



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCUS VINÍCIUS BRAZ DE PROENÇA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO UV-VIS UTILIZANDO UM
DIOXOLENO PARA A DETERMINAÇÃO DE NI(II)**

Londrina
2007

MARCUS VINÍCIUS BRAZ DE PROENÇA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO UV-VIS UTILIZANDO UM
DIOXOLENO PARA A DETERMINAÇÃO DE NI(II)**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química dos
Recursos Naturais.

Orientador: Wagner José Barreto
Co-orientadora: Sônia R. G. Barreto

Londrina
2007

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

P964d Proença, Marcus Vinícius Braz de
Desenvolvimento de um método espectrofotométrico UV-VIS utilizando
um dioxoleno para a determinação de NI(II) / Marcus Vinícius Braz de
Proença. – Londrina, 2007.
71f. : il.

Orientador: Wagner José Barreto
Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) –
Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, 2007.

1. Espectrofotometria UV-Vis – Teses. 2. Dioxoleno – Análise – Teses.
3. Níquel – Teses. I. Proença, Marcus Vinícius Braz de. II. Universidade
Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU 543.42

MARCUS VINÍCIUS BRAZ DE PROENÇA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO UV-VIS UTILIZANDO UM DIOXOLENO
PARA A DETERMINAÇÃO DE NI(II)**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química dos
Recursos Naturais.

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Wagner José Barreto

Professora Dra. Elisabeth de Oliveira

Professor Dr. Dílson Norio Ishikawa

Londrina, 09 de novembro de 2007.

Dedicatória

**A Deus, a razão de tudo, que sempre
realiza maravilhas em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre está presente em todos os momentos de minha vida, por ter me dado o dom da vida, e que sempre está me protegendo e me abençoando em todas as esferas de minha vida;

Aos meus pais Samuel e Oscalina, que sempre estiveram presentes ao meu lado me incentivando, acreditando e me amando incondicionalmente, para me tornar um ser humano melhor;

Ao meu irmão Samuel Júnior pela convivência harmoniosa de 25 anos juntos;

A Iza Clara, minha namorada, pela paciência, compreensão e carinho nesse 1 ano que estamos juntos;

Aos meus orientadores Wagner e Sônia pela dedicação, incentivo, amizade, ensinamentos, confiança dedicada à minha pessoa e suas presenças constante na realização desse trabalho, onde muito aprendi em termos pessoal e profissional pelos exemplos dados;

A Professora Ieda pela transmissão de seus conhecimentos, cálculos realizados e pelas valiosas sugestões feitas no exame de Qualificação;

Ao Professor Dílson pela convivência durante a graduação, pelas análises realizadas, preciosas sugestões feitas no exame de Qualificação e ter compartilhado o seu conhecimento;

A todos os professores do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, pela sua dedicação;

Ao Professor Henrique pelo empréstimo do gás nitrogênio utilizado;

Aos meus Amigos e “Parceros” de todas as horas Luis Otávio, Alfredo e José Rafael por suas presenças alegres e amistosas em todos os momentos que passamos juntos nesse tempo de convivência;

Aos meus amigos, Priscila, Lízia, Alex, Fernanda, Daniele, Renata, Marcela, Eduardo, Mirian, Cláudio, Bomba (Thiago Jorge), Fabiana, Evandro, Neusa, Sandra, Kaburé (Lourival), Dorizete e Dalva pela nossa convivência e amizade durante a graduação e o mestrado;

Ao Departamento de Química por toda a estrutura disponibilizada.

PROENÇA, Marcus Vinícius Braz de. **Desenvolvimento de um método espectrofotométrico UV-Vis utilizando um Dioxoleno para a determinação de Ni(II)**. 2007. 71f. Dissertação de Mestrado (Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método espectrofotométrico UV-Vis para a determinação de Ni(II) utilizando um dioxoleno (dopa-semiquinona) derivado da reação de oxidação da dopamina na presença $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em meio aquoso. A reação de oxidação da dopamina foi estudada por espectroscopia UV-Vis, para caracterização do reagente e otimizar a reação de oxidação. O método analítico foi desenvolvido utilizando a Quimiometria, para otimizar o pH, tempo de reação, temperatura e concentração de Ni(II), utilizando o planejamento fatorial 2^4 com ponto central e o planejamento composto central 2^3 . As condições otimizadas foram pH 7,5 (tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{NaOH}$); temperatura de 25 °C; tempo de reação de 45 minutos e comprimento de onda em 590 nm. Foi realizado um estudo de interferência de metais de transição (Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn), e o metal que apresentou a maior interferência foi o Mn. A melhor curva analítica está na faixa de concentração de $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} e os limites de detecção e de quantificação foram $1,33 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} e $3,05 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} respectivamente. O método foi aplicado na análise de Ni(II) em ligas de fios odontológico Níquel-Titânio (Ni-Ti) ; Cobalto-Cromo (Co-Cr) e Inox com recuperação de 95,5%, 82,8% e 105% respectivamente.

Palavras-chave: Espectrofotometria UV-Vis. Dioxoleno. Níquel.

PROENÇA, Marcus Vinícius Braz de. **Development of an espectrofotometric method UV-vis using a Dioxolene for the determination of Ni (II)**. 2007. 71f. Dissertação de Mestrado (Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.

ABSTRACT

A new UV-vis espectrofotometric method was developed for the determination of Ni (II) using a dioxolene (dopa-semiquinone) obtained from the dopamine oxidation in presence of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The oxidation reaction of the dopamine was studied by UV-vis spectroscopy, to optimize the oxidation reaction to produce dopa-semiquinone. The analytical method was developed using Chemometrics, to optimize the factors of pH, time of reaction, temperature and concentration of Ni(II), using 2^4 factorial planning with central point and 2^3 central composed planning. The optimized conditions are pH 7,5 (KH_2PO_4 / NaOH buffer solution); temperature at 25 °C; time of 45 minutes and wavelength at 590 nm. A study of transition metal interference was performed (Co, Cr, Cu, Fe, Mn and Zn), and the metal presenting the major interference was the Mn. The best analytical curve was obtained in the interval of concentration of $3,33 \cdot 10^{-5}$ to $8,88 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} , the quantification and detention limits were respectively $2,88 \cdot 10^{-5}$ and $3,06 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} . The method was applied for Ni (II) steel analysis for odontologied uses Ni-Ti; Co-Cr and Inox presenting recovery 99,9%, 82,8% and 104% respectively.

Key words: UV-Vis spectrophotometry. Dioxolene. Nickel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Planejamento composto central	21
Figura 2 - Estrutura molecular da dopamina	22
Figura 3 - Diferentes estados de oxidação da dopamina	23
Figura 4 - Mecanismo proposto para oxidação da dopamina	24
Figura 5 - Estrutura da dopa-semiquinona (L^{-1})	24
Figura 6 - Estrutura proposta para o complexo ânion solúvel $[Ni(II)(L^{-1})_3]^{1-}$	25
Figura 7 - Espectro do complexo $[Ni(II)(L^{-1})_3]^{1-}$ obtido após 40 min de reação, temperatura de reação 25 °C, pH 7 e $[Ni(II)] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	25
Figura 8 - Sistema de oxidação da dopamina	29
Figura 9 - Espectros obtidos durante a reação de oxidação de dopamina em meio de tiosulfato de sódio com fluxo de gás oxigênio de $0,5 \text{ L min}^{-1}$	39
Figura10 - Variação da cor da solução reagente (dopamina e $Na_2S_2O_3$) em função do tempo de oxidação	40
Figura 11 - Espectros dos complexos $[Ni(II)(L^{-1})_3]^{1-}$ obtidos após 40 minutos de reação, em pH 7 a 25°C com $[Ni(II)] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	41
Figura 12 - Espectro do cromóforo após 48 horas de oxidação da dopamina com O_2 em meio de tiosulfato de sódio	41
Figura 13 - Avaliação da estabilidade do complexo $[Ni(II)(L^{-1})_3]^{1-}$ em função do tempo de armazenamento do reagente cromóforo	42
Figura 14 - Superfícies de resposta em função do pH e tempo de reação; pH e concentração de Ni(II)	43
Figura 15 - Superfície de resposta em função da $[Ni(II)]$ e pH	44

Figura 16 - Superfície de resposta em função da [Ni(II)] e tempo de reação.....	44
Figura 17 - Superfície de resposta em função do pH e tempo de reação.....	45
Figura 18 - Curva analítica do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ Faixa de concentração: $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 19 - Curva analítica do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ Faixa de concentração: $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	47
Figura 20 - Curvas analíticas do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ Faixa de concentração: $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	48
Figura 21 - Curvas do método de adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ para liga Inox. Massa digerida: 0,0267.....	50
Figura 22 - Curva do método de adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ para liga Inox. Massa digerida: 0,0230 g	51
Figura 23 - Curva d do método de adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ para liga Ni-Ti. Massa digerida: 0,0326 g	52
Figura 24 - Curva do método de adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ para liga Inox. Massa digerida: 0,0304 g	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição das variáveis presentes na Equação 1	16
Tabela 2 - Principais grupos acídicos que reagem com metais.....	17
Tabela 3 - Principais grupos de coordenação que reagem com metais	17
Tabela 4 - Reagentes cromóforos utilizados nos anos de 1995 a 2005	18
Tabela 5 - Planejamento fatorial 2^4	20
Tabela 6 - Planejamento composto central 2^3	22
Tabela 7 - Valores dos fatores nos nível inferior (-), superior (+) e ponto central (0)	32
Tabela 8 - Experimento fatorial 2^4 com ponto central	33
Tabela 9 - Valores de x_i (fatores) no planejamento composto central	33
Tabela 10 - Planejamento composto central 2^3	34
Tabela 11 - Concentrações máximas e razão dos metais de transição para que não interfiram na metodologia	46
Tabela 12 - Dados obtidos da análise da liga Inox	48
Tabela 13 - Porcentagem de níquel presente nas ligas metálicas determinada através da metodologia UV-Vis desenvolvida, E.A.A e ICP	49
Tabela 14 - Porcentagem da recuperação de níquel dos métodos UV-vis e E.A.A	49
Tabela 15 - Composição das ligas determinadas por ICP	50
Tabela 16 - Porcentagem de níquel determinada em cada análise	51
Tabela 17 - Porcentagem de níquel determinada em cada análise	53
Tabela 18 - Porcentagem de Ni(II) presente nas ligas determinada pelos métodos de adição padrão (Add), E.A.A e ICP	54
Tabela 19 - Porcentagem da recuperação de níquel dos métodos adição de padrão de E.A.A	54

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
1.1 O ELEMENTO NÍQUEL	12
1.2 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR UV-VIS	15
1.3 QUIMIOMETRIA	19
1.4 PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ COM PONTO CENTRAL	20
1.5 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	21
1.6 A DOPAMINA COMO REAGENTE ANALÍTICO	22
1.7 DOPAMINA	23
1.8 OBJETIVOS	26
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 EQUIPAMENTOS, REAGENTES E SOLUÇÕES	27
2.1.1 Equipamentos	27
2.1.2 Reagentes	28
2.1.3 Soluções	28
2.2 ESTUDO DO TEMPO DE PREPARO DA DOPA-SEMIQUINONA	30
2.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DA DOPA-SEMIQUINONA	31
2.4 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DO Ni(II) E A DOPA-SEMIQUINONA	32
2.4.1 Planejamento Fatorial 2 ⁴ com Ponto Central	32
2.4.2 Planejamento Composto Central 2 ³	33
2.5 ESTUDO DOS METAIS INTERFERENTES	34
2.6 DIGESTÃO DAS LIGAS METÁLICAS	35
2.7 DETERMINAÇÃO DE Ni(II) POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)	35
2.8 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DO MÉTODO DESENVOLVIDO	36
2.9 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)	36
2.10 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS	37
2.10.1 Determinação de Ni(II) nas Ligas Níquel-Titânio (Ni-Ti) e Cobalto – Cromo (Co-Cr) e Inox	37

2.10.2 Aplicação da Metodologia da Adição de Padrão	37
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA DOPAMINA	39
3.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS DA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO	42
3.3 ESTUDO DOS METAIS INTERFERENTES	45
3.4 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA – ESPECTROSCOPIA MOLECULAR UV-VIS	46
3.5 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS.....	47
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	56
APÊNDICES	61
APÊNDICE A - Determinação da porcentagem de Ni(II) nas ligas metálicas por E.A.A	62
APÊNDICE B - Determinação dos limites de detecção e quantificação	65
APÊNDICE C - Resultados do experimento no Planejamento Fatorial 2 ⁴	67
APÊNDICE C.A - Valores dos efeitos e interações do pH, temperatura, tempo de reação e concentração de Ni(II) do Planejamento Fatorial 2 ⁴	68
APÊNDICE C.B - Teste ANOVA Planejamento Fatorial 2 ⁴	69
APÊNDICE D - Absorvâncias medidas no Planejamento Composto Central 2 ³	70
APÊNDICE E - Absorvâncias medidas nas análises UV-Vis.....	71

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 O ELEMENTO NÍQUEL

O níquel é um elemento químico de aparência metálica e cor brilhante, com número atômico e massa atômica iguais a 28 e 58,7 u respectivamente, sendo um metal de transição pertencente ao grupo 10; 4º período; bloco d; possui raio atômico e covalente de 135 pm e 121 pm respectivamente e configuração eletrônica [Ar] 3d⁸ 4s².

Como propriedades físicas apresenta um ponto de fusão de 1728 K; ponto de ebulição de 3186 K; densidade de 8.909 kg m⁻³; dureza de 4.0; volume molar de 6.59.10⁻⁶ m³ mol⁻¹ e entalpia de vaporização de 370.4 kJ mol⁻¹ (Ramos, 2006).

Mineiros saxônicos eram familiarizados com um minério avermelhado, o NiAs, que é semelhante ao Cu₂O, e devido à sua incapacidade de extrair o cobre, era denominado de demônio, sendo chamado de “Kupfernickel” pelos mineiros.

O níquel é o sétimo metal de transição e o vigésimo segundo elemento mais abundante na crosta terrestre com concentração de 99 mg kg⁻¹. Os minérios de níquel comercialmente importantes são encontrados em duas classes de minerais; o laterítico e o sulfeto.

O minério do tipo laterítico é caracterizado por ser do tipo óxido / silicato, como por exemplo, a garnieritita (Ni,Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈ e a limonita níquel ferrosa (Fe,Ni)O(OH).nH₂O, enquanto que o sulfeto é caracterizado por estar associado ao cobre, cobalto e metais preciosos, contendo cerca de 3% de níquel, como a pentlantida, (Ni,Fe)₉S₈ (Greenwood & Earnshaw, 1997).

A maior parte da produção de níquel é destinada à fabricação de ligas ferrosas e não ferrosas, melhorando a resistência mecânica e química do aço.

As duas principais ligas de níquel são o aço inoxidável contendo de 12 a 15% de Ni e a liga metal-monel constituída de 61% de Ni, 32% de Cu e pequenas quantidades de Fe e Mn, que por ser muito resistente à corrosão é utilizada em equipamentos que entram em contato com F_2 e outros fluoretos corrosivos.

Outras ligas importantes são as da série “nimônica” formadas por 75% de Ni, com Cr, Co Al e Ti, usadas em turbinas e motores a jato, devido à resistência a elevadas tensões e temperatura; a liga “nicromo” é constituída de 60% de Ni e 40% de Cr, usada na fabricação de resistências elétricas de aquecedores e a cupro-níquel, cuja composição é 80% de Cu e 20% de Ni, utilizada na produção de moedas de prata (Lee, 2003).

As ligas de níquel também são utilizadas em materiais odontológicos (coroas e pontes removíveis), como a Formaloy C (30% Cr, 60% Ni, 5% Mo); Cerapplus S (23% Cr, 62% Ni, 10% Mo) e Remaniun CS (Cr 26%, Ni 61%, Mo 11%), e também em catalisadores como $NiO-TiO_2$, $NiO-ZrO_2$ e $NiO-\gamma-Al_2O_3$, para dimerização e oligomerização de olefinas e nas indústrias de eletrodeposição e baterias (Burgaz *et al*, 2002; Tomaszewicz & Kotfica, 2004).

O aço inoxidável utilizado na ortodontia é do tipo austenítico com composição média de 18% de crômio, 8% de níquel, 0,08 a 0,15% de carbono e o restante de ferro. Este aço, devido à sua versatilidade, tornou-se tradicional na ortodontia, pois possui uma ótima formabilidade que permite a execução de dobras com facilidade e precisão apresentando ainda ótima soldabilidade, baixo atrito e baixo custo.

A liga metálica cromo-cobalto foi desenvolvida no início da década de 60, sendo constituída de 40% de cobalto, 20% de crômio, 15% de níquel, 15,8% de ferro, 7% de molibdênio, 2% de manganês, 0,16% de carbono e 0,04% de berílio, sendo comercializada com o nome de “Elgiloy”, com propriedades muito semelhantes às do aço, entretanto com maior formabilidade.

O fio odontológico Ni-Ti tornou-se disponível para comercialização nos anos 70, sendo desenvolvido sob a supervisão do programa espacial americano e introduzido no mercado com o nome Nitinol (acróstico das palavras níquel, titânio e nol – Naval Ordinance Laboratory).

A principal característica dos clássicos M-NiTi é a boa elasticidade, apresentando apenas 30% da rigidez do aço inoxidável permitindo assim uma boa adaptação do fio ortodôntico nas etapas iniciais de alinhamento e nivelamento (Gurgel *et al*, 2001).

A toxicidade nos seres humanos e animais promove danos no sistema nervoso central, vasos do coração e dos rins, redução da capacidade imunológica do organismo, eczemas, inflamações alérgicas e carcinomas das membranas mucosas e pulmonares.

A fitotoxicidade do níquel em leguminosas é caracterizada pelo fraco desenvolvimento da planta, através da redução da absorção de nutrientes, desordem no metabolismo e diminuição da fixação do nitrogênio molecular (Poulik, 1997; Liu *et al* 2004).

A origem do Ni no ambiente pode ser tanto geoquímica como antrópica. As principais fontes naturais do níquel são poeiras sopradas pelos ventos, vulcões, vegetação e o spray marinho. Entre as fontes antropogênicas destacam-se as aplicações industriais, como a produção de aço, incineração de resíduos, mineração e refino do níquel e vários processos de combustão (Elmosly & Abdel - Sabour, 1997).

O níquel pode ser encontrado nos estados de oxidação de (1-) a (4+), mas a sua química é dominada pelo íon divalente Ni^{2+} . Os íons $[Ni(H_2O)]^{2+}$ são verdes e estáveis em solução aquosa. O íon monovalente Ni^{1-} é encontrado no ânion complexo $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ e de valência zero é encontrado no complexo $[Ni(CO)_4]$.

O estado de oxidação (2+) apresenta uma grande variedade de compostos simples como haletos, óxidos, sulfetos, selenetos, teluretos e os sais de todos os ácidos comuns. Os compostos de níquel trivalente Ni^{3+} são pouco conhecidos, como o $Ni_2O_3 \cdot 2H_2O$, produto da oxidação de $Ni(OH)_2$ com Br_2 em meio alcalino. O níquel fundido com NaOH, e fluxo constante de O_2 através do material fundido, forma-se o niquelato III de sódio, $Na[Ni^{3+}O_2]$.

O íon tetravalente Ni^{4+} é raro. O óxido hidratado é obtido a partir da reação do Ni^{2+} com um oxidante forte, em um álcali fundido. O complexo vermelho $K_2[Ni^{4+}F_6]$ é obtido pela fluoração de $NiCl_2$ na presença de KCl (Lee, 2003).

O níquel apresenta uma gama de complexos nos quais os números de coordenação comumente encontrados são 4, 5 e 6, que correspondem às formas tetraédrica ou quadrado plano, pirâmide quadrada e octaédrica respectivamente (Ramos, 2006).

Os complexos planares são formados por ligantes de campo forte, como, por exemplo, o $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{2-}$, e o bis(dimetilglioximato)níquel (II), complexo vermelho utilizado na determinação analítica de níquel. Os complexos octaédricos, como $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, possuem dois elétrons desemparelhados, portanto paramagnéticos. Complexos de haletos, como $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, ou complexos formados com ligantes como a trifenilfosfina ou óxido trifenilfosfina, são tetraédricos e paramagnéticos (Douglas 1993).

1.2 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR UV-VIS

A Espectroscopia Molecular UV-Vis é um método de análise baseado na propriedade de que espécies iônicas ou moleculares absorvem radiações na região do ultravioleta e visível. As radiações nestas regiões envolvem fótons com energia suficiente para provocar transições dos elétrons de valência, sendo um processo específico relacionado com a estrutura molecular da espécie absorvente.

A fração dos fótons de certa frequência que sofrem absorção é proporcional ao número de centros absorventes encontrados pela radiação em seu percurso através da solução. A absorção não é medida diretamente, mas determina uma atenuação na radiação transmitida, que pode ser medida e relacionada com a concentração da espécie absorvente conforme está representado na Equação 1 (Lei de Lambert-Beer) e suas variáveis estão definidas na Tabela 1.

$$A = -\log T = \log P/P_0 = \epsilon bc \quad (1)$$

Tabela 1 - Descrição das variáveis presentes na Equação 1.

Termo	Símbolo	Unidade
Absorvância	A	-----
Transmitância	T	-----
Potência da radiação	P, P ₀	<i>Energia da radiação (em ergs) em um detector de 1cm² de área por segundo</i>
Caminho da radiação	b	cm
Concentração	c	mol L ⁻¹
Absortividade molar	ε	mol ⁻¹ L cm ⁻¹

A determinação absorciométrica de um constituinte requer propriedades absorventes, ou então se possa ser convertido em uma espécie absorvente através de uma reação apropriada. Numerosas substâncias reagem seletivamente com espécies não-absorventes para fornecer produtos que absorvem fortemente nas regiões ultravioleta ou visível (Skoog & Leary, 1992).

Para uma série de reagentes complexantes encontra-se aplicação para a determinação de espécies inorgânicas. Reagentes inorgânicos típicos incluem o íon tiocianato para o ferro, cobalto e molibdênio; o ânion do peróxido de hidrogênio para titânio, vanádio e cromo e o íon iodeto para bismuto, paládio e telúrio.

Com importância ainda maior são os reagentes orgânicos quelantes que formam complexos coloridos e estáveis com cátions, como por exemplo, a *o*-fenantrolina para a determinação de ferro, dimetilgloxima para o níquel, dietilditiocarbamato para cobre e difenilditiocarbazona para chumbo.

As medidas espectrofotométricas de absorvância são normalmente feitas em um comprimento de onda correspondente ao pico de absorção porque a variação na absorvância por unidade de concentração é a maior possível obtendo-se a sensibilidade máxima e a curva de absorção é freqüentemente reta nessa região, esperando uma boa concordância com a lei de Beer (Skoog *et al*, 2002).

Segundo Diehl, (1937) e Melon, (1950) os grupos funcionais que reagem freqüentemente com os metais são os grupamentos acídicos e de coordenação. Os grupos acídicos reagem com os metais com o deslocamento de hidrogênio enquanto que os grupos de coordenação interagem com os metais com

coordenação ou adição sem o deslocamento de hidrogênio. Os principais grupos acídicos e de coordenação são encontrados nas Tabelas 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2 - Principais grupos acídicos e de coordenação que reagem com metais.

Grupos Acídicos	Nome
—COOH	Carboxílico
—SO ₃ H	Sulfônico
—SH	Sulfidril
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—N—H} \end{array}$	Amino primário
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—N—H} \end{array}$	Amino secundário
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—N} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Oxima

Tabela 3 - Principais grupos de coordenação que reagem com metais

Grupos de Coordenação	Nome
C=O	Carbonila
—S—H	Tioeter
—OH	Hidroxila alólica
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$	Amino cíclico terciário
$\begin{array}{c} \\ \text{—NH} \end{array}$	Amino secundário
$\begin{array}{c} \\ \text{—N—} \end{array}$	Amino terciário

Os métodos espectrofométricos UV–Vis são amplamente utilizados devido à sua rapidez, simplicidade, baixo custo e possuir uma ampla aplicação em análises biológicas, ambientais e inorgânicas. Possui ainda sensibilidade típica de 10^{-4} a 10^{-5} mol L⁻¹, seletividade de moderada a alta, boa exatidão, facilidade e conveniência na aquisição de dados (Skoog *et al*, 2002).

A literatura descreve trabalhos sobre reagentes cromóforos para a determinação espectrofotométrica UV-vis de Ni(II) há mais de cinquenta anos. Entre os reagentes propostos destacam-se os descritos a seguir.

O 1,2-cicloheptanodionadioxima que foi apresentado por Ferguson & Banks (1951) em uma nota sobre procedimentos analíticos para determinação macro e microgravimétrica de Ni(II).

Whealy & Colgate (1956) utilizaram o complexo $Ni[(C_2H_4-NH_2)_2NH]_2(NO_3)_2$ para determinação quantitativa de níquel e cobalto na ausência de íons interferentes.

O ligante 4-isopropil-1,2-ciclohexanodionadioxima foi usado por McDowell *et al* (1959) para a determinação de Ni(II) em amostras de ligas de sódio e potássio e de água.

O 8-Quinolinol foi utilizado para determinar simultaneamente Ni(II) e Co(II) em amostras certificadas (British Drug Houses, Analar) por Mukhedkar & Deshpande (1963).

O ligante 4-terc-butil-1,2-ciclohexanodionadioxima foi utilizado por Barling & Banks (1964) para determinar níquel em quantidades traço em amostras de terras raras.

Yokoyama & Takeshima (1968) propuseram o ácido 2-amino-1-ciclopenteno-1 ditiocarboxílico para determinação quantitativa de Ni(II).

A literatura de 1995 a 2005 apresenta trabalhos utilizando reagentes cromóforos para a determinação espectrofotométrica individual e simultânea do níquel com outros metais utilizando métodos quimiométricos e espectrofotometria derivativa. A Tabela 4 mostra alguns desses trabalhos.

Tabela 4 - Reagentes cromóforos utilizados nos anos de 1995 a 2005.

Reagente Cromóforo	Matriz	Características	Referência
1,5-bis(di-2-piridilmetileno) tiocarbonohidrazina.	Ligas e amostras certificadas de tecidos biológicos.	Determinação simultânea de Co, Fe e Ni.	Garcia Rodriguez <i>et al</i> (1995).
2-amino-1-ciclohexeno-1-ditiocarboato amônio.	Padrões de aço.	Eliminação da interferência do Co utilizando a Espectrofotometria Derivativa.	Sergio <i>et al</i> (1996)
Ácido 2-[2-(5-metilbenzotiazolil)azo]-5-Dimetilaminobenzóico.	Determinação de níquel em ligas de alumínio.	Boa seletividade em presença de tio-ureia e fluoreto de sódio.	Fan <i>et al</i> (1998).
2-benzolilpiridina-2-piridilhidrazona.	Ligas odontológicas.	Método de extração quase livre de	Zachariadis <i>et al</i> (1998)

4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR).	Amostras de água e solo.	interferentes. Determinação simultânea Co e Ni com injeção seqüencial	Taljaard & van Staden (1998).
5-(6-metoxi-2-benzotiazoleazo)-8-aminoquinolina	Ligas de alumínio e sedimentos.	Determinação simultânea de Co, Fe e Ni.	Zhao <i>et al</i> , (1999).
1-(2-tiazolilazo)-2-naftol	Ligas de cobre.	Determinação simultânea de Ni e Zn utilizando Espectrofotometria em fase sólida.	Teixeira <i>et al</i> (2000)
Azocalix[4]arene.	Amostras certificadas de solo e água.	Cromóforo preparado pela ligação do 8-aminoquinolina com calix-4-areno através da reação de acoplamento di-azo.	Ma <i>et al</i> (2001)
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (Br-PADAP).	Plantas e alimentos.	Determinação realizada por Espectrofotometria de Injeção em Fluxo.	Vicente <i>et al</i> (2002).
2-(2-Quininolilazo)-5-dietilaminoanilina.	Padrões certificados de ligas e materiais biológicos.	A interferência de íons rotineiros é mascarada com o uso de tiosulfato de sódio e fluoreto de sódio.	Hu <i>et al</i> (2003)
<i>o</i> -carboxilfenildiazoaminoazobenzeno (<i>o</i> -CDAA)	Amostras de água e vegetais.	Utilização de Espectrofotometria em fase sólida.	Liu <i>et al</i> (2004)
Sal-Nitroso-R(disódio-1nitroso-2naftol-3,6-disulfonato)	Ligas metálicas.	Determinação simultânea Co, Cu e Ni utilizando calibração multivariada.	Ghasemi <i>et al</i> (2004).
<i>N,N</i> -bis(3-metilsalicilideno)- <i>orto</i> -fenileno diamino (MSOPD)	Amostras naturais de alimentos.	MSOPD é uma base de Schiff tetradentada com grupos doadores N ₂ O ₂ .	Fakhari <i>et al</i> (2005).
Ácido 4,5-dihidroxi-1,3-benzenodisulfônico.	Amostras de camarão seco.	Método baseado na pré concentração de Ni(II).	Lemos <i>et al</i> (2005).

1.3 QUIMIOMETRIA

As ferramentas quimiométricas são veículos que auxiliam os químicos a se moverem mais eficientemente na direção de um maior conhecimento. A Quimiometria é um ramo da química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada fornecendo

o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos (Vandeginste, 1987; Ferreira *et al*, 1999).

No desenvolvimento de uma metodologia analítica uma quantidade de fatores (F_1, F_2, \dots, F_k) atuam sobre um sistema produzindo respostas (R_1, R_2, \dots, R_j). No planejamento experimental, o primeiro passo é determinar os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar (Neto *et al*, 2001). No desenvolvimento desta metodologia os fatores estudados são a temperatura da reação, pH do meio reacional, tempo de reação e concentração do Ni(II) e a resposta é o valor de absorvância do complexo $[\text{Ni(II)}(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$.

1.4 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 COM PONTO CENTRAL

O objetivo do planejamento fatorial 2^4 é investigar a influência dos fatores e os efeitos de suas interações na resposta. A base 2 indica os níveis dos fatores, sendo o nível inferior representado com o sinal negativo e nível superior com o sinal positivo. O expoente mostra o número de fatores, indicando que serão realizados 16 experimentos decorrentes de suas combinações. O ponto central é definido como valor médio de todos os níveis dos fatores, sendo indicado como nível zero (0).

A Tabela 4 mostra os 16 experimentos resultado do planejamento fatorial 2^4 e o experimento 17 corresponde ao ponto central.

Tabela 5 - Planejamento fatorial 2^4 .

Experimento	pH	Temperatura / °C	Tempo de reação / minutos	$[\text{Ni}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+

10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+
*17	0	0	0	0

* Experimento 17: Ponto central

1.5 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Otimização significa selecionar os valores dos fatores que irão produzir a melhor resposta desejada, encontrando a região ótima definida pelos fatores. O planejamento composto central 2^3 é constituído pelas seguintes partes:

- ✓ Planejamento fatorial de dois níveis;
- ✓ Experimentos no ponto central;
- ✓ Experimentos nos pontos axiais em que x_i (fatores) = $\pm \alpha$, para esse experimento o valor de α (alfa) vale $(3)^{1/2}$, onde α é a distância dos pontos que estão localizados nos eixos do sistema de coordenadas formando a parte estrela do planejamento, Figura 1, (Teófilo & Ferreira, 2006).

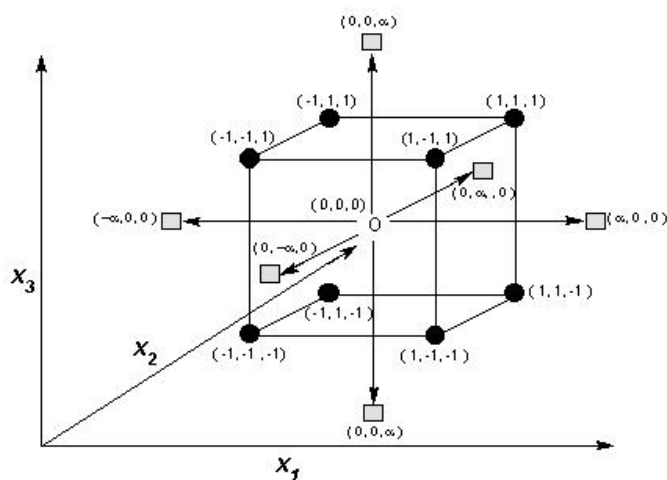


Figura 1 - Planejamento composto central: (●) Planejamento fatorial ; (□) Pontos axiais e (0) Ponto central.

A Tabela 6 mostra o planejamento composto central 2^3 e o planejamento composto central, proveniente da combinação dos três fatores [Ni(II)] (1), pH (2) e tempo de reação (3) na temperatura de 25° C.

Tabela 6 - Planejamento composto central 2^3 .

Experimento	Fator 1	Fator 2	Fator 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
*9	0	0	0
10	$-\alpha$	0	0
11	$+\alpha$	0	0
12	0	$-\alpha$	0
13	0	$+\alpha$	0
14	0	0	$-\alpha$
15	0	0	$+\alpha$

* Experimento 9: Ponto central.

1.6 A DOPAMINA COMO REAGENTE ANALÍTICO

Zhang *et al* (2002) utilizaram a dopamina (Figura 2) como reagente quelante eletroativo para a determinação indireta de alumínio em fluidos biológicos. Foi observado que a diminuição da corrente anódica do pico de pulso voltamétrico da dopamina é linear com o aumento da concentração do alumínio. Foram preparadas duas curvas analíticas de Al^{3+} nas faixas de concentração de $5,0 \cdot 10^{-8}$ a $4,0 \cdot 10^{-7}$ e $4,0 \cdot 10^{-7}$ a $7,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $1,9 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹.

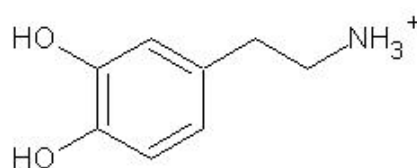


Figura 2 - Estrutura molecular da dopamina.

Nagaraja *et al* (2002) determinaram nitrato em águas poluídas utilizando a Espectrofometria UV-Vis com a dopamina como reagente cromóforo, apresentando ϵ de $1,073 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e curva analítica na faixa de 0,04 a $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

1.7 DOPAMINA

A dopamina é um importante neurotransmissor pertencente ao grupo das catecolaminas, com importantes funções nos sistemas nervoso central, renal, hormonal, e cardiovascular. Em baixos níveis está relacionada a desordens neurológicas como a esquizofrenia e mal de Parkinson (Luz *et al*, 2005; Lin *et al*, 2007).

Catecolatos, semiquinonas e quinonas são dioxolenos altamente reativos, com participação importante em estruturas biológicas com funções essenciais nos organismos vivos. As moléculas de dioxolenos apresentam interessantes comportamentos magnético e redox, com formação de complexos coloridos com metais pesados (Dodsworth & Lever, 1990).

Dioxolenos são ligantes derivados do 1,2-di-oxo-benzeno, podendo assumir as estruturas quinona (L), ânion-radical semiquinona (L^{1-}) e di-ânion Catecolato (L^{2-}), que são mostradas na Figura 3. Estudos sobre a química de coordenação desses compostos são interessantes para o desenvolvimento de reagentes quelantes com finalidades analíticas (Vlcek, 1994; Lange & Pierpont, 1997).

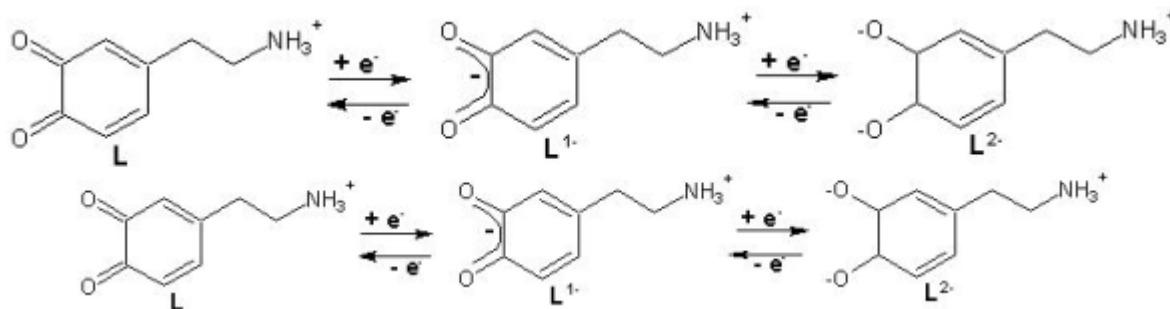


Figura 3 - Estados de oxidação da dopamina.

A oxidação da dopamina pelo Mn(III) produz melanina através da reação de polimerização de quinonas (Figura 4), porém essa reação na presença do tiosulfato de sódio não produz a melanina como produto final. O produto final é um complexo formado entre o Mn(II) e uma *o*-semiquinona derivada da dopamina. (Barreto *et al*, 1999; Barreto *et al*, 2001).

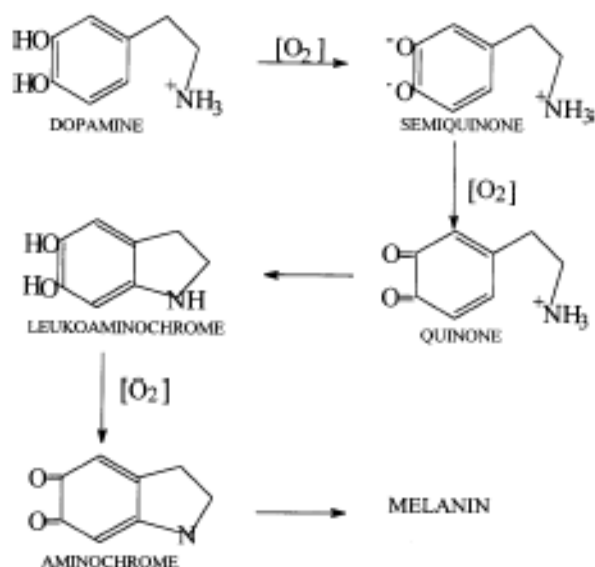


Figura 4 - Mecanismo proposto para oxidação da dopamina.

Dos trabalhos realizados sobre a preparação e estudos espectroscópicos (UV-vis, IR, EPR e Raman) de complexos de Co(II), Ni(II), Zn(II) e Fe(III) solúveis em água coordenados com ligantes dioxolenos derivados da oxidação da dopamina em meio de tiosulfato de sódio, foi observado que a dopa-semiquinona apresentou elevada afinidade pelos metais de transição estudados, Figura 5.

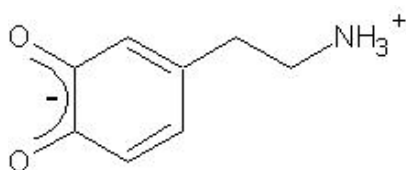


Figura 5 - Estrutura da dopa-semiquinona (L⁻¹).

Foi verificado que o composto resultante da reação de complexação em pH 7 da dopa-semiquinona e Ni(II) é o ânion solúvel $[\text{Ni(II)(L}^1\text{)}_3]^{1-}$ com a estrutura proposta na Figura 6, e seu espectro de absorção, Figura 7, apresenta uma intensa banda de absorção em 590 nm com ϵ igual a $3,18 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sendo atribuída à transferência de carga intra-ligantes (Barreto *et al*, 2007).

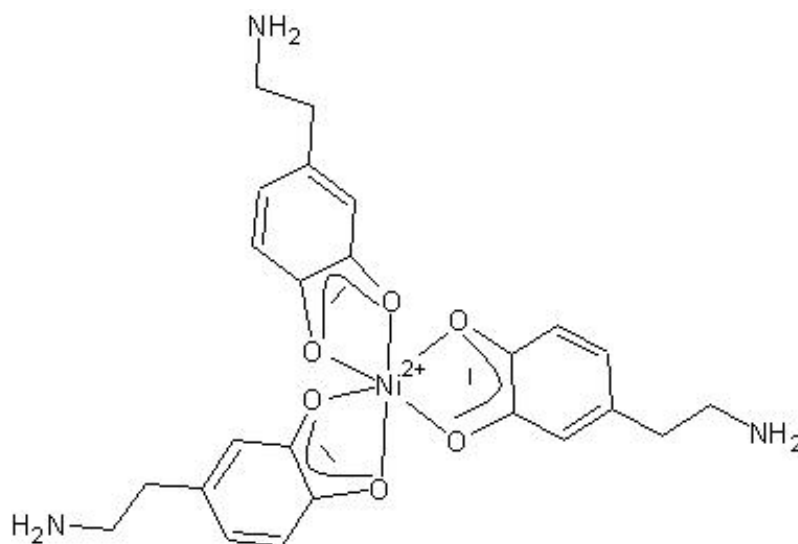


Figura 6 - Estrutura proposta para o complexo ânion solúvel $[\text{Ni(II)(L}^1\text{)}_3]^{1-}$.

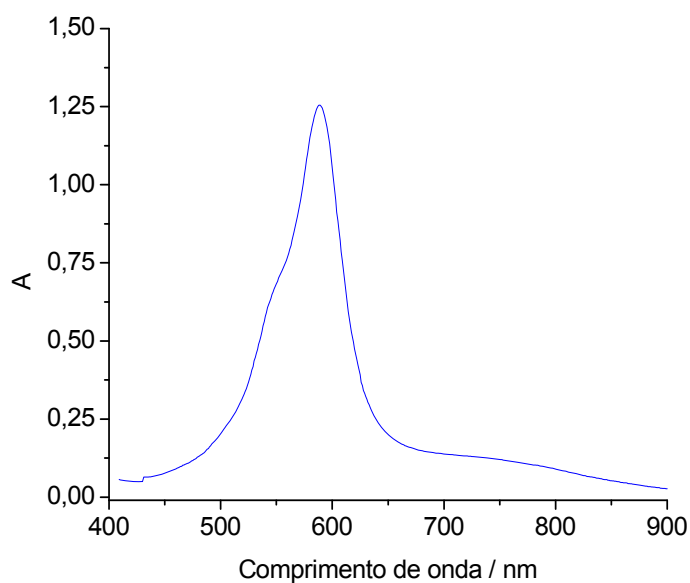


Figura 7 - Espectro do complexo $[\text{Ni(II)(L}^1\text{)}_3]^{1-}$ obtido após 40 min de reação, temperatura de reação 25 °C, pH 7 e $[\text{Ni(II)}] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

O complexo Ni(II)-dopa-semiquinona, $([\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-})$, apresentou absorvidade molar elevada, banda de absorção com alta intensidade na região do visível, rápida reação de complexação em temperatura ambiente e elevada solubilidade em água, que são características para uma aplicação favorável para a determinação espectrofotométrica de Ni(II).

O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma metodologia para a determinação de Ni(II) utilizando a técnica Espectrofotométrica UV-vis e com a dopa-semiquinona como reagente cromóforo.

1.8 OBJETIVOS

1. Otimizar o tempo de oxidação da dopamina em tiosulfato de sódio para a produção da dopa-semiquinona, pH da reação de complexação do Ni(II) e dopa-semioquinona e intervalo de concentração da curva analítica;
2. Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de ligas de fios ortodônticos;
3. Identificar os possíveis íons interferentes na determinação do analito.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica e água ultrapura (Helga). As soluções tampão foram preparadas de acordo com Perrim & Dempsey, (1979). Todas as reações foram realizadas no banho ultratermostático e as digestões das ligas foram realizadas na capela.

Os cálculos das interações entre os fatores, teste ANOVA (Análise de variância), determinação da superfície de resposta e as curvas analíticas foram realizadas no aplicativo STATISTICA 6.0 (STATSOFT, 1999) e os espectros obtidos foram feitos no aplicativo MICROCAL ORIGIN 6.0 (Microcal Software, INC., 1999).

2.1 EQUIPAMENTOS, REAGENTES E SOLUÇÕES

2.1.1 Equipamentos

- ✓ **Aagitador magnético** (Fusaton);
- ✓ **Balança analítica** (Ohaus, $\pm 0,0001$);
- ✓ **Balões volumétricos** (5,00; 10,00; 25,00; 50,00; 100,00; 250,00 e 500,00 mL);
- ✓ **Banho ultratermostático** (Micro-Química – BMP01);
- ✓ **Bloco digestor** (Marconi);
- ✓ **Bureta** (10,00 mL);
- ✓ **Cubeta de quartzo** (1,0 cm);
- ✓ **Espectrofotômetro Genesys 2** (Milton Roy);
- ✓ **Papel filtro** (Quanty JP 42 – faixa azul);
- ✓ **pH Metro** (Hanna HI 9321, Eletrodo de calomelano);
- ✓ **Pipetas volumétricas** (1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 e 10,00 mL);

- ✓ **Provetas** (50 e 100 mL);
- ✓ **Tubos de ensaio.**

2.1.2 Reagentes

- ✓ **Ácido bórico** (H_3BO_3) (Chemco 99% M.M 65,93 g mol^{-1});
- ✓ **Ácido clorídrico** (HCl) (Merck 37% M.M 36,453 g mol^{-1});
- ✓ **Ácido nítrico** (HNO_3) (Synth 65% M.M 65,01 g mol^{-1});
- ✓ **Cloreto de níquel** (NiCl_2) (Aldrich Chem. Co. 98%; M. M. 129,60 g mol^{-1});
- ✓ **Di-hidrogênio fosfato de potássio** (KH_2PO_4) (Merck 99%; M. M. 136 g mol^{-1});
- ✓ **Dopamina** ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}$) (Aldrich Chem. Co. 98%; M. M. 189,64 g mol^{-1});
- ✓ **Gás nitrogênio** (N_2) (INPAGÁS, 99%, M. M. 28 g mol^{-1});
- ✓ **Gás oxigênio** (O_2) (White Martins, 99,5%, M.M 32 g mol^{-1});
- ✓ **Hidróxido de sódio** (NaOH) (Synth 99% M. M. 40 g mol^{-1});
- ✓ **Padrão metálico** de $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn (Carlos Erba);
- ✓ **Padrões metálicos:** $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni; $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Co; $1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Cr; $1,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Cu; $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Mn e $1,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Fe (Merck);
- ✓ **Tiosulfato de sódio** ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Aldrich Chemical 99% M. M. 158,11 g mol^{-1}).

2.1.3 Soluções

- ✓ **Água régia.** Em uma proveta de 100 mL foram adicionados 60,00 mL de HCl concentrado e na proveta de 50 mL foram

adicionados 20 mL de HNO_3 concentrado. O conteúdo das provetas foram misturados em um béquer de 150 mL.

- ✓ **Solução estoque de Ni(II).** Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 0,0144g ($1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de NiCl_2 e o volume completado com água.
- ✓ **Reagente cromóforo (Dopamina oxidada).** Foram adicionados 0,3026g ($3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de tiosulfato de sódio à 500 mL de água ultrapura, em um béquer de 600 mL, e após a completa solubilização do sal, foram dissolvidos 0,1008g ($1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de dopamina, com borbulhamento de O_2 com fluxo de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e agitação constante.

Em seguida foi retirada uma alíquota de 200 μL da solução e diluída em 3 mL de água em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. O espectro de absorção UV-vis foi obtido entre 200 e 900 nm com resolução de 1 nm por ponto de aquisição, utilizando água como branco em todas as medidas. O sistema montado para a reação de oxidação da dopamina é apresentado na Figura 8.



Figura 8 - Sistema de oxidação da dopamina.

- ✓ **Solução de NaOH.** Em um balão volumétrico de 250 mL foram adicionados 1,0004g ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de NaOH e o volume foi completado com água.
- ✓ **Solução de KH_2PO_4 .** Em um balão volumétrico de 250 mL foram adicionados 3,4013 g ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de KH_2PO_4 e o volume foi completado com água.
- ✓ **Solução tampão pH 5,8.** Em balões volumétricos de 500 mL adicionou-se 250 mL da solução KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 18 mL da solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente, completando o volume com água ultrapura.
- ✓ O mesmo procedimento foi realizado para preparar as soluções tampão de pH 6; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 e os volumes de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) adicionados foram de 28,0; 69,5; 145,5; 204,5 e 230,5 mL respectivamente.
- ✓ **Solução de H_3BO_3 / KCl.** Em um balão volumétrico de 1000 mL foram adicionados 6,1845g de H_3BO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 7,4551 g de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) completando o volume com água.
- ✓ **Solução tampão pH 9,2.** Em um balão de 500 mL adicionou-se 250 mL da solução H_3BO_3 / KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 50,5 mL da solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) completando o volume com água. A solução tampão de pH 9,2 foi preparada com o mesmo procedimento utilizando 132 mL da solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

2.2 ESTUDO DO TEMPO DE PREPARO DA DOPA-SEMIQUINONA

Para obtenção do reagente cromóforo (dopa-semiquinona) com máxima reatividade foi realizado um estudo para determinar o tempo ótimo de reação entre dopamina e oxigênio em solução aquosa com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Foram retiradas alíquotas de 200 µL da solução reagente nos tempos de 24, 48, 50, 72 e 74 horas. As alíquotas foram diluídas em 3 mL de água em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Em seguida foi obtido o espectro de absorção UV-vis na região entre 200 e 900 nm utilizando água como branco.

Alíquotas de 5 mL da solução reagente foram retiradas para reagir com 5 mL de uma solução de Ni(II) ($1,11 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) por 40 minutos em pH 7,00 (tampão KH₂PO₄ / NaOH) na temperatura de 25°C. Alíquotas de 3 mL dessa solução foram transferidas para a cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e obtido o espectro UV-vis entre 400 e 900 nm.

2.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DA DOPA-SEMIQUINONA

Para estabelecer o tempo máximo de armazenamento sem perda de reatividade do reagente cromóforo foi realizado um estudo de estabilidade em função do tempo. Foi investigado se saturando a solução com gás nitrogênio impediria o processo de polimerização da dopa-semiquinona, a possível causa da desativação do reagente cromóforo.

Após 48 horas foi interrompido o borbulhamento de gás oxigênio na solução reagente. A solução reagente (500 mL) foi transferida para dois recipientes de 250 mL para armazenamento. Um dos recipientes foi imediatamente fechado e o outro foi borbulhado com gás nitrogênio para desaerar a solução, e sendo fechado. Em seguida os dois frascos foram guardados na geladeira.

Foram retiradas alíquotas de 200 µL do reagente cromóforo de cada recipiente nos intervalos de tempo de 24, 48, 120, 144, 168 e 192 horas. Essas alíquotas foram diluídas em 3 mL de água em uma cubeta de quartzo de caminho

óptico de 1 cm, e obtidos espectros UV-vis na região de 200 a 900 nm com resolução de 1 nm por ponto de aquisição.

Em paralelo, foram retiradas alíquotas de 5 mL do reagente cromóforo de cada recipiente, que reagiram com 5 mL de uma solução de Ni(II) ($5,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) por 40 minutos em pH 7,00 (tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{NaOH}$) na temperatura de 25°C , e uma alíquota de 3 mL dessa solução foi transferida para uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm, para obter um espectro UV-VIS entre 400 e 900 nm (resolução de 1 nm).

2.4 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DO Ni(II) E A DOPA-SEMIQUINONA

2.4.1 Planejamento Fatorial 2^4 com Ponto Central

Para otimizar as condições da reação de complexação dos íons Ni(II) e a dopa-semiquinona, foi realizado um experimento fatorial 2^4 com ponto central, resultado da combinação dos fatores pH, tempo de reação (tr), temperatura de reação (T) e concentração de íons Ni(II), observando-se suas interações na resposta (valor de absorvância.). A Tabela 7 mostra os valores dos fatores no nível inferior, superior e no ponto central, e os experimentos realizados (1 a 16 com N=2 e 17 com N=3) provenientes da combinação dos quatro fatores e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 7 - Valores dos fatores nos nível inferior (-), superior (+) e ponto central (0).

Fatores	pH	Temperatura / °C	Tempo de reação / minutos	[Ni(II)] / mol L ⁻¹
Nível inferior (-)	6	25	30	$6,66 \cdot 10^{-5}$
Nível superior (+)	8	45	60	$1,11 \cdot 10^{-4}$
Ponto central (0)	7	35	45	$8,88 \cdot 10^{-5}$

Tabela 8 - Experimento fatorial 2^4 com ponto central.

Experimento	pH	Temperatura / °C	Tempo de reação / minutos	[Ni(II)] / mol L ⁻¹
1	6	25	30	$6,66.10^{-5}$
2	8	25	30	$6,66.10^{-5}$
3	6	45	30	$6,66.10^{-5}$
4	8	45	30	$6,66.10^{-5}$
5	6	25	60	$6,66.10^{-5}$
6	8	25	60	$6,66.10^{-5}$
7	6	45	60	$6,66.10^{-5}$
8	8	45	60	$6,66.10^{-5}$
9	6	25	30	$1,11.10^{-4}$
10	8	25	30	$1,11.10^{-4}$
11	6	45	30	$1,11.10^{-4}$
12	8	45	30	$1,11.10^{-4}$
13	6	25	60	$1,11.10^{-4}$
14	8	25	60	$1,11.10^{-4}$
15	6	45	60	$1,11.10^{-4}$
16	8	45	60	$1,11.10^{-4}$
*17	7	35	45	$8,88.10^{-5}$

* Experimento 17. Ponto central

2.4.2 Planejamento Composto Central 2^3

O planejamento composto central foi realizado após o planejamento fatorial 2^4 , pois este mostrou que a temperatura não influenciava nas respostas obtidas e o planejamento composto central 2^3 foi realizado à temperatura em 25 °C. A Tabela 9 mostra os valores dos fatores no planejamento composto central 2^3 e a Tabela 10 traz os experimentos realizados no planejamento composto central. Os experimentos de 1 a 8 (N=2) representam o planejamento fatorial, o experimento 9 corresponde ao central (N=3) e os experimentos de 10 a 15 são os pontos axiais (N=2).

Tabela 9 - Valores de x_i (fatores) no planejamento composto central.

Fatores (x_i)	-1,68	-1	0	+1	+1,68
[Ni(II)] / mol L ⁻¹	$1,80.10^{-4}$	$1,95.10^{-4}$	$2,17.10^{-4}$	$2,39.10^{-4}$	$2,54.10^{-4}$
pH	5,8	6,5	7,5	8,5	9,2
Tempo de reação / minutos	20	30	45	60	70

Tabela 10 - Planejamento composto central 2³.

Experimento	[Ni(II)] / mol L ⁻¹	pH	Tempo de reação / minutos
1	1,95.10 ⁻⁴	6,50	30
2	2,39.10 ⁻⁴	6,50	30
3	1,95.10 ⁻⁴	8,50	30
4	2,39.10 ⁻⁴	8,50	30
5	1,95.10 ⁻⁴	6,50	60
6	2,39.10 ⁻⁴	6,50	60
7	1,95.10 ⁻⁴	8,50	60
8	2,39.10 ⁻⁴	8,50	60
*9	2,17.10 ⁻⁴	7,50	45
10	1,80.10 ⁻⁴	7,50	45
11	2,54.10 ⁻⁴	7,50	45
12	2,17.10 ⁻⁴	5,80	45
13	2,17.10 ⁻⁴	9,20	45
14	2,17.10 ⁻⁴	7,50	20
15	2,17.10 ⁻⁴	7,50	70

* Experimento 9. Ponto central.

2.5 ESTUDO DOS METAIS INTERFERENTES

Após a determinação das melhores condições da reação de complexação do Ni(II) e a dopa-semiquinona, foi estudada a interferência dos metais de transição; Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn, na determinação de Ni(II). As soluções contendo Ni(II) ($6,66 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) e os íons interferentes foram preparados adicionando alíquotas variáveis da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ dos metais Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn em tampão 7,5 (KH₂PO₄/NaOH).

Foram retiradas alíquotas de 5 mL de cada solução com os interferentes e misturadas a 5 mL do reagente cromóforo, reagindo por 45 minutos à 25 °C. A absorvância sendo medida em 590 nm contra o branco.

2.6 DIGESTÃO DAS LIGAS METÁLICAS

Foram digeridos (n=2) fios ortodônticos do tipo Níquel-Titânio, Ni-Ti, (0,0585 g e 0,0550 g; 0,0326 g e 0,0304g); Cobalto-Cromo, Co-Cr, (0,0394 g e 0,0348 g; 0,0484 g e 0,0368 g) e Inox (0,0138 e 0,0136; 0,0267 g e 0,0230 g), em um bloco digestor com 10 mL de água régia a quente (105 °C). Os tubos foram cobertos com vidro de relógio até a digestão total (\pm 3 horas) sendo acompanhada por dois erlemeyers contendo água régia como branco.

Após a completa digestão das ligas, os vidros relógios foram retirados dos tubos e mantidos sob aquecimento até próximo à secura, sendo observado a formação de um sólido branco (possivelmente o óxido de titânio) na liga Níquel-Titânio, em seguida foi realizada a filtração das amostras com papel filtro.

A solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com água. Na diluição das amostras com a solução tampão KH_2PO_4 / NaOH de pH 7,5 é necessário realizar a filtração, para eliminar possíveis óxidos formados, que interferem na análise.

2.7 DETERMINAÇÃO DE Ni(II) POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)

A determinação de Ni(II) nas ligas metálicas por EAA foram realizadas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômico SHIMADZU AA-6601F, com lâmpada de cátodo oco do elemento níquel. As análises foram realizadas no comprimento de onda de 232 nm e altura do queimador de 7,0 mm.

A curva analítica foi construída de $8,50 \cdot 10^{-6}$ a $4,25 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtidas através da diluição de uma solução estoque de Ni(II) com concentração de $1,70 \cdot 10^{-2}$ molL⁻¹. Os resultados obtidos para essa análise estão descritos no Apêndice A.

2.8 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DO MÉTODO DESENVOLVIDO

A obtenção da faixa de concentração da curva analítica mais adequada foi realizada através de uma série de medidas no intervalo de concentração de $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $1,78 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, obtidas a partir de uma solução estoque de NiCl₂ ($1,11 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Os volumes retirados, utilizando-se bureta de 10 mL, foram 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 3,00 e 4,00 mL, completados para 25 mL com solução tampão pH 7,5 (KH₂PO₄/NaOH). O branco foi preparado com 5 mL da solução tampão pH 7,5 (KH₂PO₄ / NaOH) e 5 mL do reagente cromóforo.

A partir de cada uma dessas soluções foram retiradas (N=2), alíquotas de 5 mL e foram transferidos para 16 tubos de ensaio. Em seguida foram adicionados 5 mL da solução reagente e as misturas foram homogeneizadas. Os tubos de ensaio foram colocados em banho ultratermostático a 25°C por 45 minutos. As absorvâncias foram determinadas no comprimento de onda de 590 nm contra o branco. O complexo de níquel formado apresenta coloração azul.

2.9 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Em sete tubos de ensaio foram transferidos 5 mL da solução tampão pH 7,5 (KH₂PO₄ / NaOH) e 5 mL da solução do reagente cromóforo. Após 45 minutos de reação foram medidas as absorvâncias em 590 nm.

O limite de detecção foi calculado utilizando a expressão $LD = X + 3s$, no qual X é a média das medidas realizadas e s é o desvio padrão da média. O limite de quantificação foi determinado utilizando a expressão $LQ = X + 10s$ (INMETRO DOQ-CGCRE-008, Revisão: 01 – Março/2003). Os valores de absorvâncias obtidos e os cálculos envolvidos são mostrados no Apêndice B.

2.10 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS

2.10.1 Determinação de Ni(II) nas Ligas Níquel-Titânio (Ni-Ti) e Cobalto – Cromo (Co-Cr) e Inox

Alíquotas de 400 μL e 2 mL da solução contendo a liga Ni-Ti (0,0585g e 0,0550g), foram levadas a pH 7,5 através da adição de solução tampão (KH_2PO_4 / NaOH) pH 7,50 para volumes de 50 mL e 250 mL respectivamente.

Foram utilizadas duas diluições diferentes para testar a capacidade de tamponamento para diferentes volumes de alíquotas da solução estoque que apresentava pH em torno de 1 (água régia).

Para a solução da liga Co-Cr (0,0394 g e 0,0348 g), foram retiradas alíquotas de 3 mL da solução contendo a liga digerida e diluída com 50 mL de solução tampão (KH_2PO_4 / NaOH) pH 7,5.

Dessas soluções foram retiradas alíquotas de 5 mL e misturadas com 5 mL do reagente cromóforo em tubos de ensaio. Os brancos dessas soluções foram obtidos através da mistura de 5 mL da solução tampão pH 7,50 (KH_2PO_4 / NaOH) e 5 mL do reagente cromóforo. As reações foram realizadas a 25°C e após 45 minutos as absorvâncias foram medidas em 590 nm.

2.10.2 Aplicação da Metodologia da Adição de Padrão

Um volume de 4 mL da solução ácida da liga Inox foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e completado com solução tampão KH_2PO_4 / NaOH pH 7,5.

Em 4 balões volumétricos de 5 mL foram adicionados 2 mL da amostra neutralizada da liga Inox, sendo em seguida adicionados 0, 200, 400 e 600 μL da solução padrão de Ni(II) com concentração de $1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e completados

com solução tampão KH_2PO_4 / NaOH pH 7,5. Estas soluções foram transferidas para 4 tubos de ensaio e adicionados 5 mL do reagente cromóforo. Os tubos de ensaio foram mantidos por 45 minutos a 25 °C com as absorvâncias medidas em 590 nm. O mesmo procedimento foi realizado para a liga Níquel-Titânio.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA DOPAMINA

A reação de oxidação da dopamina foi acompanhada por espectroscopia UV-vis, Figura 9. No início da oxidação os espectros apresentaram uma única banda em 280 nm, característica da dopamina (Barreto et al, 1999), Figura 9a. Após 24 horas de oxidação foi observado o desaparecimento dessa banda com o aparecimento de outra em 290 nm e o início da formação de um ombro em 330 nm, Figura 9b-d. Após 72 horas de reação houve formação de duas bandas em 302 nm e 335 nm, Figura 9e-f. Nessa região espectral são esperadas as transições eletrônicas características de catecolatos e radicais semiquinônicos devido às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$.

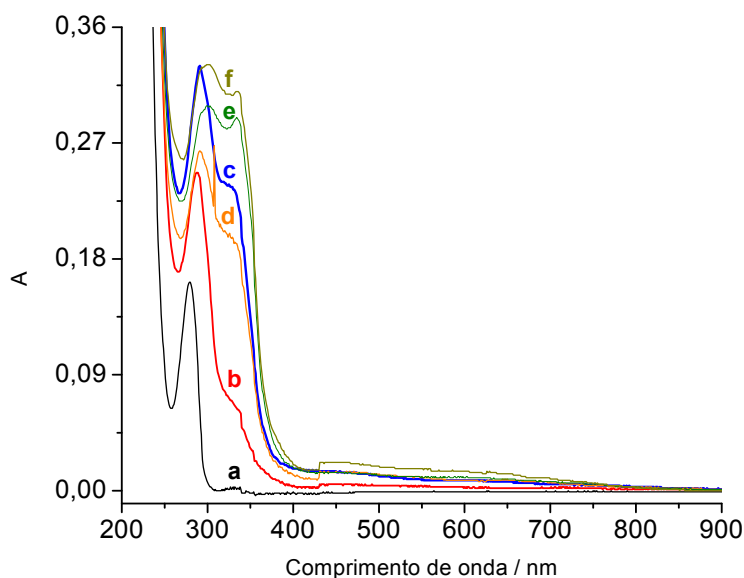


Figura 9 - Espectros obtidos durante a reação de oxidação de dopamina em meio de tiosulfato de sódio com fluxo de gás oxigênio de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ em: (a): 0 h; (b): 24 h; (c): 48h; (d): 50 h; (e): 72 h; (f): 74 h.

A oxidação da dopamina pelo oxigênio em meio de tiosulfato ocorre lentamente até 74 horas de reação, apresentando uma mudança na sua coloração, de incolor no início para verde após 48 horas de oxidação, Figura 10. Após o encerramento do borbulhamento do gás oxigênio provavelmente ocorre a polimerização lenta da dopa-semiquinona, diminuindo a atividade do reagente.

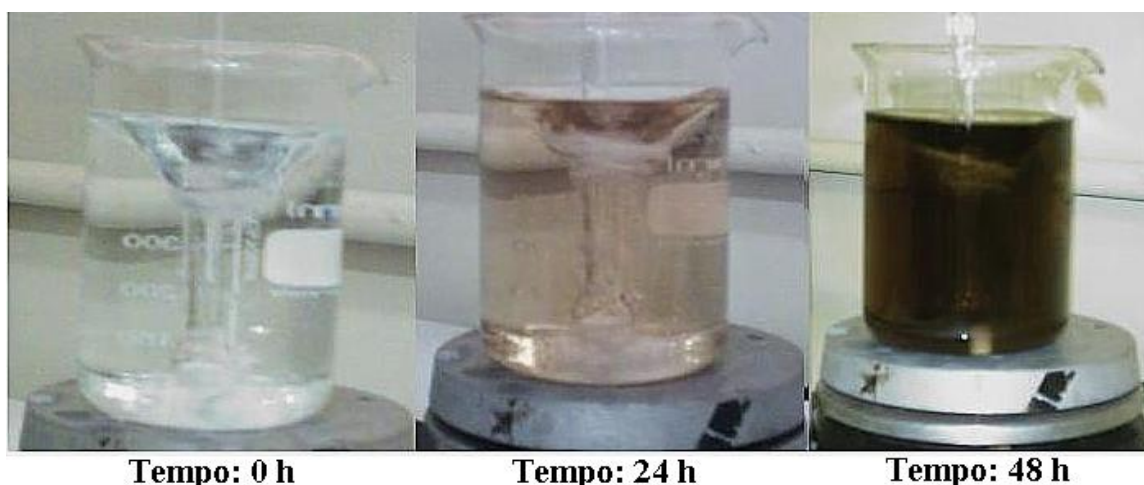


Figura 10 - Variação da cor da solução reagente (dopamina e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) em função do tempo de oxidação.

Para obter o tempo ótimo de reação, foi realizado um estudo em que alíquotas de 5 mL da solução reagente (dopa-semiquinona) foram retiradas e misturadas a 5 mL de uma solução de níquel ($1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 7 em tubos de ensaio nos tempos de 0, 24, 48, 50, 72 e 74 horas.

O ligante atingiu a maior reatividade no tempo de reação de 48 horas, Figura 11a-c. Após esse tempo os valores de absorvância dos complexos diminuíram, Figura 9d-f, indicando uma progressiva desativação do reagente cromóforo (dopa-semiquinona).

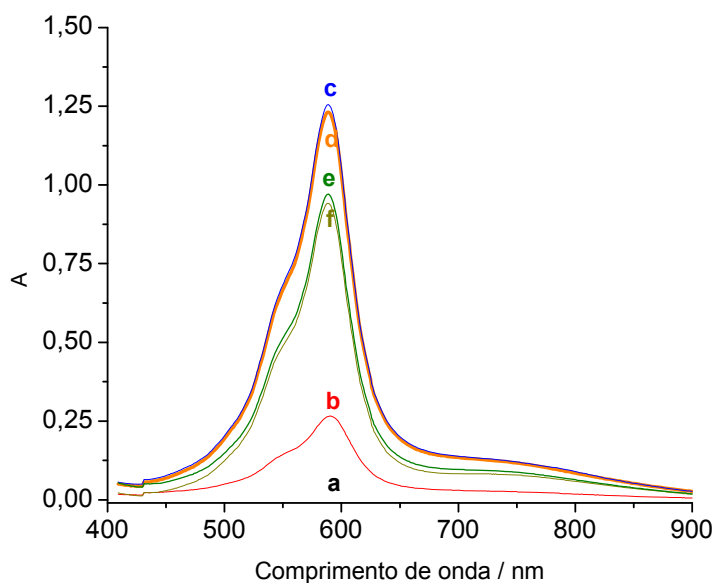


Figura 11 - Espectros dos complexos $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_3]^1$ obtidos após 40 minutos de reação, em pH 7 a 25°C com $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nos tempos de: (a): 0 h; (b): 24 h; (c): 48h; (d): 50 h; (e): 72 h; (f): 74 h.

O espectro que melhor caracteriza o ligante (L^1) é o do tempo de reação de 48 horas, apresentando bandas em 290 e 330 nm, Figura 12.

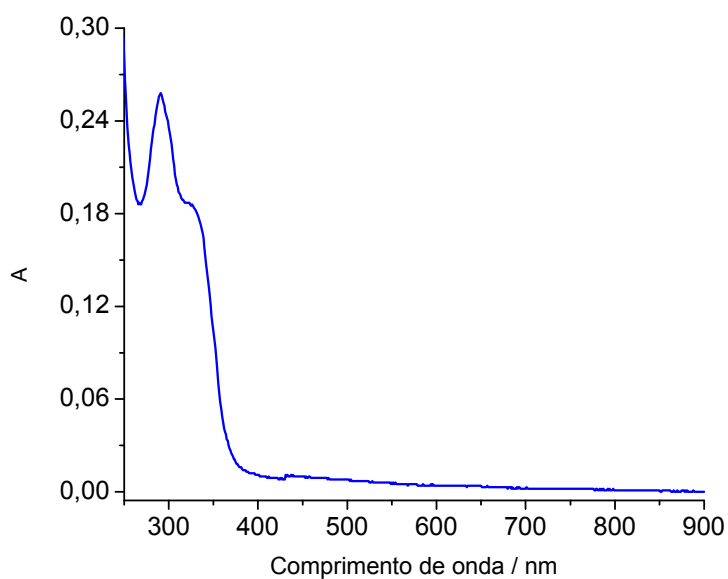


Figura 12 - Espectro da dopa-semiquinona obtida após 48 horas de oxidação da dopamina com O_2 em meio de tiosulfato de sódio.

O estudo realizado sobre a estabilidade do ligante em função do tempo de estocagem, revelou que o reagente cromóforo mantém a reatividade alta até 72 horas após o término da oxidação da dopamina, porém após esse tempo há uma diminuição significativa em sua reatividade, Figura 13.

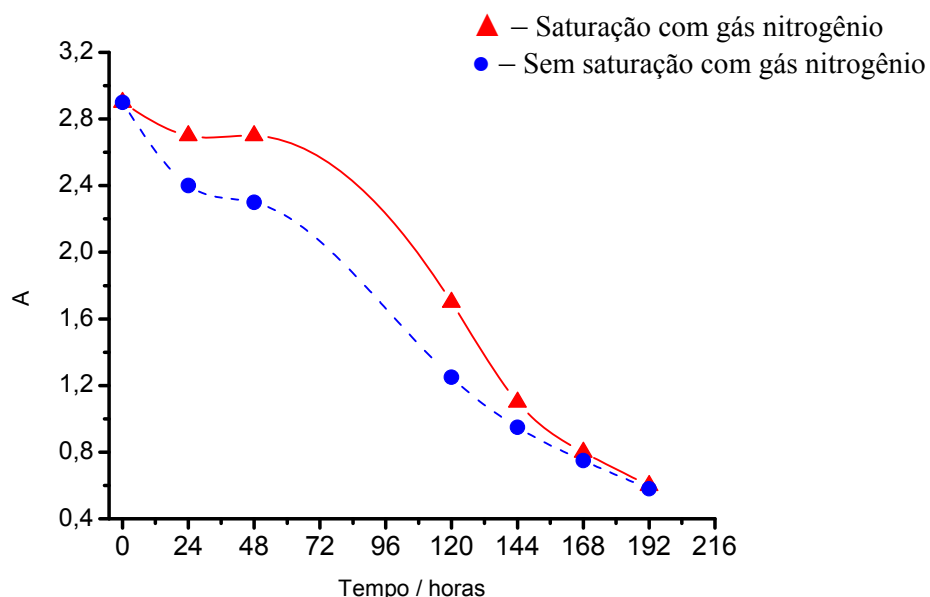


Figura 13 - Avaliação da estabilidade do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ em função do tempo de armazenagem do reagente cromóforo em 590 nm; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, tempo de reação 45 minutos a 25° C .

Na solução saturada com o gás nitrogênio não houve melhora acentuada na manutenção da reatividade, indicando que pode estar ocorrendo reações de desativação do ligante, formando polímeros que não possuem propriedades cromóforas com metais de transição.

3.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

Os resultados dos experimentos do planejamento fatorial 2^4 (Apêndice C) mostraram que a temperatura não teve influencia significativa na reação de complexação do Ni(II) com a dopa-semiquinona.

Os fatores significativos da reação de complexação para o aumento da resposta (absorvância) foram o pH, concentração de Ni(II) e tempo de reação, juntos com as interações do pH e a concentração de Ni(II) e a do pH e o tempo de reação confirmados pelo teste de *Student t* no nível de 95% de confiança. Os valores de suas interações são encontrados no Apêndice C.A (caracteres em destaque), sendo confirmados pelo teste ANOVA (Análise de Variância), Apêndice C.B. As superfícies de respostas obtidas para as interações entre os fatores pH e concentração de Ni(II) e de pH e tempo de reação são mostradas respectivamente na Figura 14.

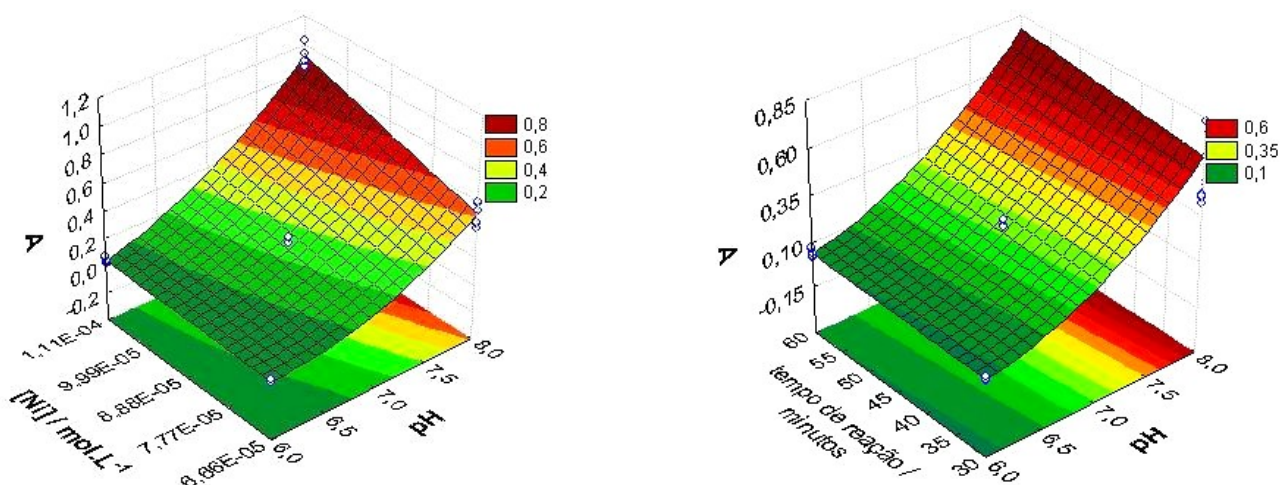


Figura 14 - Superfícies de resposta em função do pH e [Ni] e do tempo de reação e pH.

Como a temperatura não teve uma influência significativa na reação entre o Ni(II) e a dopa-semiquinona, foi realizado um planejamento composto central 2³, com os fatores [Ni(II)], pH e tempo de reação. A tabela dos resultados referente ao planejamento está no Apêndice D.

Como o modelo não apresentou falta de ajuste no nível de 95% de confiança, a equação $Z = -37,5.101 + 6,33.10^4 * X - 2,02.10^8 * X^2 + 8,15 * Y - 5,98.10^{-1} * Y^2 + 3,37.10^3 * X * Y + 6,46.10^1 * X + 5,67.10^{-3} * Y - 6,50.10^{-1}$ foi utilizada para obter as superfícies de respostas apresentadas nas Figuras 15-17.

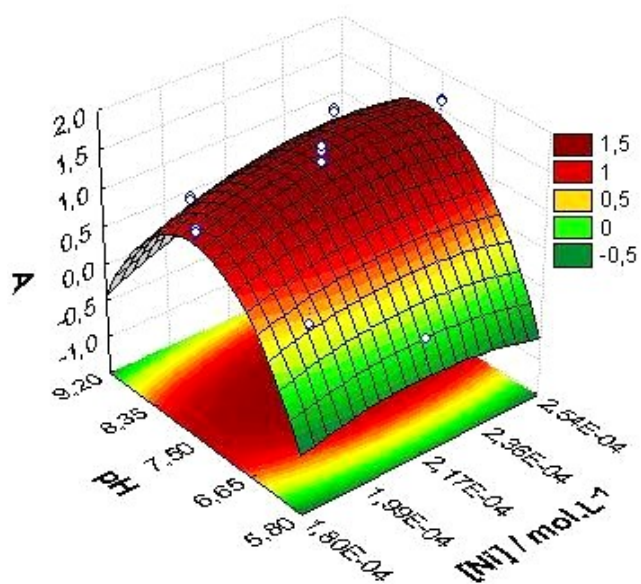


Figura 15 - Superfície de resposta em função da [Ni] e pH.

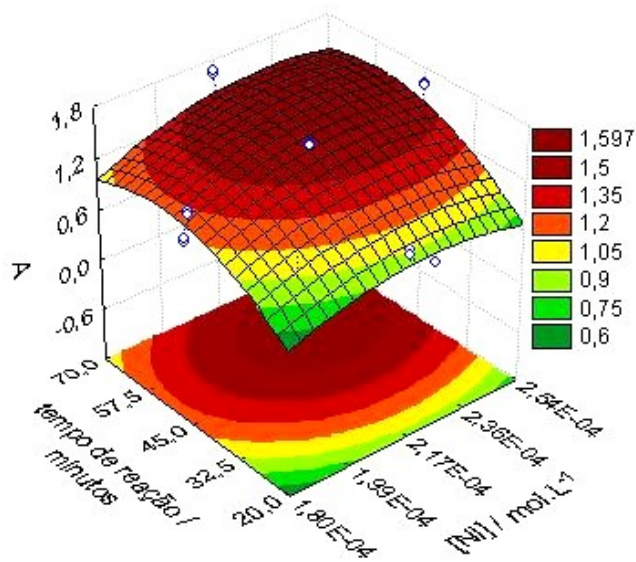


Figura 16 - Superfície de resposta em função da [Ni] e tempo de reação.

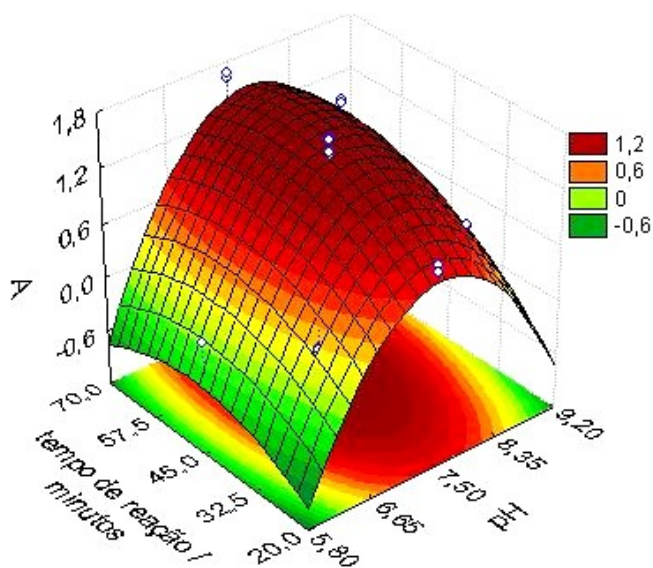


Figura 17 - Superfície de resposta em função do pH e tempo de reação.

Através da análise das superfícies de resposta obtidas, as condições otimizadas da reação entre os íons Ni (II) e a dopa-semiquinona foram: comprimento de onda: 590 nm; temperatura: 25°C; tempo de reação: 45 minutos; pH 7,5.

3.3 ESTUDO DOS METAIS INTERFERENTES

O limite aceitável na variação da intensidade da absorvância de um analito na presença de íons que interferem em sua determinação pode ser de até $\pm 5\%$ (Zhao et al, 1997; Liu et al, 2004). A Tabela 11 mostra as concentrações máximas dos metais como possíveis interferentes no método proposto, sendo verificado que o metal que apresentou maior interferência no método é o Mn(II).

Tabela 11 - Concentrações máximas e razão dos metais de transição que não interferem na metodologia.

Metal (*M)	[M] / mol L ⁻¹	A.1	A.2	Média	Interferência	
					%	Razão [Ni]/[M]
Ni(II)	6,66.10 ⁻⁵	0,294	0,299	0,297	-----	-----
Co(II)	9,33.10 ⁻⁷	0,277	0,277	0,277	6	71,4
Cr(III)	1,06.10 ⁻⁶	0,289	0,298	0,294	1,00	62,8
Cu(II)	4,00. 10 ⁻⁷	0,291	0,294	0,293	1,35	166,5
Fe(III)	6,66. 10 ⁻⁷	0,294	0,292	0,293	1,35	100
Mn(II)	1,33.10 ⁻⁷	0,300	0,309	0,304	2,34	500
Zn(II)	1,33. 10 ⁻⁶	0,274	0,283	0,279	6	50

*M = metal de transição.

3.4 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA – ESPECTROSCOPIA MOLECULAR UV-VIS

A curva analítica do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ obtida para determinação do Ni(II) (faixa de concentração que varia de $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $1,78 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) é mostrada na Figura 18, apresentando elevada linearidade com o coeficiente de correlação igual a 0,999.

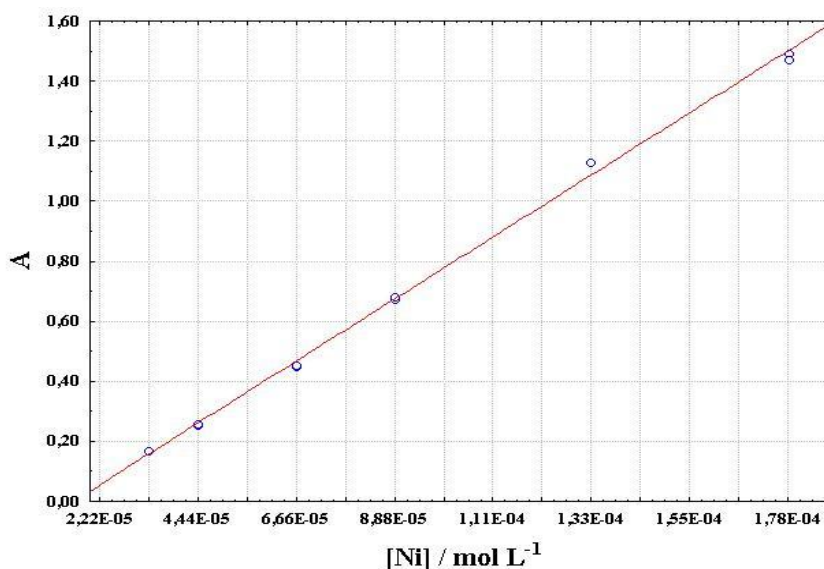


Figura 18 - Curva analítica do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$ em 590 nm. Faixa de concentração: $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $1,78 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Foi utilizado o intervalo de concentração de $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para as curvas analíticas para que os valores das absorvâncias ficassem na faixa de 0,10 a 0,60 (Figura 19), onde o erro fotométrico é menor (Skoog *et al*, 2002).

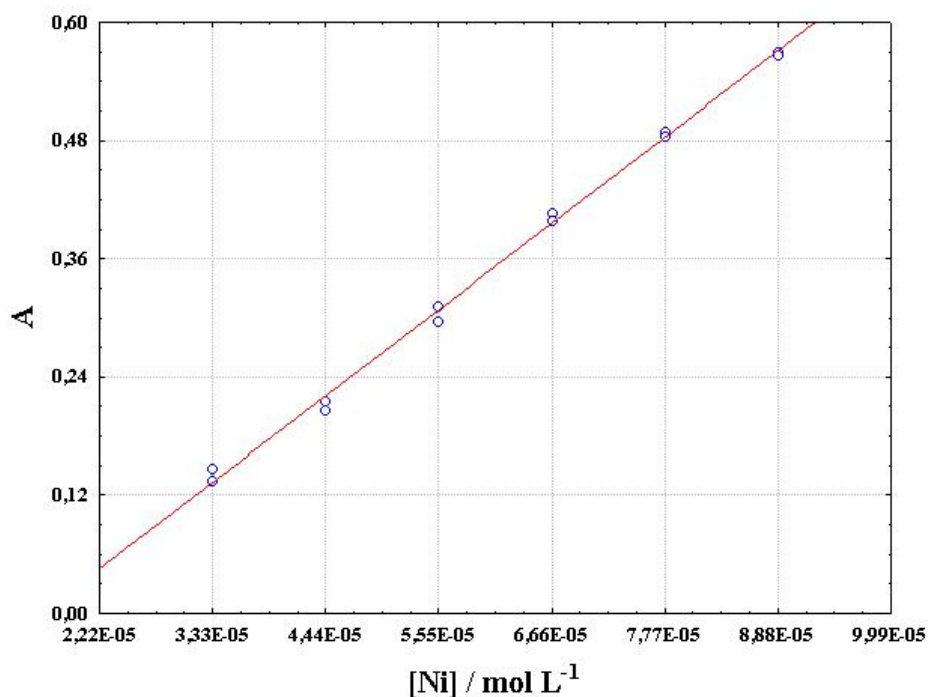


Figura 19 - Curva analítica do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_3]^{1-}$ em 590 nm. Faixa de concentração: $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Os Limites de Detecção e de Quantificação determinados para a metodologia desenvolvida foram de $2,88 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $3,06 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ respectivamente, mostrando que o método possui sensibilidade suficiente para detectar níquel nas ligas metálicas comerciais de Cobalto-Cromo e Níquel-Titânio.

3.5 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS

Todas as análises foram realizadas em dias diferentes. Foi observado que a quantidade de Ni(II) presente na liga Inox estava abaixo do limite de detecção da metodologia desenvolvida, Tabela 12.

Tabela 12 - Dados obtidos da análise da liga Inox em duplicata (Inox.1 e Inox.2)

Liga Inox	A.1		A.2	
Branco	0		-0,001	
Inox.1	0,078	0,097	0,053	0,039
Branco	0,015		-0,02	
Inox.2	0,097	0,105	0,085	0,048

A2: 24h: R = 0,998; Equação: $A = -9,04 \cdot 10^{-2} + 5,24 \cdot 10^3 \cdot [Ni]$.

A3: 48h: R = 0,996; Equação: $A = -8,27 \cdot 10^{-2} + 5,75 \cdot 10^3 \cdot [Ni]$.

A Figura 20 mostra as curvas analíticas do complexo $[Ni(II)(L^1)_3]^{1-}$ utilizadas para a determinação de Ni(II) nas ligas de fios ortodôntico Níquel – Titânio (Ni-Ti) e Cobalto-Cromo (Co-Cr). As diluições realizadas e as absorvância medidas são mostradas no Apêndice E.

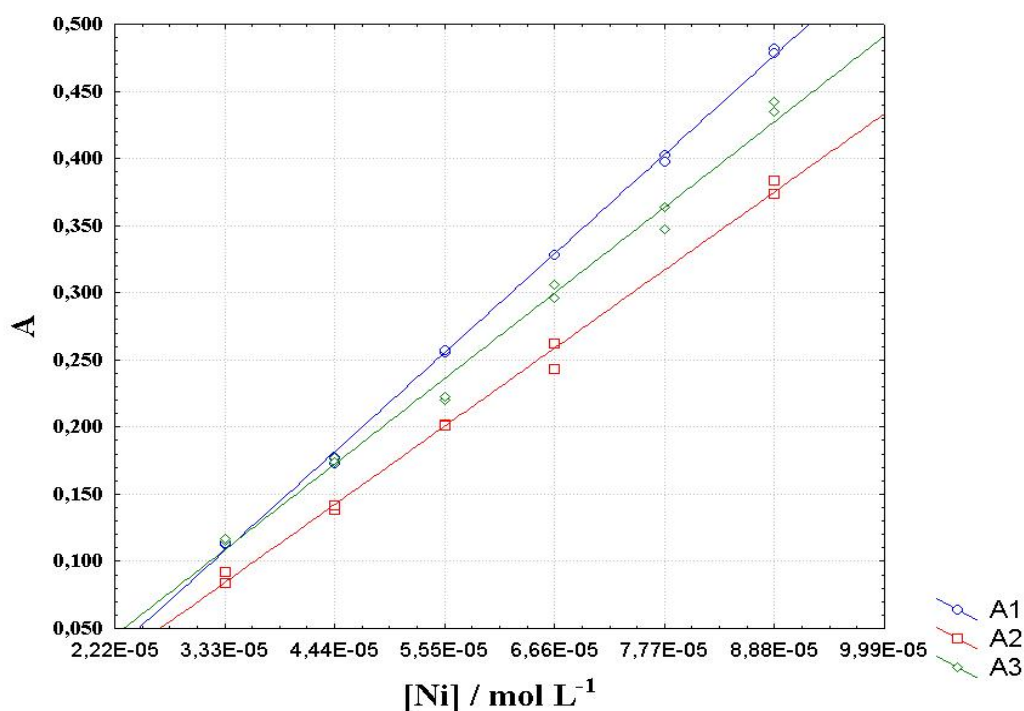


Figura 20 - Curvas analíticas do complexo $[Ni(II)(L^1)_3]^{1-}$ em 590 nm. Faixa de concentração: $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ nos tempos de 0, 24 e 48 horas após o término da oxidação da dopamina.

A1: 0h: R = 0,999; Equação: $A = -1,14 \cdot 10^{-1} + 6,65 \cdot 10^3 \cdot [Ni]$.

A2: 24h após término da reação de oxidação: R = 0,998; Equação: $A = -9,04 \cdot 10^{-2} + 5,24 \cdot 10^3 \cdot [Ni]$.

A3: 48h após término da reação de oxidação: R = 0,996; Equação: $A = -8,27 \cdot 10^{-2} + 5,75 \cdot 10^3 \cdot [Ni]$.

A Tabela 13 mostra as porcentagens de níquel obtidas para as ligas metálicas utilizando a espectrofotometria UV-vis com a metodologia proposta, a E.A. A por ICP.

Tabela 13 - Porcentagem de níquel presente nas ligas metálicas determinada através da metodologia UV-Vis desenvolvida, E.A.A e ICP.

Liga	*Ni / UV-Vis N=3	*Ni / E.A.A N= 2	*Ni / ICP
Níquel-Titânio	85,8 ± 3,92	72,6 ± 2,53	69,4
Cobalto-Cromo	14,9 ± 1,02	16,8 ± 2,05	18,0
Inox	N.D	9,65 ± 0,491	8,97

(*) % - Porcentagem em relação massa / massa. **N.D** – Não Detectado.

A Tabela 14 mostra a porcentagem de recuperação de níquel usando a espectrofotometria UV-Vis e a E.A.A.

Tabela 14 - Porcentagem da recuperação de níquel dos métodos UV-vis e E.A.A.

Liga	UV-vis	E.A.A
Níquel-Titânio	124 %	105%
Cobalto-Cromo	82,8%	93,3%

A diferença observada em torno de 24% para os resultados obtidos da liga Ni-Ti pelo método UV-vis contra a diferença em cerca de 5% da E.A.A, pode ser explicada através da sua composição da amostra. A concentração elevada de titânio aparentemente interferiu na metodologia desenvolvida.

Os resultados referentes à liga Co-Cr, apresentaram menor diferença entre a metodologia UV-Vis desenvolvida e a E.A.A, indicando que o cobalto e o cromo apresentaram uma menor interferência do que o titânio na determinação de níquel.

Visando melhorar a qualidade das análises, o método da adição de padrão foi utilizado para diminuir o efeito da matriz, pois as ligas são constituídas por metais que apresentam interferência significativa na metodologia desenvolvida, conforme os resultados obtidos através das análises de ICP das amostras, Tabela 15.

Tabela 15 - Composição das ligas determinadas por ICP.

Liga	Ni*	Ti*	Fe*	Co*	Cr*
Ni-Ti	69,4	30,6	N.D	N.D	N.D
Inox	8,97	N.D	73,0	18,3	N.D
Co-Cr	18,0	N.D	15,8	45,4	20,8

(*) % - Porcentagem em relação massa / massa. N.D – Não detectado.

As Figuras 21 e 22 mostram as curvas analíticas da adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{-1})_3]^{-1}$ para a liga Inox e as Figuras 23 e 24 são as curvas analíticas para a liga Níquel-Titânio.

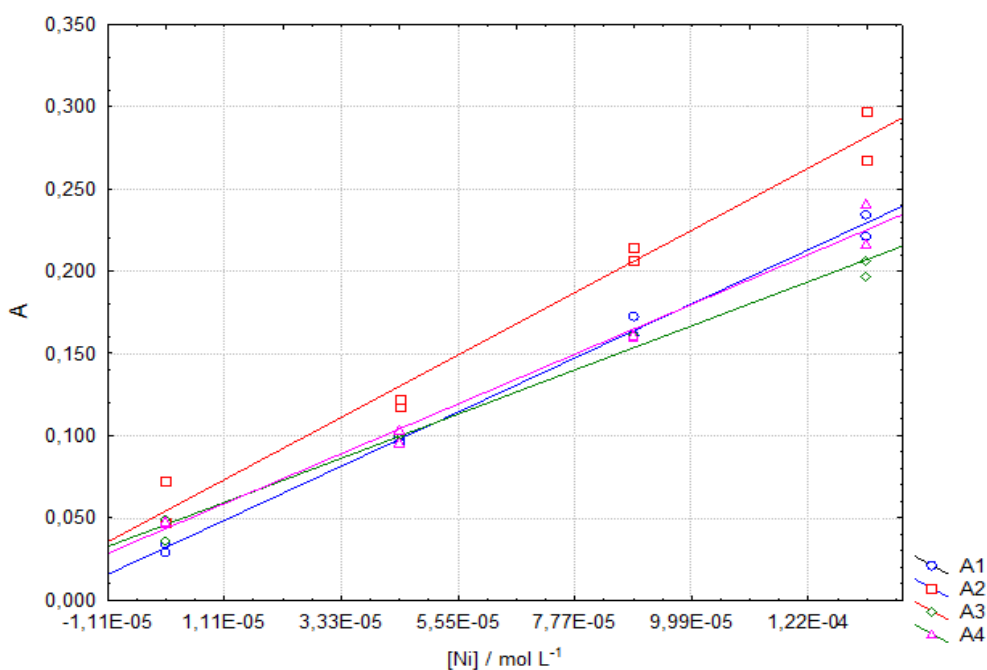


Figura 21 - Curvas da adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{-1})_3]^{-1}$ em 590 nm para liga Inox.

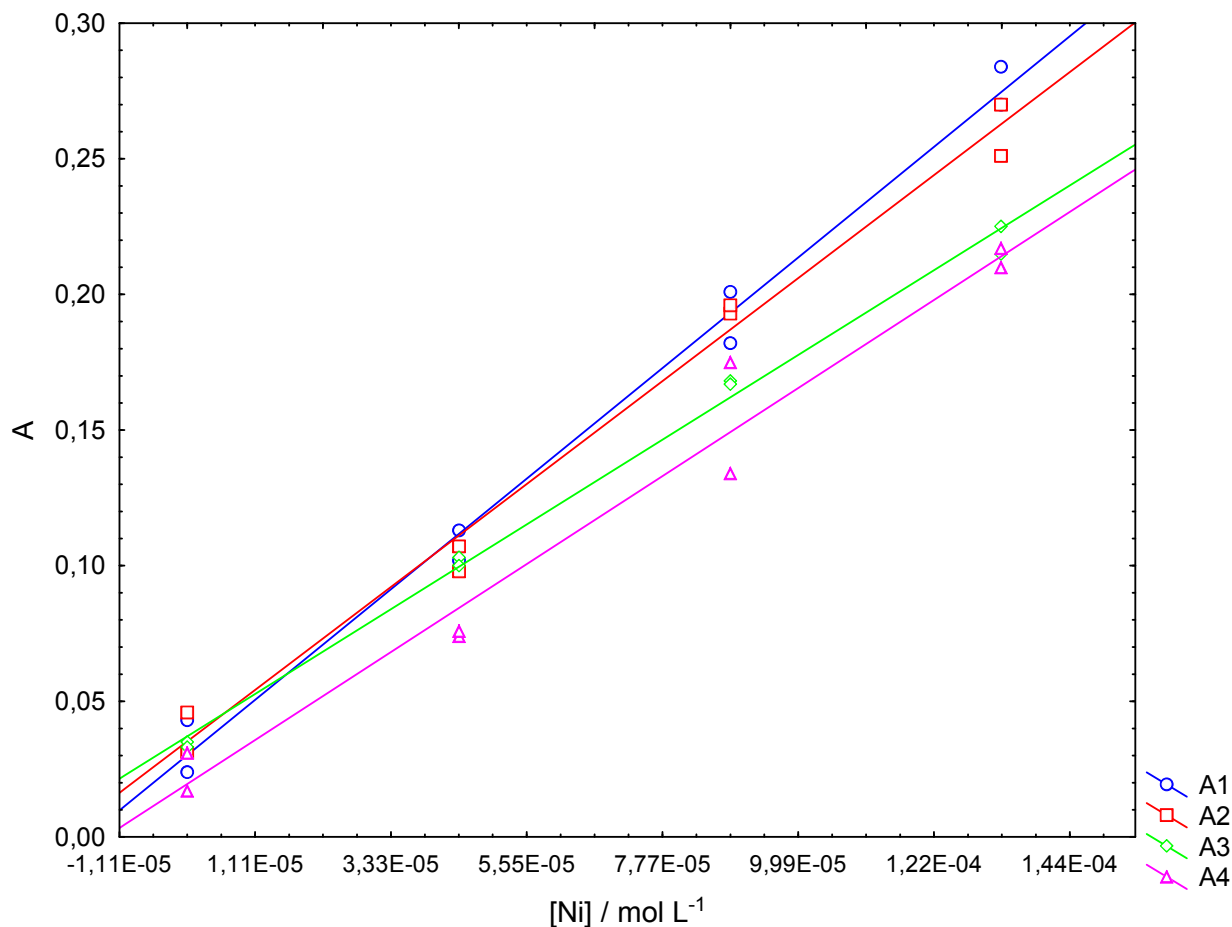
Massa digerida: 0,0267 g.

A1: 0h: R = 0,998; Equação: $A = 3,51 \cdot 10^2 + 1,48 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A2: 0h: R = 0,991; Equação: $A = 5,42 \cdot 10^2 + 1,71 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A3: 24h: após término da reação de oxidação R = 0,995; Equação: $A = 4,58 \cdot 10^2 + 1,21 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A4: 24 h: após término da reação de oxidação R = 0,994; Equação: $A = 4,35 \cdot 10^2 + 1,36 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.



A tabela 16 mostra a porcentagem de níquel presente na liga Inox, determinada pelo método da adição de padrão em 4 análises realizadas.

Tabela 16 - Porcentagem de níquel determinada em 4 análises, em duplicatas em amostras de aço Inox.

Liga Inox	A1	A2	A3	A4	Média
% Ni	8,15	10,9	13,0	11,0	10,8
% Ni	6,52	8,21	10,5	5,33	7,64

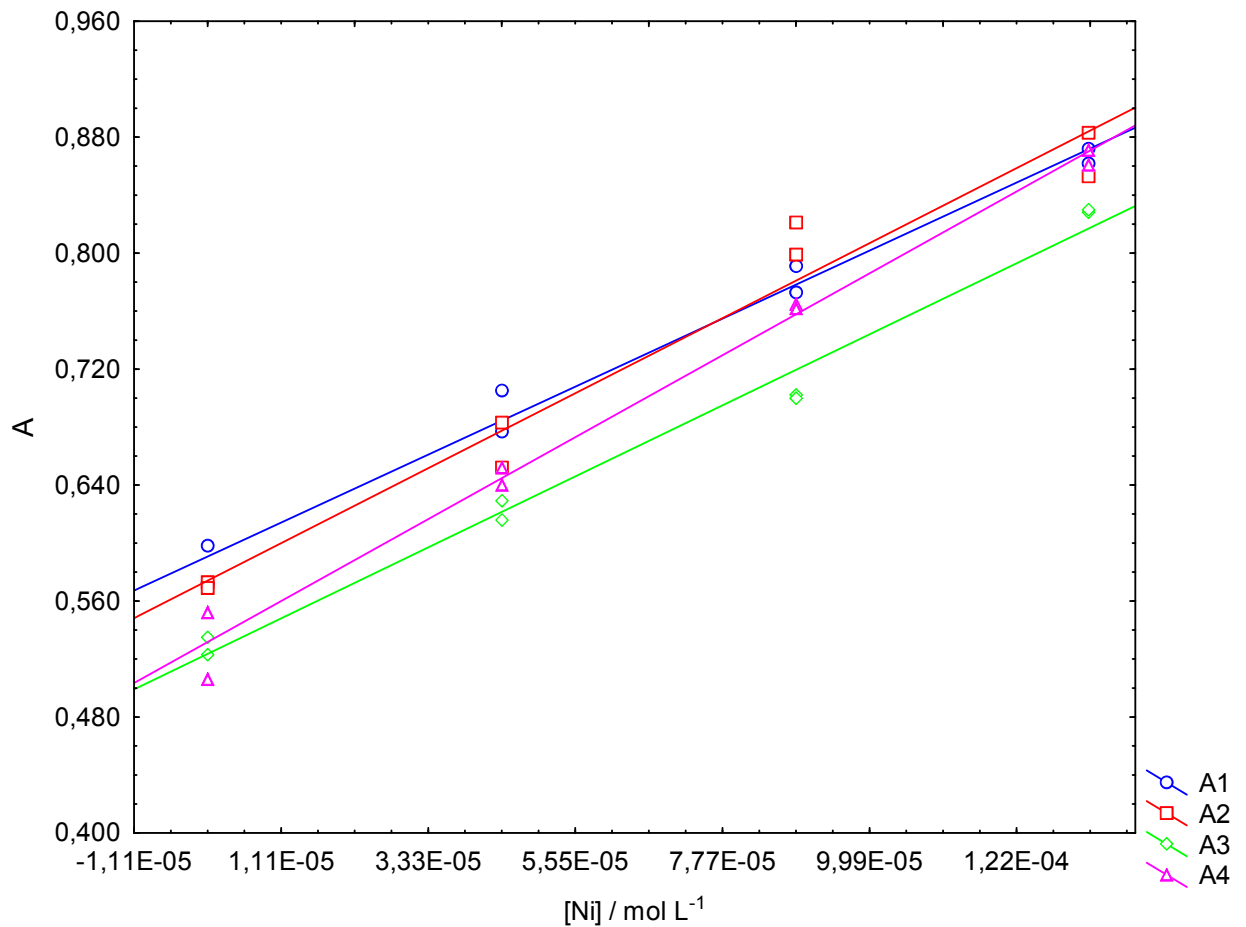


Figura 23 - Curva da adição de padrão do complexo $[\text{Ni(II)}(\text{L}^{-1})_3]^{1-}$ em 590 nm para liga Ni-Ti. Massa digerida: 0,0326 g.

A1: 0h: $R = 0,993$; Equação: $A = 5,91 \cdot 10^{-1} + 2,11 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A2: 0h: $R = 0,984$; Equação: $A = 5,74 \cdot 10^{-1} + 2,33 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A3: 24h: após término da reação de oxidação $R = 0,994$; Equação: $A = 5,24 \cdot 10^{-1} + 2,21 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A4: 24h: após término da reação de oxidação $R = 0,995$; Equação: $A = 5,32 \cdot 10^{-1} + 2,55 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

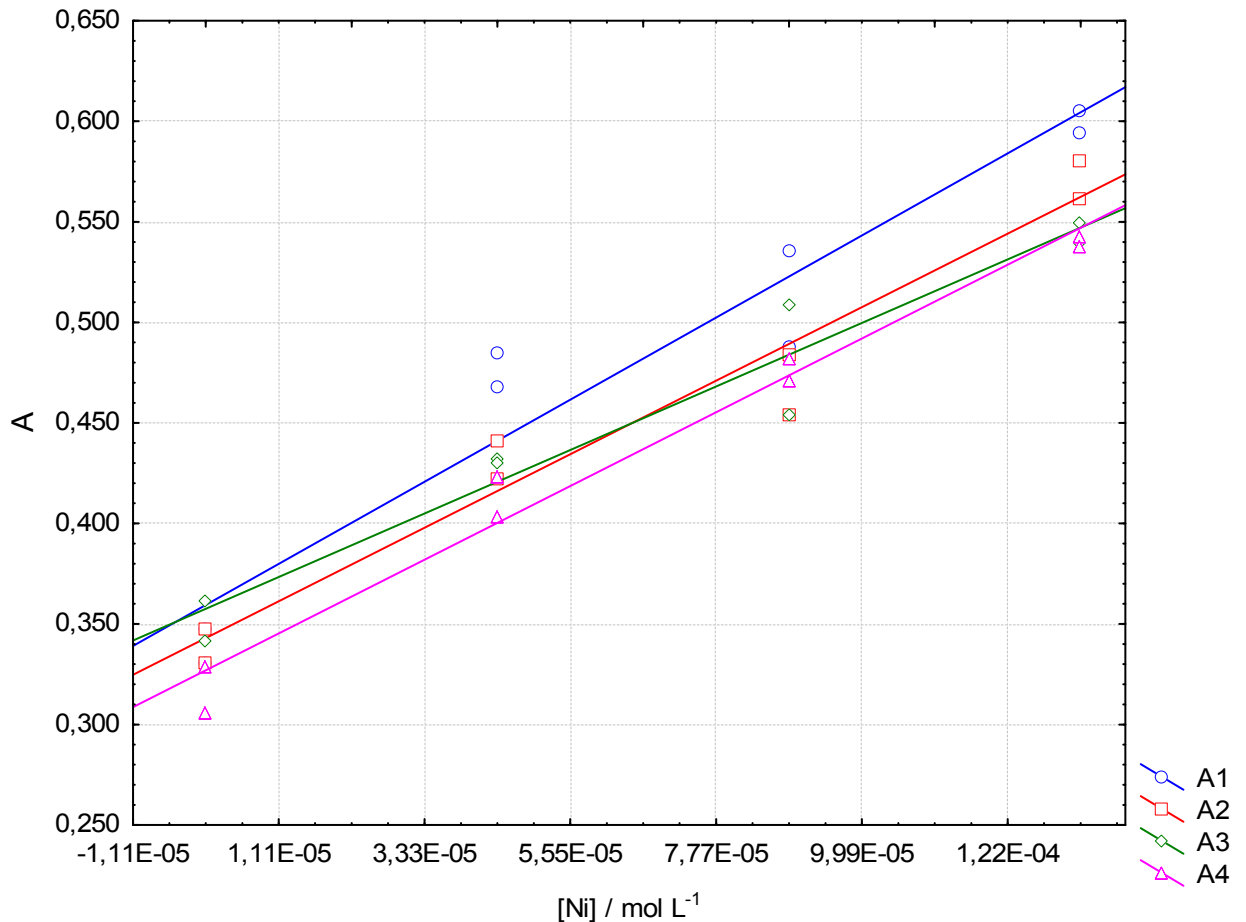


Figura 24 - Curva da adição de padrão do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_3]^{1-}$ em 590 nm para liga Inox.

Massa digerida: 0,0304 g.

A1: 0h: R = 0,964; Equação: $A = 3,60 \cdot 10^{-1} + 1,39 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A2: 0h: R = 0,978; Equação: $A = 3,43 \cdot 10^{-1} + 1,65 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A3: 24h: R = 0,975; Equação: $A = 3,58 \cdot 10^{-1} + 1,42 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A4: 24h: R = 0,990; Equação: $A = 3,23 \cdot 10^{-1} + 1,65 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

A tabela 17 mostra as porcentagens de níquel presente na liga Ni-Ti, determinadas pelo método da adição de padrão.

Tabela 17 - Porcentagem de níquel determinada em 4 análises em duplicata para a liga Ni-Ti.

Liga Ni-Ti	A1	A2	A3	A4	Média
% Ni.1	78,8	69,3	66,7	62,4	69,3
% Ni.2	78,2	62,7	76,1	59,1	69,0

As Tabelas 18 e 19 mostram respectivamente as porcentagens de Ni(II) determinadas pelos métodos de adição padrão, curva analítica e ICP, e a porcentagem de recuperação de níquel para os métodos de adição de padrão e E.A.A.

Tabela 18 - Porcentagem de Ni(II) determinada pelo método de adição padrão (Add), E.A.A e ICP.

Liga	*Ni / Add N=4	*Ni / UV-vis N=3	*Ni / E.A.A N=2	*ICP
Inox	9,22 ± 1,23	N.D	9,65 ± 0,491	8,97
Ni-Ti	69,2 ± 4,37	85,8 ± 3,92	72,6 ± 5,23	69,4

(*) % - Porcentagem em relação massa / massa. N.D – Não detectado.

Tabela 19 - Porcentagem de recuperação de níquel utilizando os métodos adição de padrão e E.A.A.

Liga	Add	E.A.A
Inox	103%	108%
Ni-Ti	99,9%	105%

Os coeficientes angulares das curvas de calibração e do método de adição de padrão sofreram variação nas análises de um dia para o outro, esse fato é explicado devido à possível reação de polimerização da dopa-semiquinona, que diminui a sua atividade cromófora em relação ao níquel, diminuindo a absorvância do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^{1-})_3]^{1-}$.

A utilização do método de adição padrão na determinação de Ni(II) nas ligas de fios ortodônticos aperfeiçoou a metodologia desenvolvida, o que é observado pelos resultados obtidos das ligas Inox e Ni-Ti estarem próximos aos do ICP e da E.A.A, devido à diminuição do efeito da matriz (ligas metálicas), que são constituídas por metais que podem interferir na quantificação do Ni(II).

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

O preparo do reagente cromóforo (dopa-semiquinona) é relativamente simples, quando comparado aos outros citados na literatura, por não haver a necessidade de sínteses orgânicas complexas. A dopa-semiquinona foi obtida em 48 horas, através da reação de oxidação da dopamina em meio de tiosulfato de sódio, apresentando bandas de absorção em 290 e 330 nm.

As condições da reação de complexação do Ni(II) e dopa-semiquinona foram otimizadas através da utilização do Planejamento Fatorial 2^4 e Planejamento Composto Central 2^3 , sendo pH 7,5 (ajustado com tampão KH_2PO_4 / NaOH); temperatura 25°C ; tempo de reação de 45 minutos e comprimento de onda em 590 nm. O estudo de interferência dos metais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn) na metodologia desenvolvida revelou que o Mn tem uma maior interferência em relação aos outros metais.

A curva de calibração foi determinada na faixa de $3,33 \cdot 10^{-5}$ a $8,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com limites de detecção de $2,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e quantificação de $3,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, que possui sensibilidade para detectar Ni(II) nas ligas Co-Cr e Ni-Ti, exceto para a liga Inox, que está abaixo desse limite. A porcentagem de recuperação das ligas Co-Cr e Ni-Ti foram 82,8 e 124% respectivamente.

É necessário utilizar o método de adição padrão para a melhor qualidade dos resultados, porque a constituição das ligas metálicas é complexa sendo constituída por metais que podem interferir na determinação de Ni(II). A porcentagem de recuperação das ligas Inox e Ni-Ti utilizando o método de adição de padrão foram 103 e 99,9% respectivamente.

É desnecessária a utilização de fases de extração e pré-concentração do analito, podendo assim o método ser utilizado em laboratórios convencionais de análise.

REFERÊNCIAS

- BARRETO, W. J., PONZONI, S., SASSI, P.** A Raman and UV-VIS study of catecholamines oxidized with Mn (III). **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 65-72, 1999.
- BARRETO, W. J., BARRETO, S. R. G., SANTOS, M. A., SCHIMIDT, R., PASCHOAL, F. M. M, MANGRICH, A. S., OLIVEIRA, L. F. C.** Interruption of the MnO₂ oxidative process on dopamine and L-dopa by the action of S₂O₃²⁻. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 84, p. 89–96, 2001.
- BARRETO, W. J., ANDO, R. A, SANTOS, P. S., SILVA, W. P.** Preparation, UV–vis, IR, EPR and resonance Raman study of Fe, Ni, Co and Zn dioxolene complexes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 68, p. 612-618, 2007.
- BARLING, M. M., BANKS, C. V.** Spectrophotometric determination of nickel with 4-tert-butyl-1,2-cyclohexanedionedioxime. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 2359 – 2360, 1964.
- BURGAZ, S., Ç. DEMIRCIGIL, G. Ç., YILMAZER, M., ERTAS, N., KEMALOGLU, Y., BURGAZ, Y.** Assessment of cytogenetic damage in lymphocytes and in exfoliated nasal cells of dental laboratory technicians exposed to chromium, cobalt, and nickel. **Mutation Research**, v.521, p. 47–56, 2002.
- DIEHL, H.** The chelates rings. **Chemical Reviews**, v.21, p.39-111, 1937.
- DOUGLAS, B. E., MCDANIEL, D. H., ALEXANDRE, J. J.** Concepts and models of inorganic chemistry. 3rd ed. John Wiley and Sons Inc, New York, 1993.
- DOSDSWORTH, E. S., LEVER, A.B.P.** The use of optical electronegativities to assign electronic spectra of semiquinone complexes. **Chemical Physics Letters**, v.172, p. 151 – 157, 1990.
- ELMOSLY, W. A., ABDEL-SABOUR, M. F.** Transfer characteristics and uptake of nickel by red clover grown on nickel amended alluvial soils of an arid zone. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.65, p.49-57, 1997.
- FAKKHARI, A. L., KHORRAMI, A. R., NAEIMI, H.** Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N₂O₂ Schiff base as a chromogenic reagent for a determination of a nickel in some natural food samples. **Talanta**, v.66, p. 813-817, 2005.
- FAN, X. Z., ZHANG, G. F., ZHU, C. H.** Synthesis of 2-[2-(5-methylbenzothiazolyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid and its application to the spectrophotometric . **The Analyst**, v.123, p. 109-112, 1998.
- FERGUSON, R. C., BANKS CHARLES, C. V.** Spectrophotometric determination of nickel using 1,2-cycloheptanedionedioxime. **Analytical Chemistry**, v. 23, p. 1486 – 1487, 1951.

FERREIRA, M. M. M., ANTUNES, A. M., MELGO, M. S., VOLPE, P. L. O..

Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, n.5, 1999.

GARCIA RODRIGUES, A. M.; CANO PAVON, J.M.; BOSCH OJEDA, C.; GARCIA

de TORRES, A.. Simultaneous determination of cobalt, nickel and iron by multi-wavelength spectrophotometry. **Mikrochimica Acta**, v. 118, p. 229-238, 1995.

GHASEMI, J., SHAHABADI, N., SERAJI, H. R. Spectrophotometric simultaneous determination of cobalt, copper, and nickel using nitroso-R-salt in alloys by partial least squares. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, p. 121-126, 2004.

GAO, H-W., XIA, S-Q., WANG, H-Y, ZHAO, J-F. Light-absorption ratio variation approach to determination of nickel (II) in ng/ml level with 1,5-di(2-hydroxy-5-sulphophenyl)-3-cyanofornazan. **Water Research**, v.38, p-1642-1650, 2004.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. . Chemistry of the elements. 2nd. Oxford: Butterworth-Heinemaann, 1997.

GURGEL, J. A.; KERR. S. D.; RAMOS, A. L. Fios Ortodônticos. **R. Dental Press Ortodon Ortop Facial**.v.6,n.4, 2001.,p. 103-104, v.114, 2001.

HU, Q., YANG, G., HUANG, A., YIN, J.. Determination of nickel with 2-(2-Quinolyazo)-5-diethylamonoline as a chromogenic reagent. **Analytical Sciences**, v. 19, n°2, p. 299-302, 2003.

INMETRO DOQ-CGCRE-008, Revisão: 01 – março/2003- Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.

Lange, C. W., Pierponte, C. G. Nickel complexes containing catecholate, benzoquinone and semiquinone radical ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 263, p. 219-224, 1997.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5^{ed}. São Paulo: Editora Edgard Blüncher LTDA., 2003.

LEMOS, V. A., BALIZA, P. X., SANTOS, J. S., NUNES, L. S., JESUS, A. A., ROCHA, M. E. A new functionalized resin and its application in preconcentration system with multivariate optimization for nickel determination in food samples. **Talanta**, v. 66, p. 174-180, 2005.

LIN, X., ZHUANG, Q., CHEN, J., ZHANG, S., ZHENG, Y. Electrocatalytic property of poly-chromotrope 2B modified glassy carbon electrode on dopamine and its application. **Sensors and Actuators B**, V. 125, P. 204 – 45, 2007.

LIU, Y., CHANG, X. , WANG, S., GUO,Y., DIN, B., MENG, S. . Solid-phase spectrophotometric determination of nickel in water and vegetable samples at sub- $\mu\text{g l}^{-1}$ level with o-carboxylphenyldiazoaminoazobenzene loaded XAD-4. **Talanta**, v. 64 , p. 160–166, 2004.

LUZ, R. C. S., DAMOS, F. S., OLIVEIRA, A. B., BECK, J., KUBOTA, L. T.

Development of a sensor based on tetracyanoethylene (LiTCNE)/poly-L-lysine (PLL) for dopamine determination. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2675–2683, 2005.

MA, Q., MA, H., SU, M., WANG, Z., NIE, L., LIANG, S. Determination of nickel by a new chromogenic azocalix[4]arene. **Analytica Chimica Acta** v.439, p. 73 – 79, 2001.

McDOWELL, B. L., MEYER Jr, A. S., Jr., FEATHERS Jr, R. E., WHITE Jr, J. C.

Spectrophotometric determination of traces of nickel with 4-isopropyl-1,2-cyclohexanedionedioxime. **Analytical Chemistry**, v.31, p. 931 – 934, 1959.

MELON, M. G. Analytical absorption spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1950.

MICROCAL SOFTWARE, INC. Data analysis and technical graphics software. Origin Professional Version 6.0. Northampton, MA. Copyright©, 1999.

MUKHEDKAR, A. J., DESHPANDE, N. V. Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt and nickel with 8-QuinolinoI. **Analytical Chemistry**, v. 35, p. 47 – 48, 1963.

NAGARAJA, P., SHIVASWAMY, M., KUMAR, H. Spectrophotometric determination of nitrate in polluted water using a new coupling reagent. **Analytical Sciences**, v.18, p. 355 – 357, 2002.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. **Ed. Unicamp, Campinas, 2001.**

PERRIM, D. D., DEMPSEY, B. Buffers for pH and metal ion control. Chapman and Hall, New York, 1979.

PIERPONT, C. G., LANGE, C. W. Nickel complexes containing catecholate, benzoquinone and semiquinone radical ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 263, p. 219-224, (1997).

POULIK, Z. The danger of cumulation of nickel on contaminated soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.63, p. 25-29, 1997.

RAMOS, J. M. T. A. Estudo espectroscópico vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanido acético. Niterói, 2006. 167 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense.

SERGIO, L., SPINOLA COSTA, A., DJAME, S. Derivative spectrophotometric determination of nickel using Br-PADAP. **Talanta**, v. 43, p. 1649 – 1656, 1996.

SKOOG, D. A. LEARY, J.J. Principles of Instrumental Analysis. USA: Saunders, p. 700, 1992.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5^{ed}, Porto Alegre, Bookman, p. 276, 277, 311. 2002

STATSOFT, Inc. Statistica. Data analysis software system, version 6.0, 1999.

TALJAARD, R.E., van STADEN, J.F. Simultaneous determination of cobalt(II) and Ni(II) in water and soil samples with sequential injection analysis. **Analytical Chimica Acta**, v.366 p. 177-186, 1998.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, Um Tutorial. **QUÍMICA NOVA**, v. 29, n° 2, p. 338-350, 2006.

TOMASZEWICZ, E., KOTFICA, M. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of Nickel (II) Sulfate (VI) Hexahydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, p. 25-31, 2004.

TEIXEIRA, L. S. G., ROCHA, F. R. P., BOAVENTURA, KORN, M., REIS, B. F., FERREIRA, S. L.C., COSTA, C. S. Nickel and zinc determination by flow-injection solid-phase spectrophotometry exploiting different sorption rates. **Talanta**, v.51, p.1027-1033, 2000.

VANDEGINSTE, B. G. M. Chemometrics – General introduction and historical development.

Top. Curr. Chem., p. 1 – 42, v. 141, 1987.

VICENTE, S., MANIASSO, N., QUEIROZ, Z. F., ZAGATTO, E. A.G. Spectrophotometric flow-injection determination of nickel in biological materials. **Talanta**, v. 57, p. 475–480, 2002.

VLCEK, A. Jr. Metal and Ligand Oxidation States in Dioxolene Complexes: Meaning, Assignment and Control. **Comments on Inorganic Chemistry**, v.16, p. 207-228, 1994.

ZACHARIADIS, G. A., THEMELIS, D. G., KOSSEOGLOU, D.J., STRATIS, J.A. Flame AAS and UV-VIS determination of cobalt, nickel and palladium using the synergistic effect of 2-benzoylpyridine and thiocyanate ions. **Talanta**, v.47, p.161-167, 1998.

ZHANG, F., BI, S., LIU, J., YANG, X., WANG, X., YANG, L., YU, T., CHEN, Y., DAI, L., YANG, T. Application of dopamine as an electroactive ligand for the determination of aluminum in biological fluids. **Analytical Sciences**, v. 18, p. 293 – 299, 2002.

ZHAO, S., XIA, X., KONG, X. LIU, T. Highly sensitive colour-reaction of nickel with a new chromogenic reagent benzothiazolyldiazoaminoazobenzene and its application. **Talanta**, v. 45, p. 13-17, 1997.

ZHAO, S., XIA, X., HU, Q. Complex formation of the new reagent 5-(6-methoxy-2-benzothiazoleazo)-8-aminoquinoline with cobalt and nickel for their sensitive spectrophotometric detection. **Analytical Chimica Acta** v.391, p. 365 – 371, 1999.

WHEALY, R. D., COLGATE, S. O. Spectrophotometric method for simultaneous determination of nickel and cobalt. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 1897 – 1998, 1956.

YOKOYAMA, M., TAKESHIMA, T. Spectrophotometric Determination of nickel with 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid. **Analytical Chemistry**, v. 40, p. 1344 – 1345, 1968.

YUN, J., CHOI, H. Micellar colorimetric determination of iron, cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol. **Talanta**, v.52, p. 893-902, 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Determinação da porcentagem de Ni(II) nas ligas metálicas por E.A.A

A) Análise 1.

Coefficiente de correlação igual a 0,9984 e equação da reta de $A = 2,22 \cdot 10^{-3} + 5,72 \cdot 10^{-2}$.

[Ni]

Tabela A.1 - Absorvâncias e concentrações da solução C*.

Amostras	A	[Ni] / mg L ⁻¹
**BR INOX.1	0,0078	0,09755
INOX.1	0,0904	1,5416
**BR.INOX.2	0,0074	0,09056
INOX.2	0,0833	1,4175
**BR.Co-Cr.1	0,0093	0,1238
Co-Cr.1	0,0689	1,1657
**BR.Co-Cr.2	0,0098	0,1325
Co-Cr.2	0,0731	1,2392
**BR.Ni-Ti.1	0,0115	0,1622
Ni-Ti.1	0,0418	0,692
**BR.Ni-Ti.2	0,0135	0,1972
Ni-Ti.2	0,0496	0,8283

* Solução formada pela diluição da solução B. **Br é relativo ao branco da solução.

O valor real da absorvância e da concentração é calculado através da diferença entre a absorvância da amostra e a do branco, com os cálculos das diluições ($C_1 V_1 = C_2 \cdot V_2$), é calculada a concentração de Ni(II) em cada solução. O mesmo procedimento é aplicado na segunda análise.

Tabela A.2 - Concentração de Ni(II) das soluções C, B e A.

Amostra	Solução C	[Ni] / mg L ⁻¹ Solução C	Solução B	[Ni] / mg L ⁻¹ Solução B	Solução A	[Ni] / mg L ⁻¹ Solução A
INOX.1	10 mL B para 25 mL	1,4441	1 mL A para 200 mL	3,6103	$5,85 \cdot 10^{-2}$ g liga / 50 ml	902,56
INOX.2	10 mL B para 25 mL	1,3269	1 mL A para 200 mL	3,3173	$5,50 \cdot 10^{-2}$ g liga / 50 mL	829,31
Co-Cr.1	10 mL B para 25 mL	1,0419	2 mL A para 100 mL	2,6048	$3,48 \cdot 10^{-2}$ g liga / 50 mL	130,24
Co-Cr.2	10 mL B para 25 mL	1,1067	2 mL A para 100 mL	2,7668	$3,94 \cdot 10^{-2}$ g liga / 50 mL	138,34
Ni-Ti.1	_____	_____	2 mL A para 100 mL	0,5298	$1,36 \cdot 10^{-2}$ g liga / 50 mL	26,49
Ni-Ti.2	_____	_____	2 mL A para 100 mL	0,311	$1,62 \cdot 10^{-2}$ g liga / 50 mL	31,55

Tabela A.3 - Porcentagem de Ni(II) presente nas ligas metálicas analisadas.

Amostra	(*)% Ni(II)
INOX.1	77,1
INOX.2	75,4
Co-Cr.1	18,7
Co-Cr.2	17,6
Ni-Ti.1	9,74
Ni-Ti.2	9,74

(*) Relação massa/massa

B) Análise 2

Foi preparada uma curva analítica para cada amostra de liga metálica, e são mostradas na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Equações e coeficientes de correlação obtida para cada liga metálica.

Liga	Coefficiente de correlação	Equação da reta
Ni-Ti	0,9963	$A = 2,73 \cdot 10^{-3} + 5,458 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{Ni}]$
Cobalto – Cromo	0,9972	$A = 2,13 \cdot 10^{-3} + 5,346 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{Ni}]$
Inox	0,9961	$A = 3,95 \cdot 10^{-3} + 4,994 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{Ni}]$

Tabela B.2 - Absorvâncias e concentrações presentes na solução C*.

Amostras	A	[Ni] / mg L ⁻¹
**BR Ni-Ti.1	0,01	0,1332
Ni-Ti.1	0,0795	1,4066
**BR.Ni-Ti.2	0,013	0,1882
INOX.2	0,0812	1,4144
**BR.Co-Cr.1	0,0107	0,1603
Co-Cr.1	0,0581	1,047
**BR.CoCr.2	0,0149	0,2389
Co-Cr.2	0,0644	1,1648
**BR.Inox.1	0,0126	0,1732
Inox.1	0,0394	0,7099
**Inox-Ti.2	0,0152	0,2253
Inox.2	0,0452	0,8256

* Solução formada pela diluição da solução B. **Br é relativo ao branco da solução.

Tabela B.3 - Concentração de Ni(II) das soluções C, B e A.

Amostra	Solução C	[Ni] / mg L ⁻¹ Solução C	Solução B	[Ni] / mg L ⁻¹ Solução B	Solução A	[Ni] / mg L ⁻¹ Solução A
Ni-Ti.1	10 mL B para 25 mL	1,2734	1 mL A para 200 mL	3,1835	5,85.10 ⁻² g liga / 50 mL de água	795,88
Ni-Ti.2	10 mL B para 25 mL	1,2262	1 mL A para 200 mL	3,0655	5,50.10 ⁻² g liga / 50 mL de água	766,38
Co-Cr.1	10 mL B para 25 mL	0,8867	2 mL A para 100 mL	2,2168	3,48.10 ⁻² g liga / 50 mL de água	110,84
Co-Cr.2	10 mL B para 25 mL	0,9259	2 mL A para 100	2,3148	3,94.10 ⁻² g liga / 50 mL de água	115,74
Inox.1	_____	_____	2 mL A para 100 mL	0,5367	1,36. 10 ⁻² g liga / 50 mL de água	26,835
Inox.2	_____	_____	2 mL A para 100 mL	0,6003	1,62. 10 ⁻² g liga / 50 mL de água	30,015

Tabela B.4 - Porcentagem de Ni(II) presente nas ligas metálicas analisadas.

Amostra	(*) % Ni(II)
Ni-Ti.1	68,0
Ni-Ti.2	69,7
Co-Cr.1	15,9
Co-Cr.2	14,7
Inox.1	9,87
Inox.2	9,26

(*) Relação massa / massa

A Tabela B.5 mostra a porcentagem de Ni(II) presente nas ligas metálicas, referente às duas análises.

Tabela B.5 - Porcentagem de Ni(II) presente nas ligas metálicas.

Liga Metálica	(*) % Ni(II)
Inox	72,6 ± 5,23
Cobalto – Cromo	16,7 ± 2,05
Níquel – Titânio	9,65 ± 0,491

(*) Relação massa / massa; N = 2

APÊNDICE B

Determinação dos limites de detecção e quantificação

Tabela A. Os valores, a média e o desvio padrão das absorvâncias medidas dos brancos para determinação do limite de detecção e quantificação.

Branco	Absorvância
B.1	0,066
B.2	0,077
B.3	0,072
B.4	0,073
B.5	0,068
B.6	0,073
B.7	0,077
Média	$7,23 \cdot 10^{-2}$
Desvio padrão (s)	$1,70 \cdot 10^{-3}$

A curva analítica utilizada para determinar os limites de detecção e de quantificação é mostrada na Figura A.

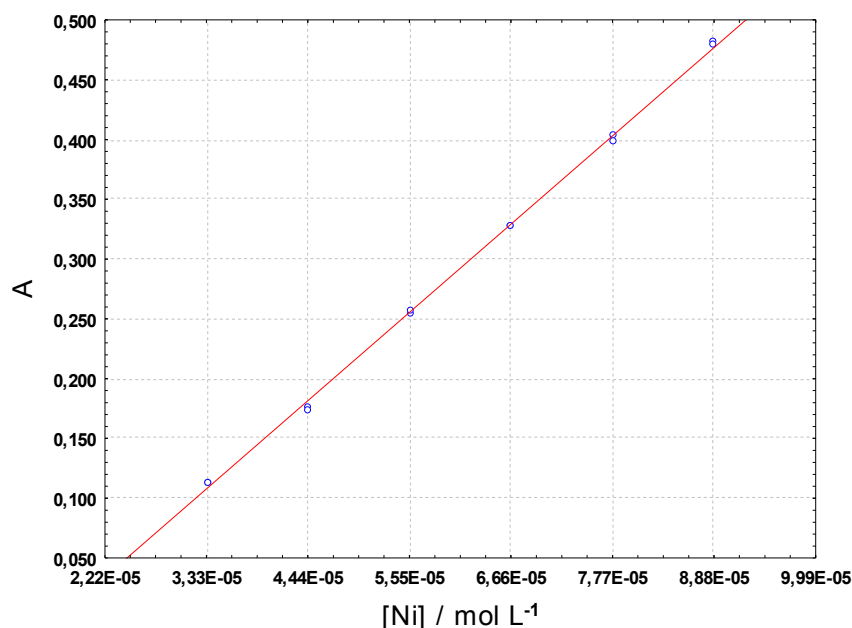


Figura A - Curva analítica do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_3]^{1-}$ utilizada para a determinação do limites de detecção e quantificação. $R = 0,999$; Equação: $A = -1,14 \cdot 10^{-1} + 6,65 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ni}]$.

Substituindo o valor da média e do desvio na equação $\text{LD} = X + 3s$, o valor de LD é $7,74 \cdot 10^{-2}$, e esse valor de absorvância é convertido em valor de concentração fazendo

a sua substituição na equação da reta, portanto o LD para a metodologia é $2,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e o LQ é calculado do mesmo modo, e o seu valor é $3,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

APÊNDICE C
Resultados do experimento no Planejamento Fatorial 2⁴.

Experimento	pH	T / °C	tr / minutos	[Ni(II)] / mol L ⁻¹	A
1	-1	-1	-1	-1	0,017
1	-1	-1	-1	-1	0,012
2	1	-1	-1	-1	0,455
2	1	-1	-1	-1	0,411
3	-1	1	-1	-1	0,019
3	-1	1	-1	-1	0,02
4	1	1	-1	-1	0,442
4	1	1	-1	-1	0,454
5	-1	-1	1	-1	0,015
5	-1	-1	1	-1	0,017
6	1	-1	1	-1	0,536
6	1	-1	1	-1	0,588
7	-1	1	1	-1	0,036
7	-1	1	1	-1	0,034
8	1	1	1	-1	0,599
8	1	1	1	-1	0,602
9	-1	-1	-1	1	0,02
9	-1	-1	-1	1	0,02
10	1	-1	-1	1	0,876
10	1	-1	-1	1	0,839
11	-1	1	-1	1	0,035
11	-1	1	-1	1	0,036
12	1	1	-1	1	0,875
12	1	1	-1	1	0,88
13	-1	-1	1	1	0,029
13	-1	-1	1	1	0,039
14	1	-1	1	1	1,025
14	1	-1	1	1	0,936
15	-1	1	1	1	0,066
15	-1	1	1	1	0,077
16	1	1	1	1	0,877
16	1	1	1	1	1,031
P.C	0	0	0	0	0,242
P.C	0	0	0	0	0,233
P.C	0	0	0	0	0,277

APÊNDICE C.A.

Valores dos efeitos e interações do pH, temperatura, tempo de reação e concentração de Ni(II) do Planejamento Fatorial 2⁴.

Fatores	Efeito	Erro	t(5)	p	*L.C / -95%	*L.C / +95,%
Fatores	0,250667	0,018820	13,31896	0,000000	0,211734	0,289599
1 - pH - L	0,683375	0,011525	59,29486	0,000000	0,659534	0,707216
pH - Q	0,243542	0,039365	6,18668	0,000003	0,162108	0,324975
2 - Temperatura - L	0,015500	0,011525	1,34490	0,191771	-0,008341	0,039341
3 - tempo de reação - L	0,068500	0,011525	5,94359	0,000005	0,044659	0,092341
4 - [Ni] - L	0,212750	0,011525	18,45982	0,000000	0,188909	0,236591
1L x 2L	-0,003750	0,011525	-0,32538	0,747836	-0,027591	0,020091
1L x 3L	0,051750	0,011525	4,49023	0,000166	0,027909	0,075591
1L x 4L	0,193750	0,011525	16,81124	0,000000	0,169909	0,217591
2L x 3L	0,001625	0,011525	0,14100	0,889100	-0,022216	0,025466
2L x 4L	-0,003875	0,011525	-0,33622	0,739750	-0,027716	0,019966
3L x 4L	-0,006125	0,011525	-0,53145	0,600201	-0,029966	0,017716

* L.C: Limite de confiança

APÊNDICE C.B
 Teste ANOVA Planejamento Fatorial 2⁴.

Fatores	^A SQ	^B GL	^C MQ	^D F	^E P
1 - pH (L)	3,736011	1	3,736011	3515,880	0,000000
pH (Q)	0,040671	1	0,040671	38,275	0,000003
2- Temperatura – L	0,001922	1	0,001922	1,809	0,191771
3 - tempo de reação – L	0,037538	1	0,037538	35,326	0,000005
4 - [Ni] – L	0,362100	1	0,362100	340,765	0,000000
1L x 2L	0,000113	1	0,000113	0,106	0,747836
1L x 3L	0,021424	1	0,021424	20,162	0,000166
1L x 4L	0,300313	1	0,300313	282,618	0,000000
2L x 3L	0,000021	1	0,000021	0,020	0,889100
2L x 4L	0,000120	1	0,000120	0,113	0,739750
3L x 4L	0,000300	1	0,000300	0,282	0,600201
Erro	0,024440	23	0,001063		
SQ Total	4,524974	34			

A: Soma Quadrática. B: Graus de Liberdade. C: Média Quadrática. D: Fator F. E: Fator P (nível de probabilidade).

APÊNDICE D
Absorvâncias medidas no Planejamento Composto Central 2³.

Experimento	[Ni(II)] / mol L ⁻¹	pH	tr / minutos	A
1	-1	-1	-1	0,132
1	-1	-1	-1	0,136
2	1	-1	-1	0,189
2	1	-1	-1	0,181
3	-1	1	-1	0,515
3	-1	1	-1	0,571
4	1	1	-1	0,775
4	1	1	-1	0,785
5	-1	-1	1	0,269
5	-1	-1	1	0,318
6	1	-1	1	0,449
6	1	-1	1	0,329
7	-1	1	1	0,961
7	-1	1	1	0,913
8	1	1	1	1,32
8	1	1	1	1,28
9	-1,68	0	0	1,31
9	-1,68	0	0	1,28
10	1,68	0	0	1,626
10	1,68	0	0	1,61
11	0	-1,68	0	0,052
11	0	-1,68	0	0,053
12	0	1,68	0	0
12	0	1,68	0	0
13	0	0	-1,68	1,01
13	0	0	-1,68	0,935
14	0	0	1,68	1,619
14	0	0	1,68	1,671
15	0	0	0	1,436
16	0	0	0	1,481
17	0	0	0	1,478

APÊNDICE E
Absorvâncias medidas nas análises UV-Vis.

Os fatores utilizados para as diluições das liga Inox e Cobalto-Cromo (Co-Cr) são respectivamente 250 e 33,5.

Tabela A - Dados obtidos da primeira análise das ligas Inox e Co-Cr.

Liga Inox	A	Liga co-Cr	A
Branco	0,09	Branco	0
Inox.1	0,384	Co-Cr.1	0,283
Inox.2	0,410	Co-Cr.2	0,272
(*) % Ni	79,4	(*) % Ni	16,6

(*) – Relação massa / massa.

Tabela B - Dados obtidos da segunda análise das ligas Inox e Co-Cr.

Liga Inox	A	Liga Co-Cr	A.1	A.2
Branco	0,003	Branco	0,013	0,015
Inox.1	0,273	Co-Cr.1	0,194	0,209
Inox.2	0,264	Co-Cr.2	0,170	0,209
(*) % Ni	88,8	(*) % Ni	14,2	

(*) – Relação massa / massa.

Tabela C - Dados obtidos da terceira análise das ligas Inox e Co-Cr.

Liga Inox	A	Liga Co-Cr	A.1	A.2
Branco	0,001	Branco	0,011	-0,001
Inox.1	0,310	Co-Cr.1	0,232	0,230
Inox.2	0,308	Co-Cr.2	0,206	0,224
(*) % Ni	89,2	(*) % Ni	14,0	

(*) – Relação massa / massa.

Tabela D - Porcentagem média de Ni(II) nas ligas Inox e Co-Cr.

Liga	% Ni
Inox	85,8 ± 3,92
Co-Cr	14,9 ± 1,02

(*) – Relação massa / massa.