,000 g de dimetilglioxima para 10,00 g de naftaleno.

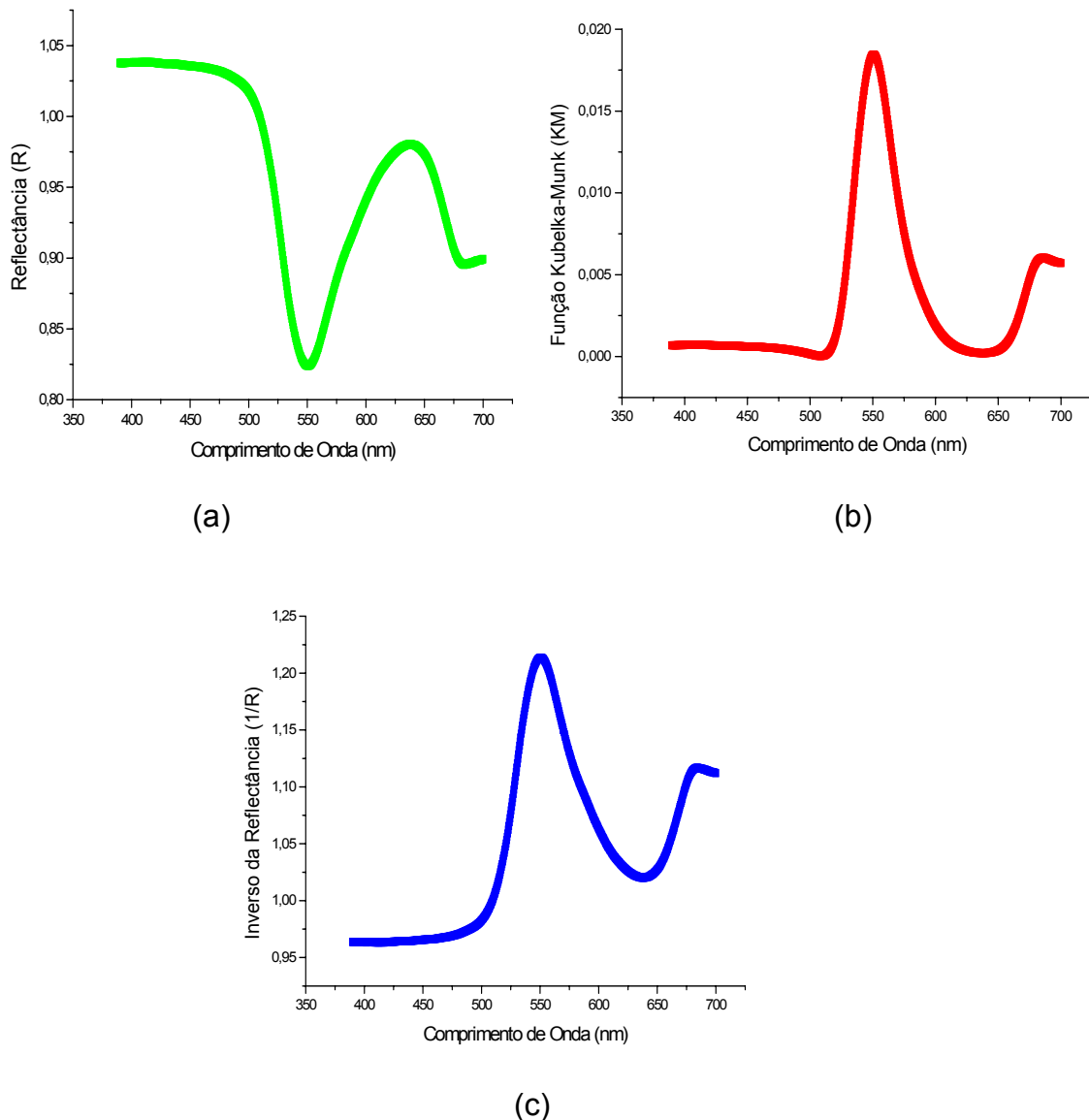


Figura 03 - Espectros de reflectância (a), da função Kubelka-Munk (b) e do inverso da reflectância (c) da matriz sólida NAF/DMG na proporção de 1,000 g de de dimetilglioxima para 10,00 g de naftaleno, após contato com 10,00 m L de uma solução de Ni^{2+} $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Como pode ser observado na figura 03, os espectros da função Kubelka-Munk e do inverso da reflectância fornecem informações semelhantes, apresentando um máximo em 550 nm. Portanto, os espectros do inverso da reflectância foram utilizados para estabelecer a proporção ideal de dimetilglioxima impregnada em naftaleno. Na figura 04 se encontra

representado os valores do inverso da reflectância em 550 nm do complexo dimetilgloximato de níquel (II), obtidos após contato de 10,00 mL de solução Ni^{2+} $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ com as matrizes sólidas em proporções de 0,0320 a 4,0000 g de dimetilgloxima para 10,00 g de naftaleno.

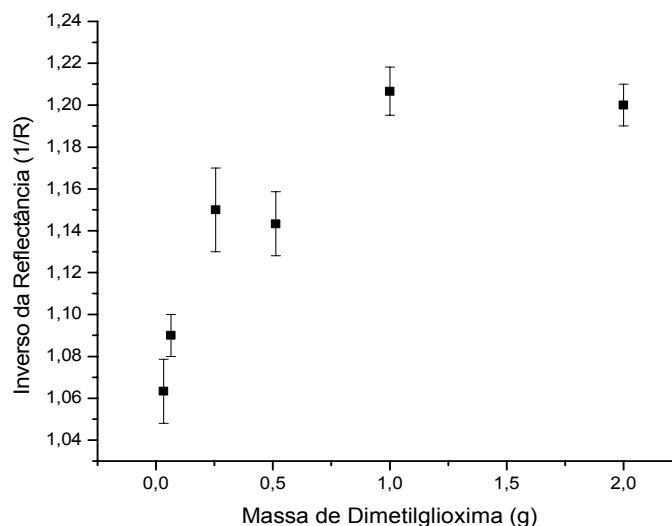


Figura 04 - Valor de $1/R$ em 550 nm dos espectros das matrizes de naftaleno impregnado com diferentes quantidades de dimetilgloxima, após após contato com 10,00 mL de solução Ni^{2+} $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Pode-se observar que os valores de $1/R$ crescem com o aumento da quantidade de dimetilgloxima impregnada até a proporção de 1,000 g de dimetilgloxima para 10,00 g de naftaleno. A partir dessa quantidade parece ocorrer uma saturação, indicando que a proporção de 1,000 g de dimetilgloxima para 10,00 g de naftaleno é suficiente para complexar os íons Ni^{2+} presentes em solução.

3.1.2. Eficiência do processo de impregnação do agente complexante na matriz sólida

A análise colorimétrica do filtrado, obtido durante a impregnação da massa de 1,000 g de dimetilglioxima em 10,00 g de naftaleno, revelou uma impregnação de alta eficiência. Tal eficiência se deve ao fato de não ocorrer a formação de nenhum complexo de coloração rósea com a adição de 1,00 mL de soluções de Ni^{2+} nas concentrações de 10,0; 100,0 e 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a alíquotas de 10,00 mL do filtrado. Isto indica que, provavelmente, todo agente complexante adicionado, encontra-se impregnado na fase sólida, não estando disponível na fase aquosa obtida durante o processo de filtração.

3.1.3. Estudo do tempo de contato da solução aquosa com a matriz impregnada

Ao avaliar o melhor tempo de contato da solução de Ni^{2+} 0,100 mg L^{-1} com a fase sólida (naftaleno impregnado com dimetilglioxima), verificou-se que uma maior intensidade da banda do espectro do inverso de reflectância é obtida para o intervalo de 60 minutos, em 550 nm (Figura 05). Intervalos de tempo abaixo desse valor proporcionam uma absorvância bem menor para o complexo formado, sendo que em intervalos acima de 60 minutos, a absorvância, praticamente, não se altera. Portanto, o intervalo de tempo de 60 minutos foi utilizado ao longo dos estudos realizados.

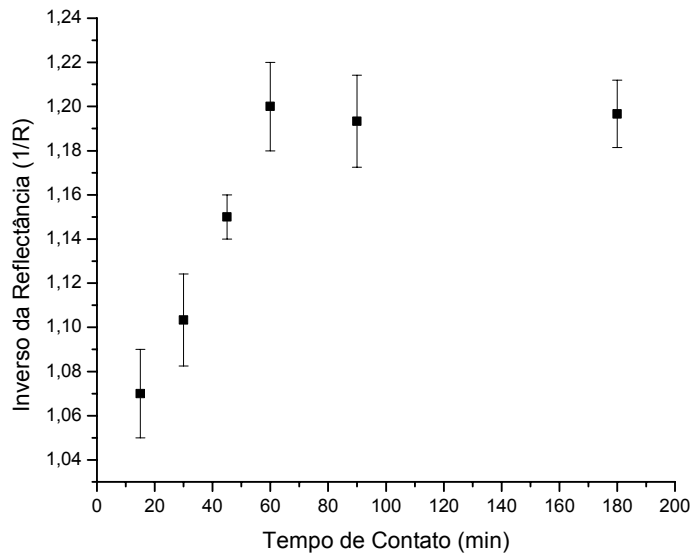


Figura 05 - Variação dos valores de $1/R$ em 550 nm para uma solução de Ni^{2+} $0,100\text{ mg L}^{-1}$ em função do tempo de contato com a matriz sólida.

3.1.4. Efeito do pH

A reação entre os íons níquel e o agente complexante dimetilglioxima ($C_4H_6(NO_2)_2$) para formação do complexo dimetilgliomato de níquel é uma reação específica para o níquel, sendo altamente dependente do pH do meio reacional (GAZDA et al., 2004). Como pode ser observado na figura 06, o valor máximo para o inverso da reflectância é obtido para um valor de pH igual a 8,00 sendo que em meio ácido (pH entre 2,00 e 4,00) e em meio muito básico (pH entre 11,0 e 12,0) os valores para o inverso da reflectância são extremamente baixos. Consequentemente, o valor de pH igual a 8,00 foi utilizado ao longo dos estudos.

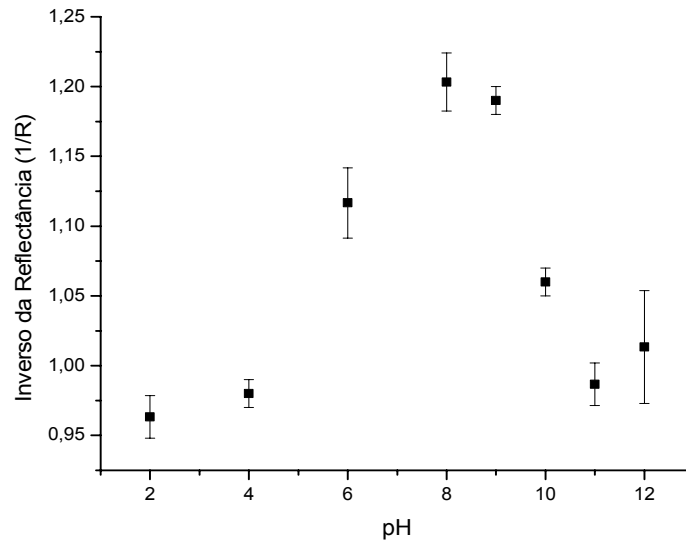


Figura 06 - Efeito do pH da solução de Ni^{2+} $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ sobre o inverso da reflectância ($1/R$) em 550 nm .

3.2. Extração em fase sólida e análise por espectroscopia de reflectância difusa

Após determinação das condições ideais de precipitação e de impregnação do agente complexante, soluções de Ni^{2+} nas concentrações de $10,0$ a $300 \mu\text{g L}^{-1}$, foram submetidas à técnica de extração em fase sólida e analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do visível, como descrito nos itens 2.3 e 2.4. Foi observado que a concentração Ni^{2+} presente nas soluções aquosas, é inversamente proporcional à reflectância (Figura 07) e diretamente proporcional ao inverso da reflectância (Figura 08) e à função Kubelka- Munk (Figura 09), em 550 nm

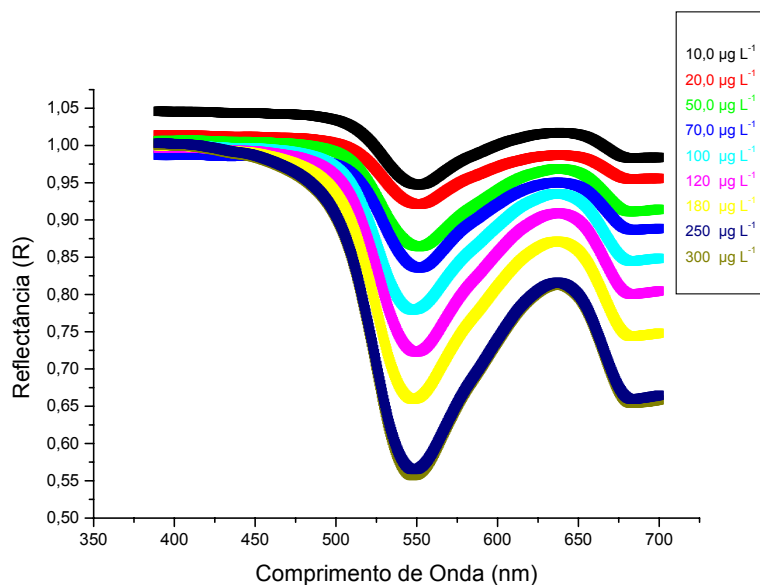


Figura 07 - Espectros de reflectância difusa (R) da matriz sólida NAF/DMG após contato de 60 minutos de soluções padrão de Ni^{2+} em concentrações de 10,0 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 8,00.

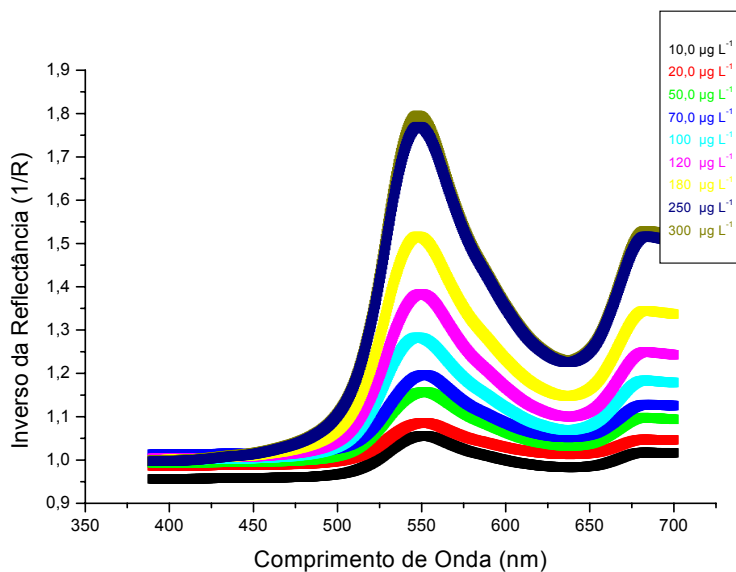


Figura 08 - Espectros do inverso da reflectância ($1/R$) da matriz sólida NAF/DMG após contato de 60 minutos de soluções padrão de Ni^{2+} em concentrações de 10,0 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 8,00.

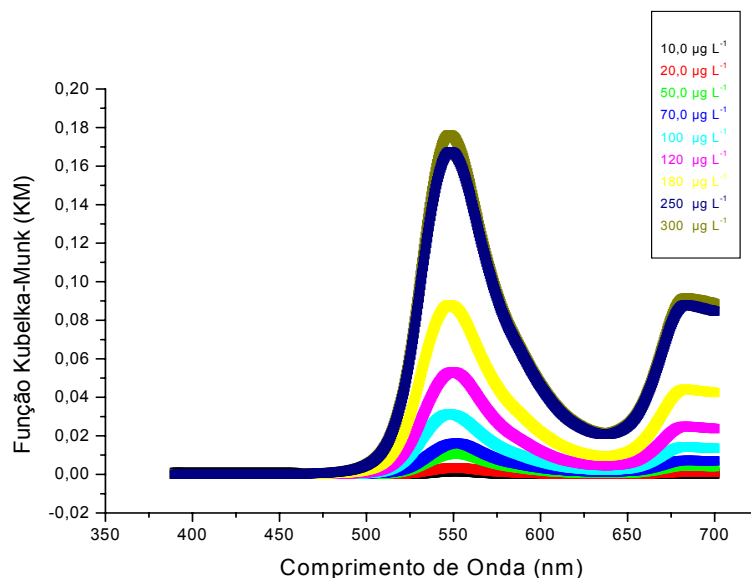


Figura 09 - Espectros da função Kubelka-Munk da matriz sólida NAF/DMG após contato de 60 minutos de soluções padrão de Ni^{2+} em concentrações de 10,0 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 8,00.

3.2.1. Curva Analítica

Construiu-se uma curva analítica (Figura 10) para as soluções de Ni^{2+} nas concentrações de 10,0; 20,0; 50,0; 70,0; 100; 120; 180; 250 e $300 \mu\text{g L}^{-1}$, relacionando o inverso da reflectância (amplitude máxima de cada banda) com a concentração de Ni^{2+} presente nas soluções aquosas.

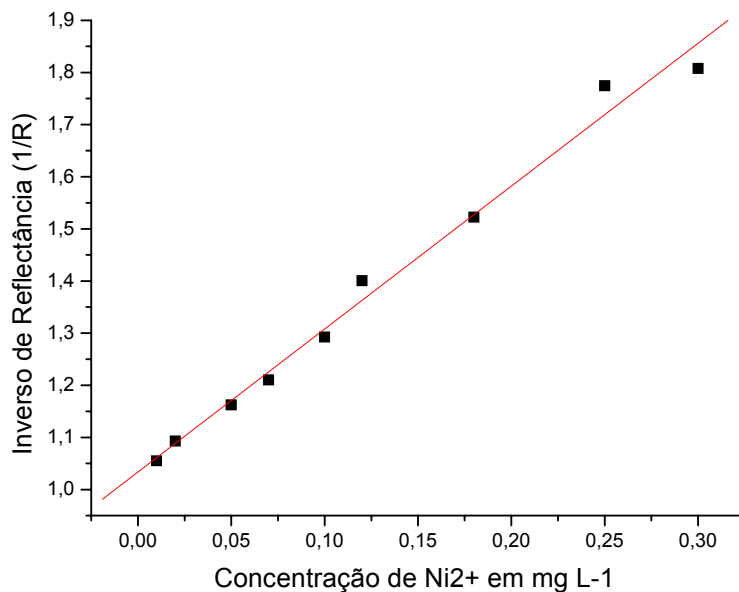


Figura 10 - Curva analítica para as soluções de Ni²⁺ nas concentrações de 10,0 300 µg L⁻¹.

Os dados submetidos à análise por regressão linear resultaram em uma curva analítica com coeficiente de correlação (r) igual a 0,99450 e uma equação da reta igual a:

$$y = 1,03347 + 2,74262x$$

3.3. Validação do método analítico

Segundo o INMETRO (2003), os parâmetros de desempenho analítico normalmente utilizados para validação de métodos de separação e análise são: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

3.3.1. Seletividade

A seletividade de um método de extração e análise é sua capacidade de avaliar de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir na sua determinação em uma amostra (RIBANI et al.; 2004).

Neste trabalho a seletividade foi medida pela análise de amostras reais fortificadas com quantidades conhecidas de íons Ni^{2+} . Tal parâmetro foi avaliado comparando-se os espectros do inverso da reflectância na região do visível, das amostras sem adição do analito e fortificadas com 0,100 e 0,300 mg L^{-1} de Ni^{2+} .

Na figura 11, que mostra a comparação dos espectros, não foi observado nenhum interferente com resposta próxima ao máximo do inverso da reflectância em 550 nm, característico do analito em questão.

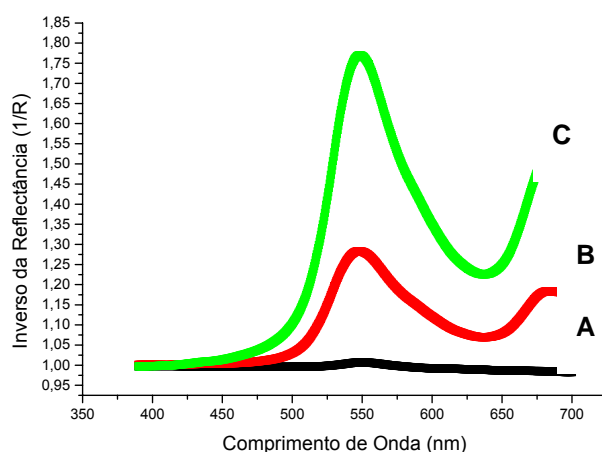


Figura 11 - A= espectros do inverso da reflectância de uma amostra de água sem adição de Ni^{2+} , B e C = espectros de reflectância de um amostra de água fortificada com 0,100 e 0,300 mg L^{-1} de Ni^{2+} , respectivamente.

3.3.1.1. Determinação de Interferentes

Foram avaliados os efeitos dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+} na determinação de Ni^{2+} 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, pelo método proposto (Tabela 01). Para tal propósito, amostras aquosas reais foram fortificadas com concentrações dos

metais em quantidades abaixo, igual e acima da concentração de íons Ni^{2+} adicionada. Os íons Cd^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} não apresentaram nenhuma interferência na determinação de Ni^{2+} quando presentes em concentrações menores ou iguais à concentração do analito. Porém, quando presentes em excesso esses íons provocaram um pequeno desvio do sinal do analito. Já a presença de Fe^{3+} provoca um desvio positivo do sinal do analito em ambas as concentrações. Observa-se uma maior interferência da determinação de Ni^{2+} pela presença de Cu^{2+} , provocando um decréscimo do inverso da reflectância, mesmo quando presente em pequenas concentrações. A maior interferência dos íons Cu^{2+} , pode estar relacionada com a coloração azulada que esses íons apresentam em solução, reduzindo ou mascarando, dessa forma a coloração rósea do complexo dimetilglioximato de níquel.

Tabela 01 - Estudo da interferência dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+} na determinação de Ni^{2+} $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ pelo método proposto.

Concentração do metal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Inverso da Reflectância (1/R) em 550 nm				
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}
0,00	$1,26 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,03$	$1,25 \pm 0,06$	$1,24 \pm 0,03$
10,0	$1,26 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,04$	$1,27 \pm 0,03$	$1,24 \pm 0,02$
20,0	$1,26 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,04$	$1,28 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,04$
100	$1,27 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,03$	$1,25 \pm 0,06$
500	$1,28 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,03$	$1,33 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,03$
1000	$1,28 \pm 0,05$	$1,08 \pm 0,03$	$1,24 \pm 0,04$	$1,33 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,05$

3.3.2. Linearidade

A Linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado (Lanças, 2004). A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. (INMETRO, 2003).

A linearidade de resposta do método, para as faixas de concentração de interesse, foi determinada por meio de injeção de padrões de Ni²⁺ em concentrações crescentes nos intervalos de 10,0 a 300 µg L⁻¹ e de 1,00 a 30,0 mg L⁻¹, nas condições analíticas otimizadas anteriormente. As curvas analíticas foram traçadas lançando no gráfico a razão entre o inverso da reflectância (amplitude máxima de cada banda) versus a concentração. Os resultados na determinação da linearidade de resposta são apresentados na tabela 02.

Tabela 02 - Curvas analíticas e coeficientes de correlação para soluções padrão de Ni²⁺ em concentrações crescentes nos intervalos de 0,0100 a 0,300 mg L⁻¹ e de 1,00 a 30,0 mg L⁻¹.

Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	Equação da reta	Coefficiente de correlação (r)
0,0100 a 0,300	$y = 1,03347 + 2,74262x$	0,99450
1,00 a 30,0	$y = 0,0828 + 3,1004x$	0,99405

Os resultados indicaram que a resposta é proporcional à concentração em ambas as faixas de concentração testadas, sendo que ambos os intervalos de concentração analisados foram considerados adequados e livres de tendências, uma vez que apresentaram coeficientes de correlação maior que 0,90 e corredor de confiança da reta de regressão linear próximo da origem (INMETRO, 2003).

3.3.3. Limite de detecção e limite de quantificação

Para determinação dos limites de detecção e quantificação 7 amostras do branco (naftaleno impregnado com dimetilglioxima), foram analisados pelo método proposto, sob as mesmas condições de análise. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados como descrito em 2.6.3, sendo obtidos os valores de 4,3 e 5,7 µg L⁻¹ para LD e LQ, respectivamente.

3.3.4. Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra (LANÇAS, 2004) É usada para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2003). Normalmente é expressa em termos de desvio padrão e desvio padrão relativo também conhecido como coeficiente de variação (CV). A precisão do método de extração em fase sólida e análise por espectroscopia de reflectância difusa para determinação de níquel em amostras aquosas foi avaliada sob condições de repetitividade e precisão intermediária.

3.3.4.1. Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas por um mesmo método sob as mesmas condições de medição. Ela pode ser expressa quantitativamente em termos da característica de dispersão dos resultados determinada pelo desvio padrão de sete repetições ou mais (INMETRO, 2003).

A precisão do método de extração em fase sólida e análise por espectroscopia de reflectância difusa em amostras de água, sob condições de repetitividade foi avaliada pelo cálculo da estimativa do desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) de sete repetições do procedimento analítico otimizado (itens 2.3 e 2.4) para amostras de água fortificadas com 5,00; 10,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni^{2+} . As amostras de água analisadas apresentaram coeficientes de variação variaram entre 1,57 e 8,70 % (Tabela 03). De acordo com Ribani et al., 2004, em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra.

Tabela 03 - Coeficientes de variação (CV %), obtidos para as amostras fortificadas com 5,00; 10,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni^{2+} .

Ni^{2+} adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni^{2+} determinado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)
5,00	4,42	8,70
10,0	9,51	3,55
50,0	48,9	1,57

3.4.4.2. Precisão Intermediária

A precisão intermediária refere-se às variações ocorridas dentro de um mesmo laboratório, quando um ou mais fatores são alterados. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados depois que o método em desenvolvimento esteja finalizado (RIBANI *et al.*, 2004).

Os ensaios de precisão intermediária do método de extração em fase sólida para análise de Ni^{2+} foram realizados em três amostras de água fortificadas com 5,00; 10,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em triplicata e após diferentes intervalos de tempo (1 dia, 1 semana e 1 mês). A tabela 04 apresenta as porcentagens de recuperação e os coeficientes de variação obtidos para cada dia.

Tabela 04 - Coeficiente de variação (CV %), obtidos após análise executada em três dias diferentes, pelo mesmo analista.

	Ni ²⁺ adicionado (µg L ⁻¹)	Ni ²⁺ determinado (µg L ⁻¹)	CV (%)
Dia 1	5,00	4,42	8,70
	10,0	9,51	3,55
	50,0	48,9	1,57
1 semana	5,00	4,53	6,97
	10,0	9,62	2,74
	50,0	49,1	1,29
1 mês	5,00	4,61	5,74
	10,0	9,75	1,79
	50,0	48,7	1,86

Como pode ser observado os resultados do coeficiente de variação obtido para as amostras de água fortificadas variaram entre 1,29 e 8,70 % indicando que, de acordo com o GARP (1999), os o coeficientes de variação encontrados são aceitáveis, uma vez que consideram valores de coeficientes de variação de até 20 %.

3.3.5. Exatidão

Existem vários processos para avaliar a exatidão de um método, como o emprego dos materiais de referência, a comparação de métodos, e os ensaios de recuperação. Neste trabalho, foi realizado a comparação de métodos que consiste na comparação de resultados obtidos empregando-se o método em desenvolvimento e os resultados conseguidos por métodos de referência. A exatidão de um método representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2003).

3.3.5.1. Comparação de métodos

Neste trabalho, os resultados obtidos empregando-se a técnica de extração em fase sólida acoplada à espectroscopia de reflectância difusa na região do visível, para determinação de Ni^{2+} nas amostras de água coletadas em dois pontos distintos do rio Ubá (Amostras 1 e 2) e da lagoa da Universidade Federal de Viçosa (Amostra 3 e 4), foram comparado aos resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica com chama.

A técnica de extração em fase sólida foi aplicada às amostras de água fortificadas com 2,00; 5,00 e 8,00 mg L^{-1} de Ni^{2+} , como descrito em 2.3. Posteriormente, tais amostras foram analisadas por reflectância difusa na região do visível como apresentado em 2.4, e por espectroscopia de absorção atômica, de forma a permitir a comparação entre os métodos. Como pode ser observado na tabela 05, os resultados obtidos pelo método em desenvolvimento, são bem próximos aos obtidos por absorção atômica.

Tabela 05 - Comparação entre os métodos na determinação de Ni²⁺ em amostras de água.

Amostras	Método Proposto			Método de Referência			
	Ni ²⁺ adicionado (mg L ⁻¹)	Ni ²⁺ determinado (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão	Ni ²⁺ determinado (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão	Teste t	Teste F
Amostra 1	0,00	0,10	0,07	0,20	0,14	0,11	0,50
	2,00	1,89	0,07	1,78	0,16	0,12	0,44
	5,00	4,83	0,12	4,69	0,22	0,18	0,54
	8,00	7,95	0,03	8,04	0,03	0,03	1,00
Amostra 2	0,00	0,05	0,03	0,12	0,08	0,06	7,11
	2,00	2,12	0,08	1,85	0,11	0,10	1,89
	5,00	5,09	0,06	4,88	0,08	0,07	1,78
	8,00	8,24	0,17	8,19	0,13	0,15	1,71
Amostra 3	0,00	0,03	0,02	0,01	0,08	0,06	7,11
	2,00	1,79	0,15	1,77	0,16	0,16	1,14
	5,00	4,87	0,09	4,89	0,08	0,08	1,26
	8,00	7,95	0,03	7,91	0,06	0,05	4,00
Amostra 4	0,00	0,09	0,06	0,05	0,03	0,05	4,00
	2,00	1,83	0,12	1,79	0,15	0,13	1,56
	5,00	4,78	0,16	4,96	0,03	0,11	0,28
	8,00	7,95	0,03	7,89	0,07	0,05	5,44

Os valor do parâmetro F tabelado para (2,2) graus de liberdade a 95% é igual a 19,0 e o valor de t tabelado para 4 graus de liberdade a 95% de confiança é de 2,78.

A exatidão foi determinada, mediante comparação do método proposto com o método de referência, através da análise de variâncias. Os valores dos parâmetros t e F calculados indicam que os resultados obtidos pelo método proposto e pelo método de referência, não são significativamente diferentes, o que garante a exatidão da técnica de extração em fase sólida associada à espectroscopia de reflectância difusa na determinação de Ni²⁺ em amostras aquosas.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi otimizada e validada a técnica de extração em fase sólida associada à técnica de espectroscopia de reflectância difusa para determinação de níquel em amostras aquosas.

Condições ideais de precipitação e impregnação como massa ideal do agente complexante, tempo de contato da solução de Ni^{2+} com a fase sólida e pH da solução de Ni^{2+} , foram avaliadas no sentido de otimizar a técnica de extração em fase sólida. Tal técnica de extração provou ser uma técnica rápida e simples para análise de níquel em amostras aquosas, com posterior determinação por espectroscopia de reflectância difusa, possibilitando a obtenção de resultados satisfatórios que tornaram possível a validação do método proposto.

Os resultados obtidos para os parâmetros de validação, como linearidade, seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão indicaram que o método proposto é eficiente e confiável para determinação de níquel em amostras aquosas. Apresentando alta sensibilidade, em comparação aos métodos colorimétricos convencionais, com limites de detecção e quantificação na ordem de 4,3 e 5,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AELION, C. M.; DAVIS, H. T. Use of a general toxicity test to predict heavy metal concentrations in residential soils. **Chemosphere**, v. 67. p. 1043-1049. 2007.

AGUIAR, P. M. R. M.; NOVAES, A. C., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n.6, p. 1145-1154, 2002.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie: Academy & Professional, 368p. 1995.

ANTUNES, A. P.; BREVIGLIERI, S.; CHIERICE, O. G. Determinação simultânea de cobalto e níquel. **Química Nova**, v. 21, n.3, p. 289-299, 1998.

ARENA, M. P.; PORTER, M. D.; FRITZ, J. S. Rapid, low level determination of silver(I) in drinking water by colorimetric–solid-phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 482, p. 197–207, 2003.

ASSIS, A. V. R.; BIZZO, H. R.; MATTA, V. M. Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale* L.) por pervaporação. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 349-354, 2007.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo, editora Atheneu, 554 p. 2003.

BISNOT, M. C.; JARDIM, W. F. O Emprego de Técnicas Analíticas na Especificação de Metais Pesados e Sua Importância para o Estudo do Ambiente. **Caderno temático**, v. 2. UNICAMP, Campinas, 2004.

BROWN Jr. G. E.; FOSTER, A. L.; OSTERGREN, J. D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3388-3395, 1999.

BUSZEWSKI, B.; KOWALKOWSKI, T. A new model de heavy metal transport in the soil using nonlinear artificial neural networks. **Environmental Engeneering Science**, v. 25, n. 4, p. 589-595, 2006.

CARASEK, E.; TONJES, W. J.; SCHARF, M. Pré-Concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 748-752, 2002.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.

COTTA, J. A. O. et al., Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, vol.29, n.1, p. 40-45, 2006.

DANTAS, A. F. **Avaliação de 2,2-Biquinolina na separação, pré-concentração e determinação de cobre por espectrofotometria de absorção molecular e em fase sólida**. Salvador, BA: UFBA, 2004, 141p. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) Universidade Federal da Bahia, 2004.

DAPAAH, A.R.K.; TAKANO, N.; AYAME A.; Solvent extraction of Pb(II) from acid medium with zinc hexamamethylenedithiocarbamate followed by back-extraction and subsequent determination by FAAS. **Analytica Chimica Acta**, v.386. p. 281-286. 1999.

DUFFUS, J.H. "Heavy metals" - A meaningless term? **Pure e Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

ERDOGUL, O.; ERLIBIR, F. Distribution of cobalt, lead and nickelin various vegetables from Kahramanmaras. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 77, p. 282-288, 2006.

FU. X; YING.Y; LU. H; XU. H. Comparison of diffuse reflectance and transmission mode of visible-near infrared spectroscopy for detecting brown heart of pear. **Journal of Food Engineering**, v. 83, p. 317–323, 2007.

FURTADO, J. C.; KOZEM, P. H. A.; CARVALHO, C. W.; FERRÃO, M.F.; BASSANI, I. A.; HUNING, S. L. Otimização de métodos de qualidade de fármacos usando algoritmos genéticos e busca tabu. **Pesquisa operacional**, v. 23, n.1, p. 189-207, Rio de Janeiro, 2003.

GAZDA, B. D.; FRITZ, S. J.; PORTER, D. M. Determination of nickel (II) dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 508, p. 53-59, 2004.

GHAEDI. M; SHOKROLLAHI. A; AHMADI. F. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. **Journal Hazardous Materials**, v. 142, p. 272–278, 2007.

GISMERA, M. J.; LACAL, J.; SILVA, P.; GARCIA, R.; SEVILLA, M.T.; PROCÓPIO, J. R. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. **Environmental Pollution**, v. 127, p. 175-182, 2004.

GOICOECHEA, H. C.; OLIVIERI, A. C. Simultaneous determination of phenobarbital and phenytoin in tablet preparations by multivariate spectrophotometric calibration. **Talanta**, v. 47, p. 103-108, 1998.

GOLDHABER, S.B. Trace element risk assessment: essentiality vs toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 38, p. 232-242, 2003.

GÓRECKA, H.; CHOJNACKA, K.; GÓRECKI, H. The application of ICP-MS and ICP-OES in determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners. **Talanta**, v. 70, p. 950-956, 2006.

GOTARDO, A. M; TOGNOLLI, O. J; PEZZA, R.H; PEZZA. L. Detection of propranolol in pharmaceutical formulations by diffuse reflectance spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, p. 1103-1109, 2007.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos de ciência do solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

HESLOP. D; DOBENECK. T; HÖCKER. M. Using non-negative matrix factorization in the “unmixing” of diffuse reflectance spectra. **Marine Geology**, v. 241, p. 63–78, 2007.

HLAVAY, J.; PROHASKAT, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W. W.; STINGEDER, G.J. Determination of elements trace bound to soil and sediments fractions (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.76, n.2, p. 415-442, 2004.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

JORDAO, C. P. ; BRUNE, W. ; SIQUEIRA, M. O. ; PEREIRA, J. L. ; CECON, P.r. . Heavy metal concentrations in soils and river sediments from an industrial area in brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, RIO DE JANEIRO, v. 71, n. 3, p. 361-369, 1999.

KORN, M. G. A.; ANDRADE, M.G.M. ; LIMA, D. C. ; TEIXEIRA, A. P. ; VALE, M. G. ; WELZ, B. ; FERREIRA, S. L .C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A Review. **Talanta** v. 73, p. 1-11, 2007.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. Editora Rima, São Carlos, SP, 2004.

LOANNIDOU, M. D.; ZACHARIADIS, G. A.; ANTHEEMIDS. A, N.; STRATIS, J. A. Direct determination of toxic metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 65, p. 97-92, 2005.

MCLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. **Behavior of metals in soils. Ground Water Issue**. Washington: USEPA, United States Environmental Protection Agency, 25 p. 1992.

McARTHUR, J.M.; BANERJEE, D.M.; HUDSON-EDWARDS, K.A.; MISHRA, R.; PUROHIT, R.; RAVENSCROFT, P.; CRONIN, A.; HOWARTH, R.J.; CHATTERJEE, A.; TALUKDER, T.; LOWRY, D.; HOUGHTON, S. & CHADHA, D.K. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. **Applied Geochemistry**, v. 19, p. 1255-1293, 2004.

MENNÉ, T. Allergie aux cosmétiques et aux parfums : est-ce que la législation européenne améliore la sécurité des consommateurs ? **Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique**, v. 43, p. 227-228, 2003.

METCALF, G.; EDDY, H. **Wastewater Engineering - Treatment, Disposal, and Reuse**, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1991.

MILLER, J. C. & MILLER, J.N. **Estadística para química analítica**, 2^a ed., Addison-Wesley Iberoamerican, Estados Unidos, 1993.

MORAES, D.S.L. & JORDÃO, B.Q. Degradação dos recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, p. 370-74, 2002.

MOURA, J. M. L. N.; RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: associação de processos. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 965-969, 2007.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 598, p. 87–94, 2007.

NEVADO, J. J. B.; FLORES, J.R.; PENALVO, G.C. Simultaneous spectrophotometric determination of ethinylestradiol and levonorgestrel by partial least squares and principal component regression multivariate calibration. **Analytica Chimica Acta**, v. 340, p. 257-265, 1997.

NEVES, A. A. **Quantificação de óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa**. Viçosa: UFV, 2001. 127p. Dissertação de doutorado. Universidade Federal de Viçosa. 2001.

PALEOLOGOS, E. K.; STALIKAS, C. D.; S.M. TZOUWARA-KARAYANNI, S. M.; KARAYANNIS, M. I. Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis spectrofluorimetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 436, p. 49–57, 2001.

PAPPAS, C.S.; TARANTILIS, P. A.; MOSCHOPOULOU, E. G.; MOATSOU, E. G.; KANDARAKIS, I.; POLISSIOU, M.G. Identification and differentiation of goat and sheep milk based on diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) using cluster analysis. **Food Chemistry**, v. 106, p.1271–1277, 2008.

PASHA, C.; NARAYANA, B.; J. BRAZ. A Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Hypochlorite using Rhodamine B. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 1, p. 167-170, 2007.

QUEIROZ, S. C. N.; JARDIM, I. C. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RIANI, J. C.; CARLOS, V. A. L. CARLOS.; SILVA, C. A. Efeito estrutura da matriz na adsorção de cianocomplexos metálicos em resinas de poliestireno. **Revista Escola de Minas**, v. 57, n.2, p.115-120, 2004.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROCHA, E. C.; VALENTE, A. L. P.; A. F. Extração e pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por permeação em membrana para análise cromatográfica. **Química Nova**, v.23, n.1, p.94-97, 2000.

ROCHA, F. R. P. & TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento da sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Brasil, 1995.

SCIMIDT, H. W.; STICHER, H. **Heavy metal compounds in the soil. In: Metals and Their Compounds in the Environmental. Occurrence, Analysis and Biological Relevance**. Merian, E. (Ed). New York: VCH publishers, 1438 p. 1991.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L.E. Caracterização de Rejeito de Mineração de Ouro para Avaliação de Solubilidade de Metais Pesados e Arsênio e Revegetação Local. **Revista Brasileira de Ciências do Solos**, v. 28, p. 189-196, 2004.

SILVA, S.C. **Bem mineral**. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Disponível em: www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf. Acesso em 05 de abril de 2008.

SKOOG, D. A. **Princípios da análise instrumental**. 5ª edição – Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOARES, R. M. **Coeficientes de Distribuição de Metais Pesados em Solos de São Paulo**. Piracicaba, SP: ESALQ, 2004. Dissertação de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”-Universidade de São Paulo. 2004.

SOYLAK, M. Nickel determination in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after enrichment/separation on Diaion HP- 20. **Química Analítica**, v. 20, p. 175–179, 2002.

SPRINGSTEEN, A. **Reflectance spectroscopy: an overview of classification and techniques**. In: Jerry Workman Jr & Art. W. Springsteen ed. Applied Spectroscopy: A compact reference for practitioners. San Diego, Academic Press, p. 194-223. 1998.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, v. 31, n.1, p. 73-80, 2006.

STUMM, W. & MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3.ed. New York, John Wiley & Sons. 1022p. 1996.

SUN, Z.; LIANG, P.; QIONG DING, O.; CAO, J. Determination of trace nickel in water samples by cloud point extraction preconcentration coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, p. 943–946, 2006.

TSUTIYA, M. T. **Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

TUBINO, M.; SOUZA, R. L. Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations by diffuse reflectance photometry. **Talanta**, v. 68. p. 776–780. 2006.

WHO, World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality: incorporating addendu**. v. 1. Recommendations. Ed. 2. 2006.

WHO, World Health Organization. **Nickel in Drinking Water**. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2005.

ZANJANCHI, M. A .; NOEI, H.; MOGHIMI, M. Rapid determination of aluminum by UV–vis diffuse reflectance spectroscopy with application of suitable adsorbents. **Talanta**, v. 70, p. 933–939, 2006.

ZOUMIS, T.; SCHMIDT, A.; GRIGOROVA, L.; CALMANO, W. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. **The Science of The Total Environment**, v. 266, n. 5, p. 195-202, 2001.