



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

PROJETO FINAL DE CURSO

**ANÁLISE AMPEROMÉTRICA ACOPLADA A FIA PARA
DETERMINAÇÃO DE IODETO UTILIZADO COMO TRAÇADOR
EM ÁGUAS PRODUZIDAS DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

Davi Augusto Izidro da Silva

Orientadora: Eliane D'Elia

Coorientadora: Flávia Carvalho de Souza

Rio de Janeiro

2014

DAVI AUGUSTO IZIDRO DA SILVA

**ANÁLISE AMPEROMÉTRICA ACOPLADA A FIA PARA
DETERMINAÇÃO DE IODETO UTILIZADO COMO TRAÇADOR
EM ÁGUAS PRODUZIDAS DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado para
obtenção do grau em Química
com Atribuições Tecnológicas
pela Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

ORIENTADORA: ELIANE D'ELIA

COORIENTADORA: FLÁVIA CARVALHO DE SOUZA

RIO DE JANEIRO

2014

**ANÁLISE AMPEROMÉTRICA ACOPLADA A FIA PARA
DETERMINAÇÃO DE IODETO UTILIZADO COMO TRAÇADOR
EM ÁGUAS PRODUZIDAS DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

Davi Augusto Izidro da Silva

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado para
obtenção do grau em Química
com Atribuições Tecnológicas
pela Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

Aprovada por:

Prof^a. Orientadora: Eliane D'Elia - UFRJ

Prof^a. Coorientadora: Flávia Carvalho de Souza - IFRJ

Prof^a. Emerson Schwingel Ribeiro - UFRJ

Prof^a. Vanessa Vasconcelos Torres - IFRJ

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Davi Augusto Izidro da

Análise amperométrica acoplada a FIA para determinação de iodeto utilizado com traçador em águas produzidas de reservatórios de petróleo / Davi Augusto Izidro da Silva. Rio de Janeiro, 2014.

43 f.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química / 2014

Orientadora: Eliane D'Elia

Coorientadora: Flávia Carvalho de Souza

1. Iodeto 2. Amperometria 3. FIA

I. Título

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais Marivaldo e Gloria e meu irmão Daniel por todo amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida;

A Bianca, minha companheira de todas as horas, por todo amor, paciência e força para me fazer seguir em frente;

A toda minha família por todo apoio, dedicação e carinho;

Às minhas orientadoras Eliane D'Elia e Flávia Carvalho por todos os ensinamentos, incentivo, paciência e apoio essenciais na realização deste projeto;

Aos grandes amigos que fiz na UFRJ, Higor Valdez, Reinaldo Rodrigues, Tiago Rittmeyer, Rafael Medeiros, Rafaela Trindade e muitos outros, por tantos momentos especiais, mesmo em todas as dificuldades;

Aos grandes amigos Vinícius Melo, Rafael Santana, Vitor Monteiro, Raphael Santos, Yuri Torres, Sidney Pandini, Thiago Fernandes, Karina Ramos, Leonardo Filipe, Thiago Caldas e muitos outros, por estarem sempre ao meu lado nesta caminhada;

A todos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica pela ajuda fundamental na realização deste projeto;

A todos os meus professores, em especial, Júlio Carlos Afonso, Nanci Garden e Kátia Pereira da Silva por todas as oportunidades e ensinamentos;

A todos que de alguma forma contribuíram e estiveram ao meu lado em todos os momentos.

Muito obrigado por tudo,

Davi.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ANÁLISE AMPEROMÉTRICA ACOPLADA A FIA PARA DETERMINAÇÃO DE IODETO UTILIZADO COMO TRAÇADOR EM ÁGUAS PRODUZIDAS DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

ALUNO: DAVI AUGUSTO IZIDRO DA SILVA

ORIENTADORAS: ELIANE D'ELIA, DQI – INSTITUTO DE QUÍMICA – UFRJ

FLÁVIA CARVALHO DE SOUZA - IFRJ

A produção de petróleo é uma das mais significativas atividades industriais da sociedade moderna. Neste cenário, o uso de traçadores se apresenta como um método de grande importância no que diz respeito ao estudo de caracterização de reservatórios de petróleo, mais precisamente na avaliação e otimização do processo de recuperação secundária do petróleo. Este estudo consiste na adição do traçador ao fluido injetado no reservatório através de um poço de injeção e os traçadores químicos não isotópicos surgem como uma alternativa aos materiais radioativos. Portanto, faz-se necessário desenvolver um método analítico de determinação de iodeto que apresente alta seletividade e baixos limites de detecção.

A técnica de cromatografia de troca iônica se mostra altamente sensível para determinação de iodeto, porém apresenta algumas desvantagens em relação a outras ferramentas analíticas. Neste contexto, os métodos eletroanalíticos aparecem como uma alternativa atrativa. Então, este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo desenvolver um método eletroanalítico para determinação de iodeto empregando análise por injeção em fluxo e detecção amperométrica com uso de eletrodos impressos.

O método proposto foi validado para faixa linear de concentração de 1 a 10 mg.L⁻¹, apresentou limites de detecção e quantificação satisfatórios de 0,2 mg.L⁻¹ e 0,6 mg.L⁻¹, respectivamente, um valor de recuperação de 98 ± 2% e uma recuperação de amostras fortificadas de 102 ± 2%. O método se mostrou preciso, homocedástico e seletivo para iodeto (sem interferentes), além de não estar sujeito a efeitos da matriz.

A análise de uma amostra real de água de produção apresentou valores de concentração de iodeto estatisticamente equivalentes aos valores da cromatografia iônica, demonstrando que o método é considerado adequado para quantificação de iodeto em amostras de água de produção.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de recuperação secundária de petróleo (Santana, 2008).....	02
Figura 2: Gráfico representando o processo de recuperação secundária.....	02
Figura 3: Fases da Análise por Injeção em Fluxo (FIA) (Kissinger, 2001 - traduzida)..	05
Figura 4: Esquema ilustrativo para o funcionamento do eletrodo impresso na quantificação de analitos (Mettters et al., 2011 - traduzida).....	07
Figura 5: Potenciostato Autolab PGSTAT 100.....	09
Figura 6: Célula eletroquímica wall-jet utilizada no FIA com eletrodo impresso.....	10
Figura 7: Comutador-injetor.....	11
Figura 8: Eletrodo impresso de platina.....	11
Figura 9: Voltamograma linear obtido para ausência e presença do iodeto para sua oxidação na superfície do eletrodo impresso de platina.....	19
Figura 10: Curva Amperométrica (A) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica para concentrações de iodeto de 1 a 5 mg L ⁻¹ em NaCl e sua respectiva curva analítica (B).....	20
Figura 11: Voltamogramas obtidos para possíveis ânions interferentes na faixa de 0 a 1 VAg.....	21
Figura 12: Curva Amperométrica (A) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica para concentrações de iodeto de 1 a 10 mg L ⁻¹ em NaCl e sua respectiva curva analítica (B).....	22
Figura 13: Gráfico de resíduos correspondente à curva analítica obtida pelo FIA.....	23
Figura 14: Curva amperométrica com valores de iodeto em ordem decrescente para determinação do limite de detecção.....	24
Figura 15: Curvas analíticas em FIA construídas em duas matrizes distintas – solução de cloreto de sódio e água de produção.....	24

Figura 16: Curvas analíticas em FIA para iodeto em NaCl construídas por analistas diferentes e utilizando o mesmo eletrodo impresso.....	28
Figura 17: Curvas analíticas em FIA para iodeto em NaCl construídas pelo mesmo analistas utilizando eletrodos impressos distintos.....	29
Figura 18: Voltamograma obtido para oxidação e redução do iodeto.....	33
Figura 19: Curva Amperométrica (A) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica pulsada para concentrações de iodeto de 1 a 5 mg L ⁻¹ em NaCl e sua respectiva curva analítica (B).....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de recuperação do método proposto.....25

Tabela 2: Valores de recuperação de amostras para o método proposto.....26

SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
1.1. Traçadores e sua aplicação na indústria do petróleo.....	01
1.2. Métodos Analíticos.....	04
1.2.1. Métodos Eletroanalíticos.....	04
1.2.2. Análise por Injeção em Fluxo (FIA).....	05
2. Objetivos.....	08
2.1. Objetivos Específicos.....	08
3. Procedimento Experimental.....	09
3.1. Preparo das soluções.....	09
3.2. Medidas Amperométricas.....	09
3.2.1. Sistema de injeção em fluxo com célula eletroquímica do tipo wall-jet.....	10
3.2.2. Eletrodos Impressos.....	11
3.3. Parâmetros para validação do método.....	12
3.3.1. Seletividade.....	12
3.3.2. Linearidade da curva analítica.....	12
3.3.2.1. Teste de Grubbs.....	13
3.3.3. Homocedasticidade do método.....	14
3.3.4. Limites de detecção e quantificação.....	14
3.3.5. Efeito da matriz.....	15
3.3.6. Recuperação do método.....	15
3.3.7. Recuperação de amostras.....	15

3.3.8. Precisão do método.....	16
3.3.9. Comparação da inclinação de curvas analíticas.....	17
4. Resultados e Discussão.....	19
4.1. Eletroatividade do iodeto.....	19
4.2. Estudo de validação do método.....	21
4.2.1. Seletividade.....	20
4.2.2. Linearidade.....	21
4.2.2.1. Teste de Grubbs.....	22
4.2.3. Homocedasticidade do método.....	22
4.2.4. Limites de detecção e quantificação.....	23
4.2.5. Efeito da matriz.....	24
4.2.6. Recuperação do método.....	25
4.2.7. Recuperação de amostras.....	26
4.2.8. Precisão do método.....	27
4.2.9. Análise de amostra real de água produzida pelo método validado e comparação com cromatografia iônica.....	29
5. Conclusões.....	31
6. Perspectivas.....	32
7. Referências bibliográficas.....	35
Apêndice A.....	40
Apêndice B.....	41
Apêndice C.....	42
Apêndice D.....	43

1. INTRODUÇÃO

1.1. Traçadores e sua aplicação na indústria do petróleo

Uma forma de avaliar e otimizar a eficiência do processo de recuperação secundária de petróleo é por meio do uso de traçadores. Trata-se de um dos métodos mais importantes utilizados no estudo da caracterização de reservatórios de petróleo. Este estudo consiste na adição do traçador ao fluido injetado no reservatório, que posteriormente será detectado e quantificado no poço de produção.

O petróleo continua sendo a principal fonte de energia da atualidade (Ghoniem, 2011). Define-se o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. Além disso, em sua forma bruta, está acompanhado por quantidades variáveis de outras substâncias, tais como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos (ASTM, 2011). As acumulações de petróleo ou gás nos poros de uma rocha sedimentar formam os reservatórios.

Quando o estágio de avaliação demonstra que as características do reservatório são suficientes para justificar a produção, dá-se início à etapa de desenvolvimento, que envolve a perfuração dos futuros poços de produção. Esta perfuração permite ao óleo fluir naturalmente para a superfície do poço através da diferença de pressão interna e externa do reservatório, processo conhecido como recuperação primária. À medida que a produção prossegue, a pressão no reservatório cai, reduzindo assim a taxa natural do fluxo do petróleo. Portanto, para o petróleo, a recuperação primária é pouco efetiva e permite que sejam recuperados de 25 a 30% do óleo (Breut-Rouzaut e Favennec, 2011).

Nota-se que o volume de óleo extraído na recuperação primária não é economicamente viável, logo, é necessário recorrer a mecanismos para aumentar a taxa de recuperação no período de produção. Geralmente se utiliza a injeção de água como método de recuperação secundária, já que o mesmo possui menor custo operacional comparado com outros métodos de recuperação avançada (Castiñeira, 2008). Este processo consiste na perfuração de poços de injeção, nos quais a água é introduzida, mantendo ou elevando a pressão no campo petrolífero e expulsando o óleo residual presente nos poros da rocha reservatório em direção aos poços de produção. Após o início da injeção, a água injetada no reservatório também é produzida junto ao óleo e,

então, os dois fluidos são separados na superfície. O óleo remanescente é removido e a água é reinjetada, sendo necessária apenas uma quantidade extra de água para a nova injeção (Silva, 2012).

Um esquema apresentando a injeção de água no processo de recuperação secundária pode ser visto na figura 1 a seguir.

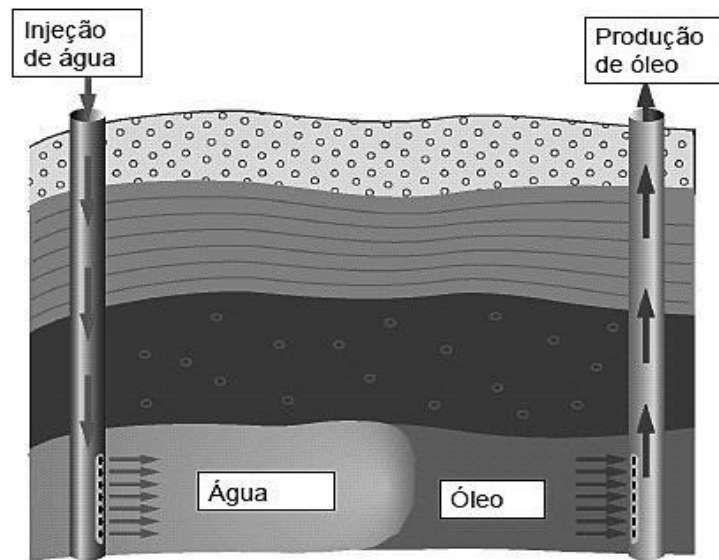


Figura 1: Processo de recuperação secundária de petróleo (Santana, 2008).

A injeção de água dentro de um campo petrolífero leva a taxas de recuperação entre 40 e 60% (Breut-Rouzaut e Favennec, 2011). A figura 2 mostra um gráfico representando o aumento na taxa de recuperação secundária de petróleo no período de produção.

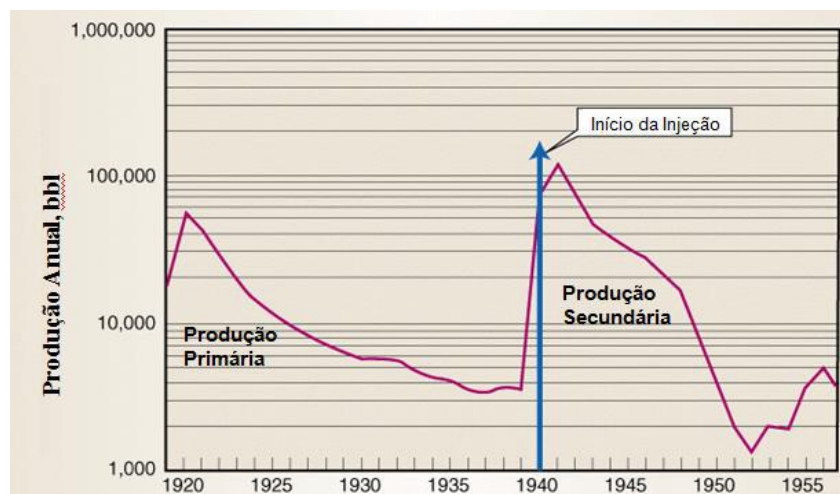


Figura 2: Gráfico representando o processo de recuperação secundária.

Para avaliar a eficiência do processo de recuperação secundária de petróleo, utilizam-se os traçadores. Os traçadores são espécies químicas ou biológicas que servem para marcar uma fase específica ou parte de um sistema, permitindo um acompanhamento dinâmico do processo envolvido (Bjørnstad e Maggio, 2000). Eles podem ser classificados quanto à sua origem em naturais (substâncias naturalmente presentes no ambiente) e artificiais (adicionados de forma controlada ao sistema, destacando-se os radioativos, fluorescentes e químicos).

No estudo de caracterização dos reservatórios de petróleo, os traçadores são bombeados para os poços de injeção e posteriormente são detectados e quantificados no efluente dos poços de produção.

Os objetivos gerais do uso de traçadores em reservatórios como forma de avaliação da recuperação secundária são: monitorar a direção do fluido e a interconexão entre os poços injetores e produtores; detectar barreiras ao fluxo e possíveis falhas geológicas e estimar o teor de óleo residual presente no reservatório (Martins, 2005 e Silva *et al.*, 2009).

Com relação à aplicação dos traçadores na caracterização de reservatórios de petróleo, os traçadores radioativos costumam ser os mais utilizados devido à sua alta sensibilidade de detecção e baixa reatividade com os fluidos e rochas. Porém, apresentam um grande inconveniente em função das dificuldades de se trabalhar com a radioatividade em campo, com os riscos de sua manipulação e a possibilidade de contaminação do ambiente por adsorção (Martins, 2005).

Como uma alternativa ao uso dos materiais radioativos, apresentam-se os traçadores químicos não isotópicos, especialmente os aniônicos, destacando-se os sais de nitrato, cloreto, brometo e iodeto. Dentre os traçadores citados, o iodeto de potássio (KI) se mostra o mais adequado para os estudos hidrogeológicos, pois apresenta diversos requisitos essenciais para um traçador eficiente, que são: alta disponibilidade comercial com um baixo custo; fácil manipulação; inofensivo para a população e o meio ambiente; estável em elevadas temperaturas; alta solubilidade na fase aquosa; não reativo com as rochas porosas do reservatório e detectável em baixas concentrações (Souza, 2012; Silva *et al.*, 2009 e Serres-Piole *et al.*, 2012).

É importante ressaltar que o iodo existe na água do mar nas formas de iodeto, iodato e compostos orgânicos iodados e a distribuição de iodeto na água do mar varia de acordo com a localização geográfica e profundidade. A concentração de iodo orgânico total é de aproximadamente $50 \mu\text{g L}^{-1}$, dos quais $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de iodeto estão presentes perto da costa, na superfície do oceano e nas águas de fundo e menos de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ nas águas profundas do oceano (Souza, 2012). Logo, pode-se dizer que o iodeto existente na água das formações subterrâneas antes da injeção do traçador não interfere na quantificação do mesmo nos poços de produção.

1.2. Métodos analíticos

Com a escolha do traçador adequado, é preciso desenvolver um método analítico instrumental de determinação de iodeto que apresente alta seletividade e um baixo limite de detecção, comparável ao teor de traçador radioativo. Existem vários métodos para determinar iodeto em diferentes níveis de concentração (Aguiar *et al.*, 2006), destacando-se a utilização de métodos analíticos como sistema de detecção associados às técnicas de separação como a cromatografia iônica. Porém, apesar de os métodos cromatográficos se mostrarem altamente sensíveis, apresentam algumas desvantagens em relação a outras ferramentas analíticas, entre elas: elevado custo na aquisição dos equipamentos e serviços de manutenção e alta geração de resíduos em função da utilização de solventes orgânicos na fase móvel, exigindo um controle mais rígido dos efluentes das empresas para que não ocorra um impacto ambiental causado pelo setor analítico (Lopes Júnior, 2012).

Portanto, os métodos eletroanalíticos surgem como uma possibilidade atrativa, uma vez que permitem o desenvolvimento de metodologias analíticas simples, rápidas, com baixo custo de instrumentação e sem utilização de solventes orgânicos. Além disso, possibilitam baixos limites de detecção e quantificação e boa seletividade, inclusive para o iodeto, analito a ser estudado neste trabalho (Carreira, 2008; Santos *et al.*, 2011 e Batista *et al.*, 2012).

1.2.1. Métodos eletroanalíticos

A eletroanalítica compreende um conjunto de métodos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando este se encontra em uma célula eletroquímica (Bard e Faulkner, 2001). Simplificando, trata-se da exploração,

com finalidade analítica, dos fenômenos que envolvem transferência eletrônica ou de carga do analito de interesse sobre a superfície de um eletrodo (sensor) de trabalho (Lopes Júnior, 2012). Neste projeto foi feito uso do método amperométrico associado à análise por injeção em fluxo (FIA) com o uso de eletrodos impressos, sendo estes destacados a seguir.

1.2.2. Análise por injeção em fluxo (FIA)

Cada vez mais o desenvolvimento de métodos analíticos que combinam menor tempo de análise, maior sensibilidade, seletividade, simplicidade de manuseio, baixo custo e potencialidade para automação se mostra essencial em diversos campos de pesquisa. Neste cenário, a análise por injeção em fluxo, mais conhecida por sua sigla FIA (do inglês *Flow Injection Analysis*), tem sido utilizada com sucesso no estudo de uma grande quantidade de substâncias, com o intuito de aperfeiçoar os métodos de quantificação de analitos (Santos *et al.*, 2011).

O princípio desta análise é baseado na injeção de uma alíquota de solução aquosa da amostra que sofre dispersão ao ser conduzida por um fluido carreador através do percurso analítico até o detector. O esquema na figura 3 ilustra as fases da Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

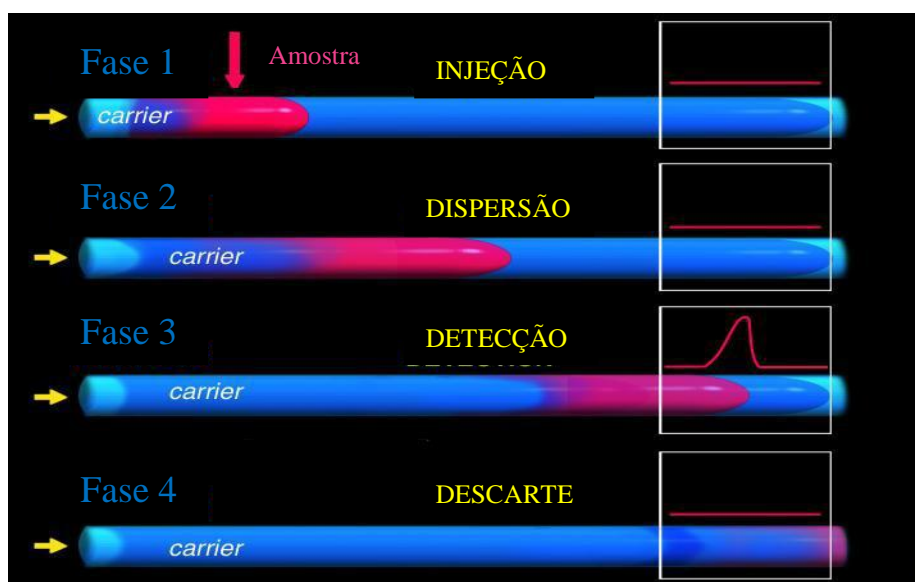


Figura 3: Fases da Análise por Injeção em Fluxo (FIA) (Kissinger, 2001 - traduzida).

Os primeiros trabalhos empregando FIA foram propostos por Ruzicka e Hansen, em 1975, como um novo conceito de análises químicas. Neles, os autores descrevem o sistema FIA acoplado a detectores de absorção molecular. Três anos depois, os mesmos autores realizam uma revisão sobre os dez trabalhos que haviam desenvolvido anteriormente, abordando a teoria e as tendências da técnica (Ruzicka e Hansen, 1978). Atualmente, este método se consolidou de modo que mais de 8000 artigos já foram publicados em diversas áreas como industriais, agronômicas, clínicas e ambientais (Miranda *et al.*, 2002).

A análise por injeção em fluxo tem proporcionado inúmeras vantagens, dentre elas, o uso de instrumentação versátil e simples, o baixo custo dos componentes do sistema, a elevada frequência de amostragem e o consumo reduzido de amostras e reagentes, diminuindo a geração de resíduos (Ruzicka e Hansen, 1975; Mervartova *et al.*, 2007; Miró *et al.*, 2004; Dunec *et al.*, 2003; Danet *et al.*, 2001). Além disso, o FIA representou um avanço significativo no campo da automatização, minimizando a exposição e o contato do analista com os reagentes.

Ao longo dos anos, o sistema FIA tem sido objeto de estudo associado a diversas técnicas analíticas, como a absorção atômica, fluorescência, quimiluminescência, potenciometria, voltametria e amperometria. Dentre estes detectores, destacam-se os eletroquímicos, pois quando o analito apresenta eletroatividade na superfície do eletrodo, a sensibilidade e seletividade da análise são em sua maioria superiores aos espectrofotométricos (Santos *et al.*, 2011). Mais precisamente, os detectores eletroquímicos mais utilizados em sistemas em fluxo são amperométricos, sendo adotados na maioria dos trabalhos descritos na literatura (Chailapakul *et al.*, 2006). Este tipo de detecção consiste basicamente em aplicar um potencial constante no eletrodo de trabalho (Brett e Brett, 1996), ou seja, o eletrodo de trabalho é mantido em um potencial adequado em função do tempo, promovendo a oxidação ou redução eletroquímica do composto eletroativo de interesse.

A combinação do FIA com um método de detecção eletroquímica se torna muito atrativa devido à sua flexibilidade e seu poder de diagnóstico. Esta associação proporciona alguns benefícios quando comparada às técnicas eletroquímicas convencionais em sistema sem fluxo, sendo os principais: maior sensibilidade do método, devido ao transporte de massa convectivo proporcionado pelo fluxo da solução

e a redução do tempo de contato da amostra (e dos produtos do processo redox) com o eletrodo, minimizando a contaminação da superfície do eletrodo pelo efeito de adsorção, pois o eletrólito flui continuamente durante a realização da análise (Catarino *et al.*, 2003), possibilitando uma maior estabilidade na resposta do detector.

Uma etapa de grande importância para o desenvolvimento de um método eletroanalítico é a escolha do tipo de eletrodo a ser utilizado. Neste projeto, fez-se uso de eletrodos impressos de platina para a detecção amperométrica do analito em questão.

Sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, baixo custo e robustez são características de extrema importância no desenvolvimento de sensores (Nascimento e Angnes, 1998). Neste contexto, os eletrodos impressos têm sido uma ótima opção para o desenvolvimento de sensores em eletroquímica, mostrando-se adequados para o uso em células eletroquímicas para análises por injeção em fluxo com pequenos volumes de amostra.

Os eletrodos impressos possuem diversas vantagens em relação aos eletrodos convencionais, entre as quais estão: a viabilidade de produção em massa de eletrodos a um custo extremamente baixo, a partir da tecnologia *screen printing*, sendo assim apropriados para a produção de eletrodos descartáveis; não precisam de pré-tratamento como polimento ou pré-tratamento eletroquímico, como eletrodeposição, normalmente aplicado em eletrodos de outros materiais; possibilidade de total automação na fabricação de um sistema completo contendo os eletrodos de trabalho, de referência e contraeletrodo, todos impressos no mesmo suporte, permitindo eletrodos altamente específicos e finamente calibrados para os analitos de interesse. (Mettters *et al.*, 2011).

A figura 4 apresenta um esquema de funcionamento do eletrodo impresso na quantificação de analitos.

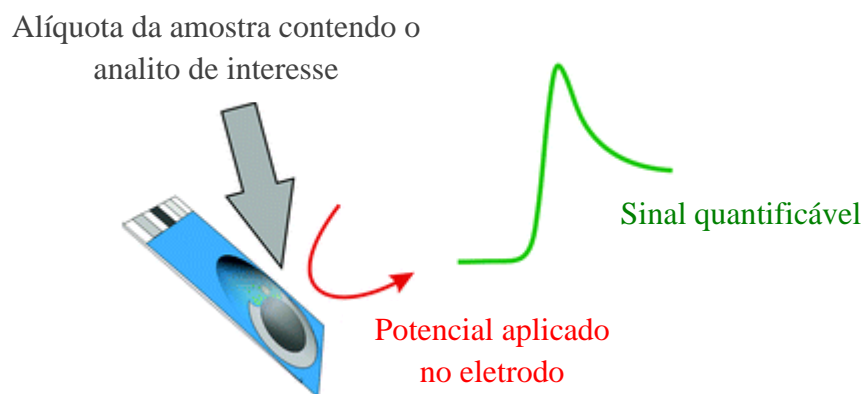


Figura 4: Esquema ilustrativo para o funcionamento do eletrodo impresso na quantificação de analitos (Mettters *et al.*, 2011 - traduzida).

2. OBJETIVOS

Este projeto possui como objetivo principal desenvolver um método eletroanalítico para determinação de iodeto utilizado como traçador em águas produzidas de reservatório de petróleo, empregando análise por injeção em fluxo e detecção amperométrica com o uso de eletrodos impressos.

2.1. Objetivos Específicos

- Validação parcial do método proposto, incluindo estudo da linearidade, seletividade, recuperação do método e de amostras reais, efeito da matriz, precisão intermediária e determinação dos limites de detecção e quantificação do método;
- Análise de amostra real de água produzida e comparação estatística entre o método proposto e a técnica de cromatografia de troca iônica utilizada no CENPES – Petrobras.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparo das soluções

Em todas as etapas do estudo foram utilizados reagentes químicos de grau analítico e água bidestilada. Para construção das curvas analíticas foram preparados padrões de iodeto em uma faixa de concentração de 1 a 10 mg L⁻¹ por meio de diluições sucessivas de uma solução estoque de iodeto de potássio 1 g L⁻¹ contendo cloreto de sódio 29 g L⁻¹.

3.2. Medidas Amperométricas

Todas as medidas amperométricas foram realizadas utilizando o potenciostato da *Autolab*, modelo PGSTAT 100, da *Eco Chemie* (Holanda), ilustrado na figura 5, com um módulo de amplificador de corrente para eletrodos impressos controlado pelo software *GPES* 4.8. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C.

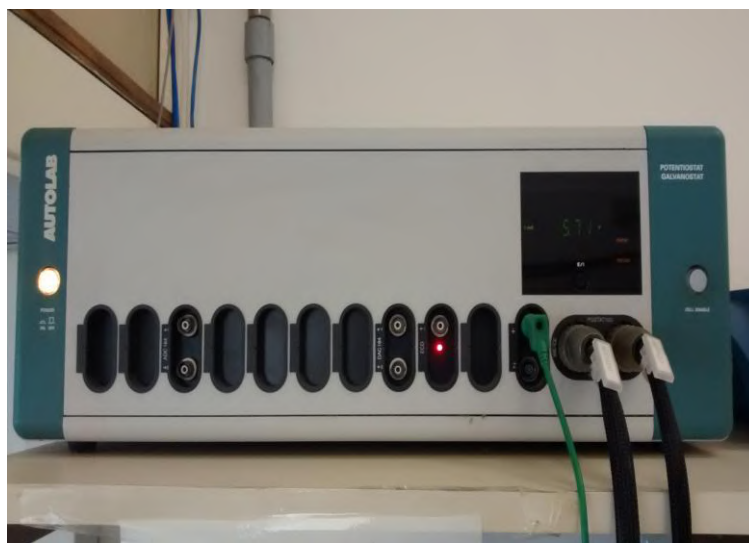


Figura 5: Potenciostato *Autolab* PGSTAT 100.

Inicialmente, para analisar o potencial de oxidação do iodeto na superfície do eletrodo de platina, realizou-se uma voltametria linear em uma faixa de 0 a 1 V_{Ag/AgCl} com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em um solução de iodeto 10 mg L⁻¹ contendo cloreto de sódio 29 g L⁻¹.

Para as medidas amperométricas foi aplicado um potencial $E = 0,7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ no eletrodo de trabalho, com tempo de estabilização de aproximadamente 100 s e um tempo total de análise de 5000 s (30 injeções).

3.2.1. Sistema de injeção em fluxo com célula eletroquímica do tipo wall-jet

As análises por injeção em fluxo foram realizadas utilizando uma bomba peristáltica modelo BP-200 Millan, fornecendo um fluxo constante de $1,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Utilizou-se uma célula eletroquímica comercial do tipo wall-jet da Metrohm apropriada para comportar o eletrodo impresso, possibilitando um fluxo perpendicular à superfície do eletrodo, como mostra a figura 6.



Figura 6: Célula eletroquímica wall-jet utilizada no FIA com eletrodo impresso.

A célula eletroquímica foi acoplada a um comutador-injetor, ilustrado na figura 7. Com o comutador-injetor mantido na posição de passagem do fluido carreador (solução de cloreto de sódio 29 g L^{-1}) em direção à celular eletroquímica, obtém-se apenas o sinal de corrente da linha-base. A injeção de alíquotas das soluções analisadas foi realizada pelo preenchimento da alça de amostragem com capacidade de $100 \mu\text{L}$. Para tal, utilizou-se uma pipeta automática da marca *Eppendorf Research*. Após a injeção da alíquota a ser analisada, movimenta-se a alavanca do comutador-injetor e então, o volume de amostra no interior da alça de amostragem é transportado pelo fluido carreador até a célula eletroquímica, com o eletrodo impresso, para sua detecção.



Figura 7: Comutador-injetor.

3.2.2. Eletrodos Impressos

Foram utilizados eletrodos impressos de platina com 4 mm de diâmetro da marca *Drop Sense*, especialmente desenvolvidos para trabalhos com pequenos volumes de amostra. Estes eletrodos apresentam um sistema completo incluindo um eletrodo de trabalho de platina, um contraeletrodo também de platina e um eletrodo de prata como eletrodo de referência, conforme a figura 8.

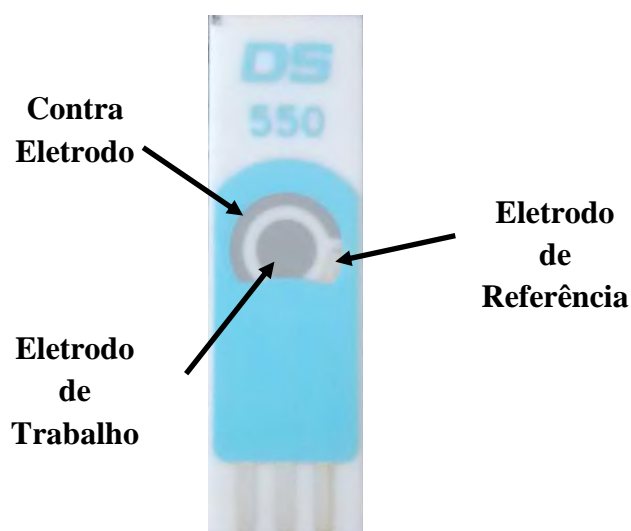


Figura 8: Eletrodo impresso de platina.

3.3. Parâmetros para validação do método

O desenvolvimento de um método analítico, a adaptação ou implementação de método conhecido envolve processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Esse processo é denominado de validação (Brito *et al.*, 2003). A validação é essencial para demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito, de forma que se obtenham resultados confiáveis e que possam ser satisfatoriamente interpretados (Walsh, 1999).

Os parâmetros de validação avaliados neste estudo são detalhados a seguir.

3.3.1. Seletividade

O termo seletividade define a capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz (Bressolle *et al.*, 1996 e Feinberg, 1999).

A avaliação da seletividade do método em estudo foi realizada pela análise do sinal de corrente anódica obtida a partir da possível oxidação de diferentes ânions (brometo, fluoreto, sulfato e cloreto) utilizando a técnica de voltametria linear. Foram obtidos voltamogramas para os possíveis ânions interferentes em uma faixa de 0 a 1 $V_{Ag/AgCl}$.

3.3.2. Linearidade da Curva Analítica

A linearidade de uma curva analítica está relacionada com capacidade de um método analítico de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa analítica específica, tornando possível correlacionar a resposta do equipamento com a concentração (Brito *et al.*, 2003). A equação 1 representa de maneira linear a resposta instrumental (Y) em função da concentração do analito (X) e os parâmetros de interceptação da reta (a) e de inclinação da reta (b):

$$Y = a + bX \qquad \text{Equação 1}$$

Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa, é preciso avaliar o coeficiente de correlação linear. Julga-se satisfatória a linearidade do gráfico quando o coeficiente de correlação da reta obtida não é estatisticamente

diferente da unidade (Currie e Svehla, 1994). Considera-se como um ajuste confiável um valor mínimo de coeficiente de correlação de 0,99 (ANVISA, 2003) ou até mesmo um valor acima de 0,90 (INMETRO, 2003).

Avaliou-se a linearidade do método a partir da construção de uma curva analítica na qual cada ponto (dez diferentes concentrações de iodeto) foi analisado em triplicata. Conforme já dito anteriormente, as soluções analisadas foram preparadas por meio de diluições sucessivas de uma solução aquosa estoque de iodeto de concentração 1 g L⁻¹ utilizando uma solução de cloreto de sódio 29 g L⁻¹ como solvente.

3.3.2.1. Teste de Grubbs

O teste de Grubbs (equações 2 e 3) é utilizado para rejeição de resultados encontrados nas replicatas realizadas para cada ponto da curva, na qual valores aberrantes são descartados e, portanto, não são usados nas análises estatísticas (Chui *et al.*, 2009).

$$G_{\text{calc}} = \frac{|X_i - \bar{X}|}{s} \quad \text{Equação 2}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

G_{calc} = valor calculado de Grubbs

G_{crit} = valor crítico (tabelado) de Grubbs

X_i = valor suspeito

\bar{X} = valor médio

s = desvio padrão

N = número de concentrações na curva analítica

O valor de G_{calc} é comparado com valores críticos tabelados para um nível de significância de 5% (APÊNDICE A). Se $G_{\text{calc}} < G_{\text{crit}}$, não existe valor aberrante caso contrário, o valor suspeito é rejeitado.

3.3.3. Homocedasticidade do Método

Os resultados de qualquer método quantitativo que podem ser descritos por um modelo de regressão linear devem apresentar curvas analíticas com variâncias significativamente constantes (homogêneas). Este estudo é conhecido como homocedasticidade. Quando essas variâncias aumentam juntamente com a concentração das espécies analisadas, a condição de homocedasticidade é violada (heterocedasticidade).

O teste de Cochran foi usado para avaliar se o método aplicado foi homocedástico ou heterocedástico. Este teste estima o desvio bilateral das variâncias em um nível de significância de 5% (Equação 4 e APÊNDICE B). A única limitação para sua utilização é o número de repetições, que deve ser o mesmo para todas as séries de medidas realizadas (Massart, 1997).

$$C_{\text{cal}} = s^2_{\text{máx}} / \sum s^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$s^2_{\text{máx}}$ = variância máxima

$\sum s^2$ = somatório de todas as variâncias

Realizou-se também a análise do gráfico de resíduos da curva analítica para avaliar o modelo de regressão linear do método proposto. O gráfico dos resíduos foi gerado a partir das diferenças entre os valores previstos pela equação da curva analítica e os valores obtidos experimentalmente.

3.3.4. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas. É estabelecido por meio de análise de soluções de

concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável (Brito *et al.*, 2003 e Currie, 1999).

Já o limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis (Brito *et al.*, 2003 e Currie, 1999).

Os limites de detecção e quantificação para este método foram determinados experimentalmente. Diferentes concentrações de iodeto (0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mg L⁻¹) foram analisadas em ordem decrescente de concentração de iodeto. O limite de detecção experimental foi obtido a partir do menor valor de corrente de oxidação de iodeto que ainda se diferenciava significativamente da linha base da curva amperométrica. O limite de quantificação foi estimado como três vezes o limite de detecção.

3.3.5. Efeito da Matriz

O efeito de matriz é o efeito em um método analítico causado por todos os outros componentes da amostra, exceto o composto específico a ser quantificado (Souza *et al.*, 2012). O efeito de matriz no método em estudo foi medido pela comparação estatística das curvas analíticas realizadas na solução sintética de iodeto em meio de cloreto de sódio a 29 mg L⁻¹ de cloreto e uma amostra de água de produção.

3.3.6. Recuperação do Método

O ensaio de recuperação está relacionado com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito recuperado no processo em relação à quantidade real presente na amostra (González *et al.*, 1999 e Validation, 1995).

Para análise de resíduos, os intervalos aceitáveis de recuperação estão entre 70 e 120%, com precisão de $\pm 20\%$. Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de $\pm 15\%$ (Ribani *et al.*, 2004).

A recuperação do método proposto foi avaliada em função da curva analítica obtida para diferentes concentrações de iodeto, na qual a reta determinada pela regressão linear permite a comparação do resultado obtido experimentalmente com resultado previsto pela curva analítica.

3.3.7. Recuperação de Amostras

Um estudo de recuperação da amostra também foi realizado em amostras reais de água de produção fortificadas com soluções de iodeto em uma faixa de concentração de 2 a 9 mg L⁻¹. Esta análise foi realizada em triplicata pelo método amperométrico utilizando a análise em fluxo e o sinal analítico obtido após esta fortificação foi correlacionado com uma curva analítica de iodeto comparando-se a média do valor de concentração experimental obtido com o valor teórico injetado.

3.3.8. Precisão do Método

O parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra é conhecido como precisão do processo analítico. A precisão pode ser considerada em termos de repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade (ISO, 1994).

A repetitividade expressa a precisão sob mesmas condições de operação (equipamento, material, analista, método, dia e mesmas condições ambientais) em pequeno espaço de tempo. Pode ser verificada pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV), conforme a equação 5. Normalmente, em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (Ribani *et al.*, 2004).

$$Cv = 100 \cdot \frac{s}{\bar{X}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

s = desvio padrão

\bar{X} = valor médio

A precisão intermediária expõe as variações no mesmo laboratório que envolvem diferentes dias e diferentes analistas, entre outros (Brito *et al.*, 2003). Para avaliar a precisão intermediária, dois analistas, em dias diferentes, construíram uma curva analítica para o iodeto na faixa de 1 a 10 mg L⁻¹. As soluções foram analisadas nas mesmas condições pelos dois analistas e todas as análises foram realizadas em

triplicata, verificando a repetitividade do método. As curvas analíticas tiveram suas inclinações comparadas estatisticamente.

A reprodutividade expressa a precisão entre diferentes laboratórios (mesmo método), mediante estudos colaborativos usualmente aplicados para padronização de metodologias (Validation, 1996). Em função da pouca disponibilidade de laboratórios eletroanalíticos, a reprodutividade não foi avaliada.

3.3.9. Comparação da inclinação de curvas analíticas

- O Cálculo da variância agrupada Se_p^2 para cada curva analítica construída foi realizado de acordo com as equações 6 e 7 (Massart *et al.*, 1997).

$$Se_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_I)^2}{n - 2} \quad \text{Equação 6}$$

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_I)^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}))^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

X_i = concentração do padrão

\bar{X} = média das concentrações

Y_i = valor da corrente

\bar{Y} = média das correntes

n = número de concentrações na curva analítica

- Para comparação das variâncias, aplicou-se o teste F-Snedecor entre as variâncias agrupadas das retas (equação 8) (Massart *et al.*, 1997).

$$F = \frac{Se_2^2}{Se_1^2} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

F_{calc} = valor calculado de F

F_{crit} = valor crítico (tabelado) de F

Se_1^2 = menor variância

Se_2^2 = maior variância

• Se a hipótese não for rejeitada, isto é, se o valor de F_{cal} for menor que o valor de F_{crit} ($F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$), as variâncias são iguais, então se calcula t_{calc} (equações 9, 10 e 11), comparando-o com t_{crit} para $(n_1 + n_2 - 4)$ graus de liberdade. Se o valor de t_{crit} for maior que o valor de t_{calc} ($t_{\text{crit}} > t_{\text{calc}}$), as inclinações das curvas analíticas são consideradas iguais.

$$t_{\text{calc}} = \frac{(b_{11} - b_{12})}{\sqrt{S_{b11}^2 + S_{b12}^2}} \quad \text{Equação 9}$$

$$S_{b11}^2 = \frac{S_{e1}^2}{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - \bar{x})^2} \quad \text{e} \quad S_{b12}^2 = \frac{S_{e2}^2}{\sum_{i=1}^n (x_{i2} - \bar{x})^2} \quad \text{Equações 10 e 11}$$

Onde:

t_{calc} = valor calculado de t

t_{crit} = valor crítico (tabelado) de t

b_{11} = coeficiente angular da equação da reta 1

b_{12} = coeficiente angular da equação da reta 2

As tabelas de teste F e t são apresentadas nos APÊNDICES C e D, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eletroatividade do iodeto

A eletroatividade do iodeto, ou seja, a possibilidade de quantificação de amostras contendo este analito, foi investigada através de uma voltametria linear em uma faixa de potencial de 0 a 1 V_{Ag} em uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de iodeto em cloreto de sódio a 29 g L⁻¹. Esta etapa tinha como objetivo específico estudar o potencial de oxidação do iodeto na superfície do eletrodo impresso de platina.

A figura 9 mostra o voltamograma linear obtido na ausência e na presença de iodeto para sua oxidação na superfície do eletrodo impresso de platina.

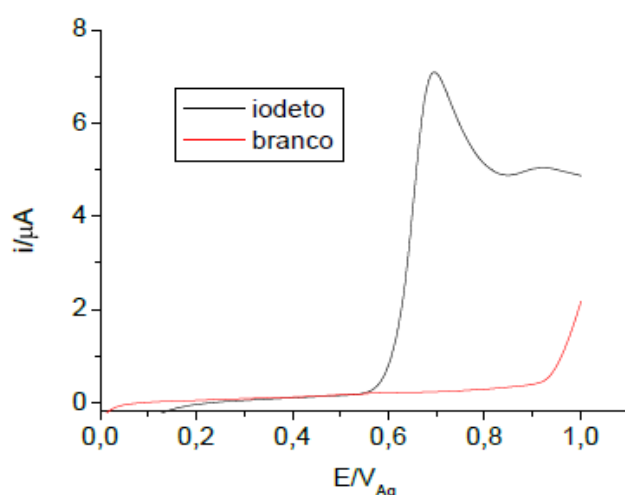


Figura 9: Voltamograma linear obtido para ausência e presença do iodeto para sua oxidação na superfície do eletrodo impresso de platina.

Analisando o voltamograma da figura 9, verifica-se um significativo pico anódico em um potencial $E = 0,7 \text{ V}_{\text{Ag}}$. Outro aumento de corrente pode ser observado em um potencial de aproximadamente $E = 0,9 \text{ V}_{\text{Ag}}$. Hanson e Tobias (1987) investigaram a oxidação do iodeto por voltametria cíclica utilizando a platina como eletrodo de trabalho. Neste estudo, os autores sugeriram que a sequência da oxidação do iodeto pode ser representada pelas reações 1 e 2.



Este mecanismo foi confirmado pelos autores por meio da técnica de espectroscopia UV-visível em conjunto com os experimentos de voltametria cíclica com eletrodo de platina.

Logo, é possível dizer que um potencial $E = 0,7 \text{ V}_{\text{Ag}}$ pode ser aplicado para determinação de iodeto empregando a análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica e uso de eletrodos impressos.

4.2. Estudo de validação do método

4.2.1. Seletividade

Para avaliação da seletividade, estudou-se o comportamento eletroquímico do iodeto e de alguns possíveis ânions interferentes (brometo, fluoreto, sulfato e cloreto) utilizando a técnica de voltametria linear.

A figura 10 apresenta os voltamogramas obtidos na faixa de 0 a 1 V_{Ag} para o iodeto e os demais ânions:

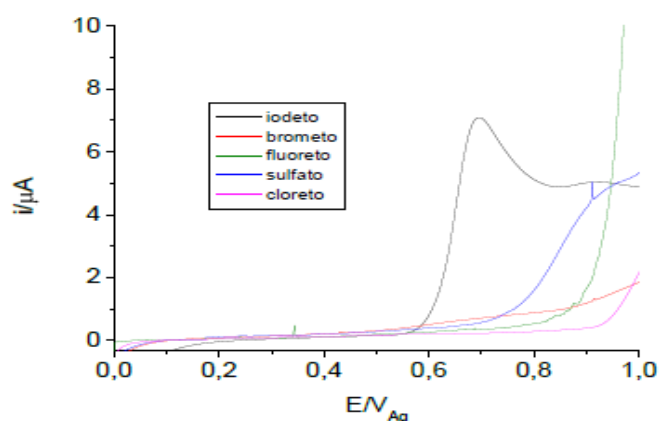


Figura 10: Voltamogramas obtidos para possíveis ânions interferentes na faixa de 0 a 1 V_{Ag} .

Nenhum ânion apresentou eletroatividade no potencial indicado ($E = 0,7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$) para determinação de iodeto com detecção amperométrica. Portanto, estes ânions não são interferentes nesta análise, indicando que o método é seletivo para iodeto.

4.2.2. Linearidade

Utilizando o método proposto, construiu-se uma curva analítica na faixa de concentração de iodeto de 1 a 10 mg L⁻¹. A figura 11-A mostra a relação entre a altura dos picos de corrente (μA) e diferentes concentrações de iodeto (mg L⁻¹).

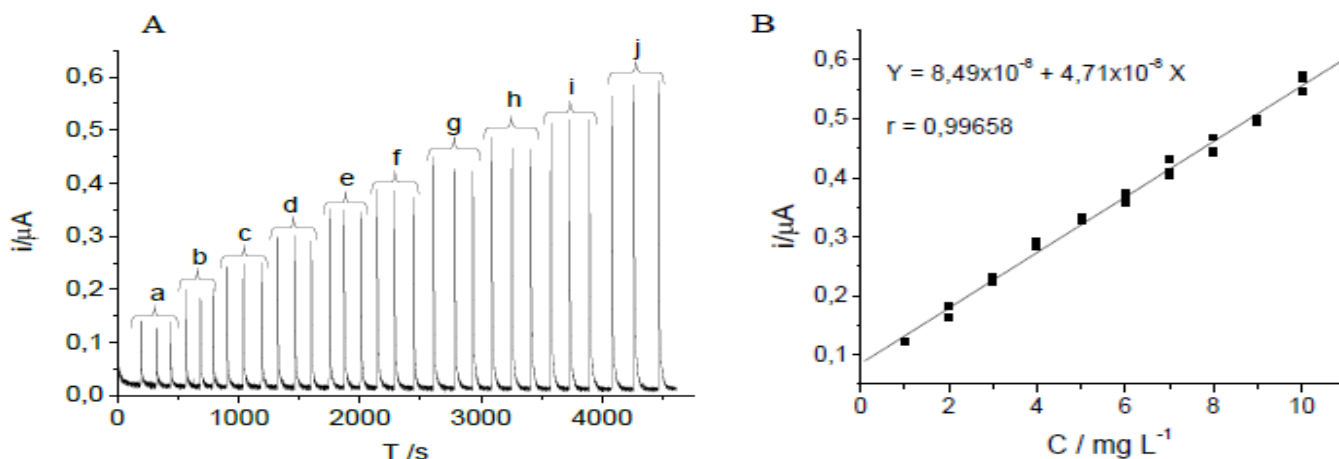


Figura 11: Curva Amperométrica (A) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica para concentrações de iodeto de 1 a 10 mg L⁻¹ em NaCl e sua respectiva curva analítica (B).

Concentrações de iodeto:

(a) 1 mg L⁻¹, (b) 2 mg L⁻¹, (c) 3 mg L⁻¹, (d) 4 mg L⁻¹, (e) 5 mg L⁻¹, (f) 6 mg L⁻¹, (g) 7 mg L⁻¹, (h) 8 mg L⁻¹, (i) 9 mg L⁻¹, (j) 10 mg L⁻¹.

A curva analítica representada pela figura 11-B mostra um coeficiente de correlação linear de 0,99658 (valor de r), considerado adequado para a metodologia proposta (ANVISA, 2003) e indicando uma excelente correlação linear dos pontos em torno da reta.

4.2.2.1. Teste de Grubbs

Todos os dados foram submetidos ao teste de Grubbs e nenhum valor aberrante foi encontrado.

4.2.3. Homocedasticidade do método

O teste de Cochran foi aplicado na curva analítica para avaliar o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 5%. De acordo com o teste, o valor de Cochran calculado ($C_{\text{calc}} = 0,2686$) foi menor que o valor crítico ($C_{\text{crit}} = 0,4450$). Este resultado indica variâncias homogêneas da resposta do método mudando a concentração do analito, caracterizando um comportamento homocedástico.

Ainda com o objetivo de avaliar a eficiência do modelo de regressão linear, construiu-se um gráfico de resíduos correspondente à curva analítica obtida pelos pontos da reta. Os valores de resíduos encontrados para cada análise em triplicata foram plotados no gráfico mostrado na figura 12.

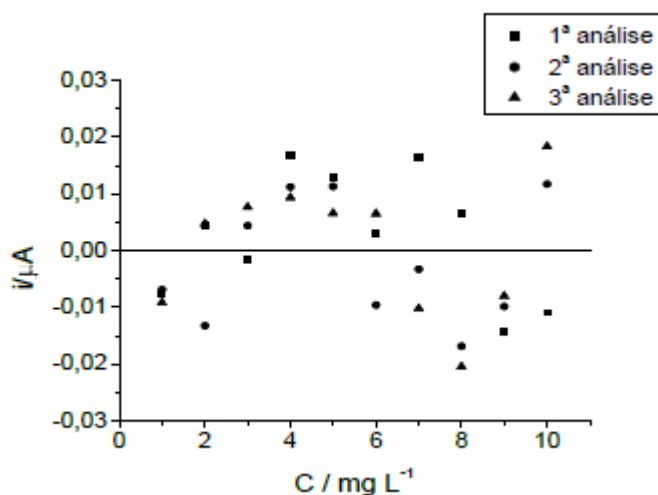


Figura 12: Gráfico de resíduos correspondente à curva analítica obtida pelo FIA.

Analisando o gráfico da figura 12, verifica-se que os resíduos se apresentam de maneira aleatória na distribuição em torno do zero (linha reta), isto é, mostra-se livre de tendências. Além disso, nota-se que os resíduos não excederam 0,03 μA , valor abaixo do valor de corrente para o limite de detecção (0,06 μA , conforme figura 13), mostrando que o modelo de regressão linear proposto é adequado, corroborando com os resultados obtidos pelo teste de Cochran e confirmando que o método é homocedástico.

4.2.4. Limite de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção e quantificação foram determinados experimentalmente, uma vez que o branco (solução de cloreto de sódio 29 g L^{-1}) é a própria solução carreadora das análises por injeção em fluxo.

A figura 13 mostra uma curva amperométrica com valores de corrente contra o tempo da curva obtido para diferentes concentrações de iodeto ($0,1; 0,2; 0,3; 0,4 \text{ mg L}^{-1}$) em uma célula de fluxo eletroquímica, construída em ordem decrescente de concentração de iodeto. Foi considerado para o limite de detecção o valor de concentração cuja resposta apresentasse um sinal analítico aproximadamente três vezes maior que o ruído da análise.

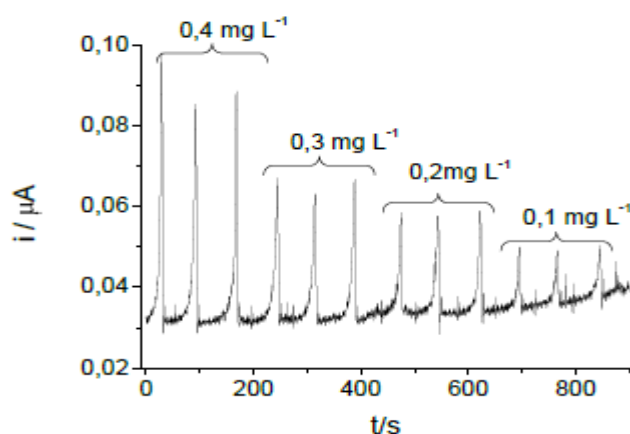


Figura 13: Curva amperométrica com valores de iodeto em ordem decrescente para determinação do limite de detecção.

Analisando a curva amperométrica, determinou-se um valor de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, considerado como o limite de detecção experimental de iodeto para o método em estudo. O limite de quantificação foi estimado como três vezes o limite de detecção, conseqüentemente, com valor de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2.5. Efeito da Matriz

Avaliou-se o efeito da matriz por meio da comparação das inclinações das curvas analíticas obtidas em uma amostra real de água de produção e em uma solução sintética de cloreto 29 mg L^{-1} , conforme a figura 14.

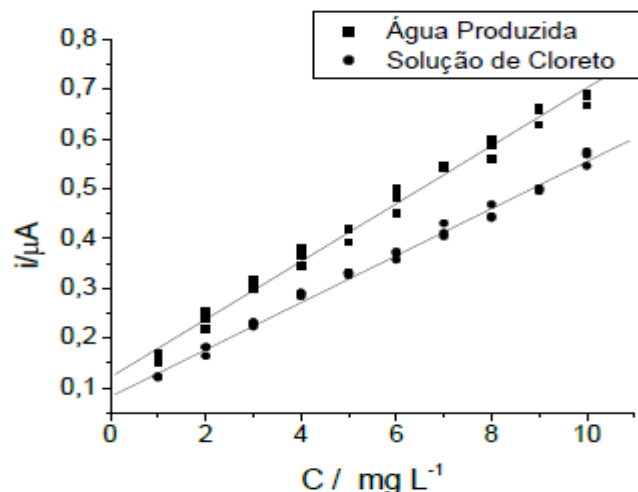


Figura 14: Curvas analíticas em FIA construídas em duas matrizes distintas – solução de cloreto de sódio e água de produção.

Comparando as variâncias calculadas para ambas as curvas analíticas, verifica-se que o valor de F calculado ($F_{\text{calc}} = 2,20$) foi menor que o valor de F crítico ($F_{\text{crit}} = 5,35$) ao nível de 1% de probabilidade, indicando que a hipótese foi aceita e as variâncias são iguais.

As inclinações das retas das curvas analíticas também foram comparadas e o valor de t calculado ($t_{\text{calc}} = 2,19$) se mostrou menor que o valor de t crítico ($t_{\text{crit}} = 2,58$) a um nível de 98% de confiança. Portanto, estas duas curvas possuem retas com inclinações estatisticamente iguais e não estão sujeitas a efeitos da matriz neste método.

4.2.6. Recuperação do método

Os resultados de recuperação do método mostrados na tabela 1 foram obtidos a partir de amostras sintéticas (soluções padrões) com diferentes concentrações de iodeto.

Tabela 1: Valores de recuperação do método proposto.

Concentração teórica de iodeto (mg L ⁻¹)	1º sinal (µA)	2º sinal (µA)	3º sinal (µA)	Média (µA)	Concentração medida de iodeto (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	Recuperação
1,0	0,1220	0,1228	0,1205	0,1218	0,8	0,0011	1%	80%
2,0	0,1815	0,1639	0,1818	0,1757	1,9	0,0102	6%	95%
3,0	0,2231	0,2289	0,2322	0,2280	3,0	0,0046	2%	100%
4,0	0,2886	0,2831	0,2813	0,2844	4,2	0,0038	1%	105%
5,0	0,3322	0,3307	0,3260	0,3296	5,2	0,0032	1%	104%
6,0	0,3697	0,3573	0,3734	0,3668	6,0	0,0084	2%	100%
7,0	0,4307	0,4110	0,4041	0,4153	7,0	0,0138	3%	100%
8,0	0,4683	0,4450	0,4413	0,4515	7,8	0,0147	3%	98%
9,0	0,4950	0,4993	0,5012	0,4985	8,8	0,0032	1%	98%
10,0	0,5457	0,5683	0,5749	0,5630	10,2	0,0153	3%	102%

De acordo com a tabela 1, nota-se que o método estudado apresenta uma média de recuperação igual a $98 \pm 2\%$, indicando um bom desempenho de recuperação para a faixa de concentração avaliada (Ribani *et al.*, 2004).

4.2.7. Recuperação de Amostras

A tabela 2 mostra os resultados de recuperação obtidos de uma amostra real de água de produção fortificada com iodeto em uma faixa de 2 a 9 mg L⁻¹.

Tabela 2: Valores de recuperação de amostras para o método proposto.

Concentração teórica de iodeto (mg L ⁻¹)	Concentração medida de iodeto (mg L ⁻¹)	Média (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão	Variância	Recuperação
2,0	2,3	2,0	0,25	0,0646	100%
	2,0				
	1,7				
3,0	3,0	3,1	0,16	0,0646	103%
	3,0				
	3,4				
4,0	4,5	4,2	0,25	0,0617	105%
	4,2				
	3,9				
5,0	5,1	5,0	0,22	0,0478	100%
	5,2				
	4,7				
6,0	5,7	6,1	0,34	0,1183	102%
	6,2				
	6,5				
7,0	7,2	7,3	0,03	0,0010	104%
	7,3				
	7,2				
8,0	8,2	7,9	0,28	0,0798	99%
	7,5				
	8,0				
9,0	8,7	9,1	0,26	0,0702	101%
	9,2				
	9,3				

Os resultados apresentados na tabela acima indicam uma boa recuperação do método para amostras fortificadas, com uma média de recuperação de 102% e um erro relativo de 2% para a faixa de concentração analisada (Ribani *et al.*, 2004).

4.2.8. Precisão do método

A precisão do método proposto foi avaliada por intermédio da repetitividade (análise do desvio padrão relativo) e da precisão intermediária.

Uma boa repetitividade foi verificada, isto é, houve apenas pequenas variações nos resultados das análises em triplicata realizadas dentro de um curto espaço de tempo e sob as mesmas condições. Os valores de desvio-padrão relativo apresentados na tabela 1 não excederam uma variação de 6%, valor considerado aceitável para esta metodologia (Ribani *et al.*, 2004). Logo, o método proposto pode ser considerado como tendo boa precisão, levando-se em conta o tipo de análise empregada.

Para avaliar o critério de precisão intermediária, foram realizadas comparações de curvas analíticas construídas sob as mesmas condições de operação, mas com duas variações: analistas diferentes utilizando o mesmo eletrodo impresso e mesmo analista utilizando eletrodos impressos distintos.

A figura 15 mostra as duas curvas analíticas construídas por dois analistas diferentes usando o mesmo eletrodo impresso.

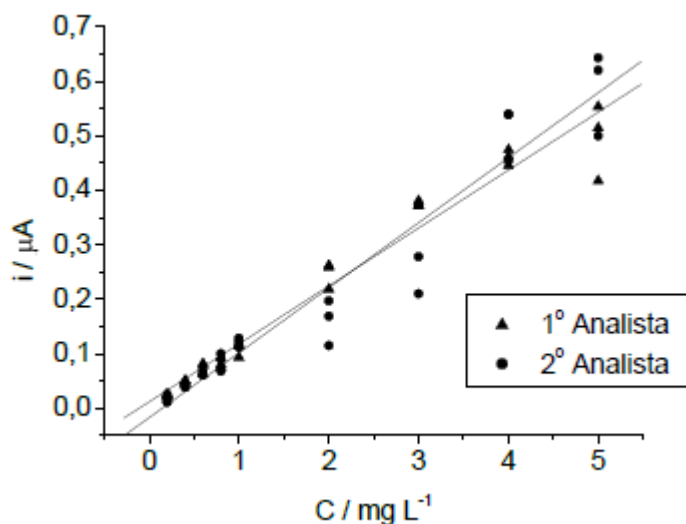


Figura 15: Curvas analíticas em FIA para iodeto em NaCl construídas por analistas diferentes e utilizando o mesmo eletrodo impresso.

Realizou-se a comparação das variâncias para as duas curvas analíticas obtidas com analistas diferentes e mesmo eletrodo impresso e verificou-se que o valor de F calculado ($F_{\text{calc}} = 2,19$) foi menor que o valor de F crítico ($F_{\text{crit}} = 6,03$) ao nível de 1%

de probabilidade, indicando uma igualdade nas variâncias. As inclinações das retas das curvas analíticas também foram comparadas através do teste t, chegando-se a um valor de t calculado ($t_{\text{calc}} = 0,65$) menor que o valor de t crítico ($t_{\text{crit}} = 2,62$) a um nível de 98% de confiança, concluindo-se que as retas podem ser consideradas estatisticamente iguais.

A outra comparação realizada consistiu na construção de duas curvas analíticas pelo mesmo analista utilizando eletrodos impressos distintos, como pode ser visto na figura 16.

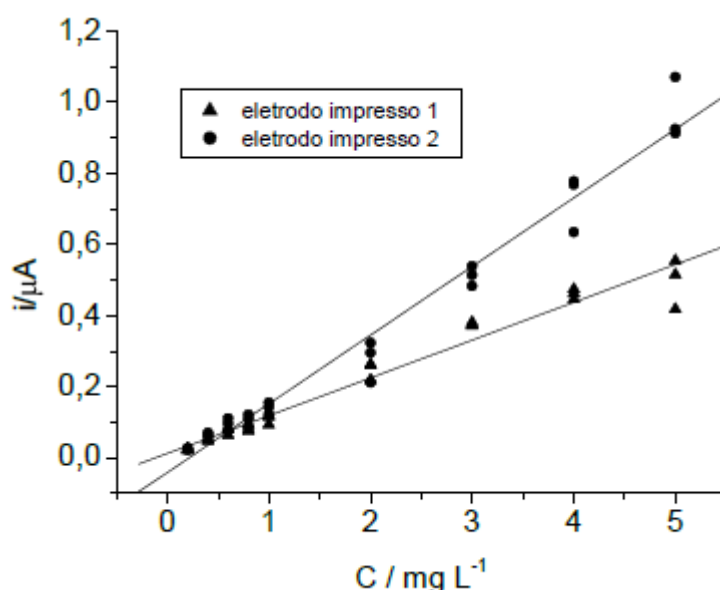


Figura 16: Curvas analíticas em FIA para iodeto em NaCl construídas pelo mesmo analista utilizando eletrodos impressos distintos.

Realizou-se a comparação das variâncias para as curvas analíticas obtidas com mesmo analista e eletrodos impressos distintos e verificou-se que o valor de F calculado ($F_{\text{calc}} = 2,28$) foi menor que o valor de F crítico ($F_{\text{crit}} = 6,03$) ao nível de 1% de probabilidade, indicando uma igualdade nas variâncias. As inclinações das retas das curvas analíticas também foram comparadas através do teste t, chegando-se a um valor de t calculado ($t_{\text{calc}} = 3,63$) maior que o valor de t crítico ($t_{\text{crit}} = 2,62$) a um nível de 98% de confiança, concluindo-se que as retas não podem ser consideradas iguais. Logo, nota-se a necessidade de construção de uma nova curva analítica todas as vezes que houver a troca do eletrodo impresso (descartável) utilizado nas análises.

4.2.9. Análise de amostra real de água produzida pelo método validado e comparação com cromatografia iônica

Após a validação do método de análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica e eletrodo impresso, foi feita a análise de uma amostra real de água produzida em reservatório de petróleo. E para efeito de comparação, utilizou-se a técnica de cromatografia de troca iônica (realizada no CENPES – Petrobras) como referência.

A amostra real de água produzida no campo A foi a mesma utilizado no estudo de avaliação do efeito da matriz, sendo analisada em triplicata para quantificação de iodeto.

O valor obtido para a concentração de iodeto presente nesta amostra real de água de produção foi $2,1 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Já a análise por cromatografia de íons desta amostra apresentou um valor de $1,74 \pm 0,06 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, pode-se dizer que os valores encontrados pelo FIA com detecção amperométrica e uso de eletrodo impresso e pela metodologia de referência estão bem próximos, com o valor de t calculado para o método validado ($t_{\text{calc}} = 3,31$) menor que o valor de t crítico ($t_{\text{crit}} = 5,84$) a um nível de 99% de confiança, demonstrando que esta metodologia é adequada para quantificação de iodeto em amostra de água de produção.

5. CONCLUSÕES

Ao longo deste projeto final, realizou-se o estudo de desenvolvimento de um método para determinação de iodeto em amostras de água de produção de reservatórios de petróleo, utilizando a análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica e eletrodos impressos. Este método foi validado para uma faixa de concentração de 1 a 10 mg L⁻¹, apresentando uma resposta linear. Os limites de detecção (0,2 mg L⁻¹) e quantificação (0,6 mg L⁻¹) foram considerados satisfatórios para este tipo de análise. O método também apresentou um ótimo desempenho de recuperação de 98 ± 2% e uma recuperação de amostras fortificadas de 102 ± 2%. Mediante avaliação de outros parâmetros de validação, o método pode ser considerado preciso (desvio padrão relativo máximo de 6%), homocedástico e seletivo para iodeto (sem interferentes), além de não estar sujeito a efeitos da matriz.

Após o estudo de validação, analisou-se uma amostra real de água de produção para posterior comparação com a técnica de cromatografia de troca iônica (metodologia de referência). Esta análise apresentou valores de concentração de iodeto estatisticamente equivalentes, concluindo-se que o método proposto se mostra adequado para quantificação de iodeto em amostras de água de produção de reservatórios de petróleo.

6. PERSPECTIVAS

Detecção Amperométrica de Múltiplos Pulsos

A detecção amperométrica pode ser definida simplificada como um sistema voltamétrico que opera a potencial constante (Brett e Brett, 1996), mostrando ser uma técnica mais sensível em comparação aos métodos voltamétricos convencionais. Este tipo de detecção é o mais utilizado em sistemas em fluxo, permitindo medidas de correntes resultantes de processos eletroquímicos apresentados pelo analito e, conseqüentemente, análises de compostos com baixos limites de detecção.

Porém, a detecção amperométrica apresenta uma limitação relacionada à estabilidade do sinal eletroquímico em função do tempo quando determinados compostos são analisados, comprometendo a repetitividade da resposta e a reprodutividade dos resultados da análise (Santos, *et al.*, 2011).

A estabilidade do sinal eletroquímico é controlada pela transferência de cargas entre o eletrodo e a espécie eletroativa presente na interface eletrodo-solução, que depende das condições da superfície do eletrodo. Esta superfície pode ser gradativamente modificada ao longo da análise. Isto ocorre quando a espécie eletroativa, produtos de processos eletroquímicos ou alguma impureza presente em solução são adsorvidos na superfície do eletrodo, interferindo no sinal eletroquímico coletado, ocasionando um fenômeno conhecido como contaminação ou passivação do eletrodo, que se torna mais significativo conforme novas alíquotas da solução contendo o analito são injetadas (Santos, *et al.*, 2011). Esta limitação relacionada à estabilidade do sinal eletroquímico em função do tempo pode ser contornada quando a detecção amperométrica (também associada a sistemas em fluxo) passa a ser executada em modo pulsado, no qual pulsos de potenciais são aplicados ao eletrodo de trabalho sequencialmente e continuamente em função do tempo da análise.

A técnica amperométrica pulsada permite que a resposta do sinal eletroquímico se apresente estável por um período de tempo maior, pois a aplicação destes pulsos possibilita uma limpeza eletroquímica periódica ao longo da análise, evitando ou diminuindo a contaminação e/ou passivação da superfície do eletrodo (Santos, *et al.*, 2011; Lopes Júnior, 2012 e Santos, 2009).

Este modo de detecção é denominado por Detecção Amperométrica de Múltiplos Pulsos, mais conhecida pela sigla MPA, oriunda do inglês *Multiple Pulse Amperometric Detection*.

Dando início ao estudo da técnica de amperometria pulsada, foi realizada uma voltametria cíclica em uma solução com 10 mg L^{-1} de iodeto em cloreto a 29 mg L^{-1} com o objetivo de verificar os processos anódicos e catódicos ocorridos na superfície do eletrodo impresso de platina. A figura 17 apresenta o voltamograma obtido para oxidação e redução do iodeto.

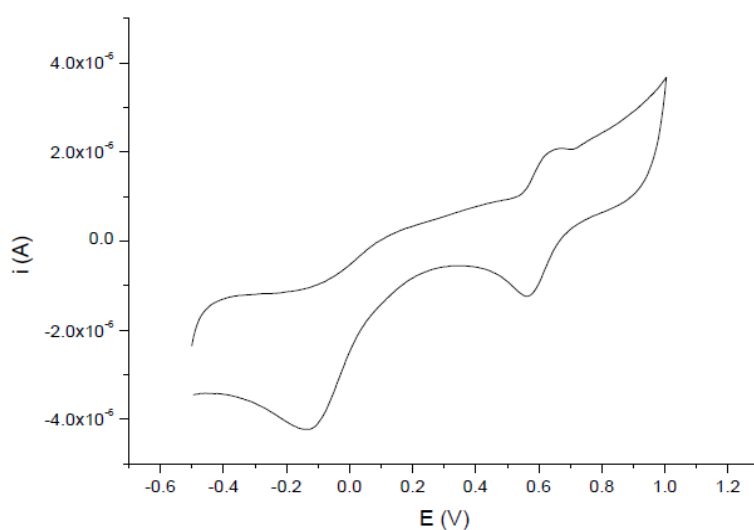


Figura 17: Voltamograma obtido para oxidação e redução do iodeto.

Pode-se observar na figura 18 dois picos anódicos em potenciais de aproximadamente $E = 0,2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $E = 0,7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Também é possível verificar dois picos catódicos, ou seja, dois processos de redução em potenciais aproximados de $E = 0,6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $E = -0,1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Posteriormente, investigou-se o comportamento da corrente anódica e catódica neste método com diferentes concentrações de iodeto. A figura 18 apresenta a curva amperométrica obtida na técnica MPA-FIA para concentrações de iodeto de 1 a 5 mg L^{-1} e sua respectiva curva analítica, correlacionando a altura de cada pico de corrente obtido com a concentração de iodeto.

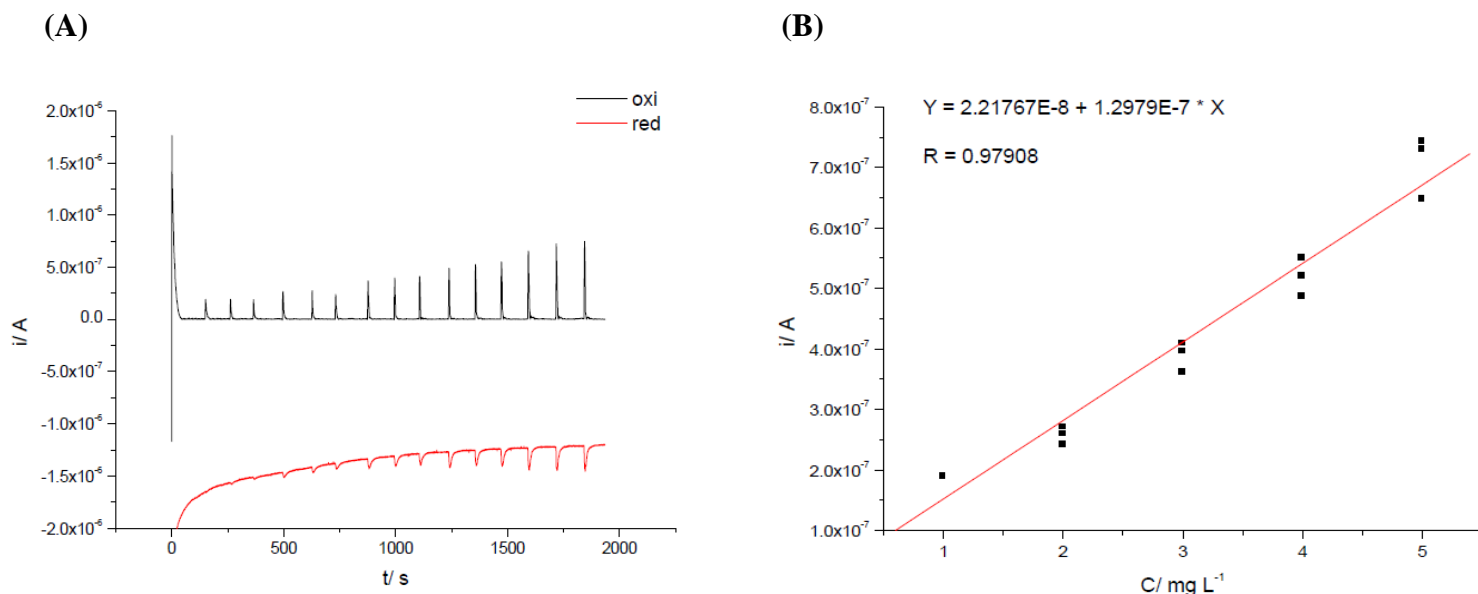


Figura 18: Curva Amperométrica (A) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica pulsada para concentrações de iodeto de 1 a 5 mg L⁻¹ em NaCl e sua respectiva curva analítica (B).

Para a análise por MPA-FIA foram aplicados dois pulsos de potenciais, $E_1 = 0,7 V_{Ag/AgCl}$ para oxidação do iodeto e $E_2 = 0,4 V_{Ag/AgCl}$ para a limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo. Nota-se pelas curvas apresentadas que a correlação entre a altura do pico de corrente e a concentração de iodeto é linear, porém, este método amperométrico por múltiplos pulsos não foi submetido a um estudo de validação.

Como continuidade do estudo, a próxima etapa deve ter por objetivo determinar os potenciais adequados para oxidação do iodeto e para a limpeza eletroquímica do eletrodo. Para tal, é preciso testar diversos potenciais acima e abaixo do potencial verificado pela voltametria cíclica para oxidação e redução do iodeto, correlacioná-los com a altura dos picos de corrente obtidos e calcular as relações S/B (sinal/branco) como função do potencial. O potencial no qual a relação S/B atingir o valor máximo é considerado o ideal para a determinação do iodeto por meio do MPA-FIA

Pode-se dizer que a técnica MPA em FIA se mostra promissora pelos resultados iniciais, e estudos posteriores se mostram importantes, pois uma vez que a superfície do eletrodo se mantém limpa e eletroquimicamente ativa ao longo da análise, há um aumento considerável na possibilidade de obtenção de respostas repetitivas, estáveis e reprodutíveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003;

AGUIAR, M. A. S.; BERBIGÃO, P. N.; MORI, V. Determinação amperométrica de iodeto em soluções expectorantes orais com análise por injeção em fluxo usando a reação iodeto/nitrito. *Eclética Química*, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 63-68, 2006;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards: section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels*, Pennsylvania (US): ASTM International, 2011;

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001;

BATISTA, E. F.; SARTORI, E. R.; MEDEIROS, R. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Differential pulse voltametric determination of sildenafil citrate (Viagra[®]) in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Analytical Letters*, vol. 43, p. 1046-1054, 2010;

BJØRNSTAD, T.; MAGGIO, G. E. *Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields*; Manuscrito IAEA, Viena, 2000; ROSSI, P. Tese de Ph. D., University of Neuchâtel, 1994;

BRESSOLLE, F.; BROMET-PETIT, M.; AUDRAN, M. Validation of liquid chromatographic and gas chromatographic methods: applications to pharmacokinetics. *J. Chromatogr. B*, v.686, p.3-10, 1996;

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v.13, p. 129-146, 2003;

BRET-ROUZAUT, N.; FAVENNEC, J.P. *Petróleo & gás natural: como produzir e a que custo*. Trad. por Rivaldo Menezes. Rio de Janeiro, Synergia, 2011;

BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Almedina, Coimbra, 1996;

CARREIRA, F. C. *Determinação de parabenos em antitranspirantes empregando voltametria sob eletrodo de diamante e cromatografia líquida de alta eficiência*. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008;

CASTIÑEIRA, P. P. *Estudo da viabilidade econômica de projetos de recuperação suplementar para campos com alto grau de exploração*. 2008. 53 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008;

CATARINO, R. I. L.; CONCEIÇÃO, A. C. L.; GARCIA, M. B. Q.; GONÇALVES, M. L. S.; LIMA, J.; DOS SANTOS, M. M. C. Flow amperometric determination of pharmaceuticals with on-line electrode surface renewal. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 33, n. 4, p. 571-580, 2003;

CHAILAPAKUL, O.; NGAMUKOT, P.; YOOSAMRAN, A.; SIANGPROH, W.; WANGFUENKANAGUL, N. Recent electrochemical and optical sensors in flow-based analysis. *Sensors*, v. 6 n. 10, p. 1383-1410, 2006;

CHUI, Q. S. H.; BARROS, C. B.; SILVA, T. D. Parâmetros r e R obtidos de programa interlaboratorial: como usá-los. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2209-2213, 2009;

CURRIE, L.A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Analytical Chimica Acta* v. 391, p. 127-134, 1999;

CURRIE, L. A.; SVEHLA, G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis. *Pure & Applied Chemistry*, v. 66, n. 3, p. 595-908, 1994;

DANET, A. F.; CHEREGI, M.; CATALAYUD, J. M.; MATEO, J. V. G.; ENEIN, H. Y. A. Flow injection methods of analysis for waters. I. Inorganic Species. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 191-222, 2010;

DUNEC, A. F.; CHEREGI, M.; CALATAYUD, J. M.; MATEO, J. V. G.; ENEIN, H. Y. A. Flow injection methods of analysis for waters. II. Organic Pollutants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 33, n. 1, p. 57-68, 2003;

FEINBERG, M.; RAGUÈNÈS, N. Development and application of a standardized validation procedure for food chemistry laboratories. *Analytica Chimica Acta*, v. 391, p. 239-252, 1999;

GHONIEM, A. F. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion Technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, n. 1, p. 15-51, 2011;

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta*, v. 48, p. 729-736, 1999;

HANSON, K. J.; TOBIAS, C. W. Electrochemistry of iodide in propylene carbonate I. Cyclic voltammetry monitored by optical spectroscopy. *Journal of Electrochemical Society*, v. 134, p. 2204-2210, 1987;

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2003;

ISO. International Standards Organization. *ISO 5725: accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*. Gêneze, 1994. Part 1-4, 6;

LOPES JÚNIOR, A. C. V. *Determinação de Sildenafil (Viagra[®]) e Carbamazepina em formulações farmacêuticas por amperometria de múltiplos pulsos em sistema FIA*. 2012. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2012;

MARTINS, P. F. F. *Desenvolvimento de traçadores ativáveis para aplicação em recuperação secundária de reservatórios de petróleo*. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, 2005;

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L.M.C.; JONG, S. D.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Parte A*, v. 20A, Elsevier: New York, 1997;

MERVARTOVA, K.; POLASEK, M.; CALATAYUD, J. M. Recent applications of flow-injection and sequential-injection analysis techniques to chemiluminescence

determination of pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v.45, n. 3, p. 367-381, 2007;

METTERS, J. P.; KADARA, R. O.; BANKS, C. E. New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. *Analyst*, v. 136, n. 6, p. 1067-1076, 2011;

MIRANDA, C. E. S.; CARRILHO, E.; GERVÁSIO, A. P.; GINÉ, M. F. Sistemas interfaceados de análises por injeção em fluxo e eletroforese capilar (FIA - CE): Desafios, aplicações e perspectivas. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 412-419, 2002;

MIRÓ, M.; FRENZEL, W. What flow injection has to offer in the environmental analytical field. *Microchimica Acta*, v. 148, n. 1, p. 1-20, 2004;

NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". *Química Nova*, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998;

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

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow Injection Analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 78, p. 145-157, 1975;

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow Injection Analyses: Part X. Theory, techniques and trends. *Analytica Chimica Acta*, v. 99, p. 37-76, 1978;

SANTANA, A. P. S. C. *Recuperação Suplementar*. Aracajú, 2008 (Apostila do curso de Tecnologia de Petróleo e Gás);

SANTOS, W. T. P. *Desenvolvimento de metodologias de análises em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos*. 2009. 126 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009;

SANTOS, W. T. P.; GIMENES, D. T.; ANGNES, L.; RICHTER, E. M. Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: Potencialidades e aplicações. *Química Nova*, v. 34, p. 1753-1761, 2011;

SERRES-PIOLE, C.; PREUD'HOMME, H.; MORADI-TEHRANI, N.; ALLANIC, C.; JULLIA, H.; LOBINSKI, R. Water tracers in oilfields applications: Guidelines. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Pau Cedex, v. 98-99, p. 22-39, 2012;

SILVA, C. R. S. *Estudo comparativo entre a injeção de água e de gás em um reservatório com óleo leve*. 2012. 45 f. Monografia (Graduação em Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012;

SILVA, L. L.; DONNICI, C. L.; AYALA, J. D.; FREITAS, C. H.; MOREIRA, R. M.; PINTO, A. M. F. Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 6, 2009;

SOUZA, F. C.; *Estudo de metodologias para determinação de iodeto em águas produzidas de reservatórios de petróleo para sua utilização como traçador*. 133 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012;

SOUZA F. C.; D'ELIA E.; SILVA, D. A. I.; SIMÕES M.; FARIA, R. B.; MELO, M. A.; TOLEDO, R. M.; Flow injection analysis with amperometric detection for iodide determination as a tracer in seawater reservoirs. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 42, n. 8, 2012;

VALIDATION of analytical methods: definitions and terminology. London: ICH, 1995. 5 p. (ICH Harmonised Tripartite Guideline). CPMP/ICH/381/95;

VALIDATION of analytical procedures: methodology. London: ICH, 1996. 9 p. (ICH Harmonised Tripartite Guideline). CPMP/ICH/281/95;

WALSH, M. C. Moving from official to traceable methods. *Trends in Analytical Chemistry*, v.18, p.616-623, 1999.

APÊNDICE A

Tabela para o teste de Grubbs

$n \backslash \alpha$	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005
3	1.148	1.153	1.155	1.155	1.155
4	1.425	1.463	1.481	1.492	1.496
5	1.602	1.672	1.715	1.749	1.764
6	1.729	1.822	1.887	1.944	1.973
7	1.828	1.938	2.020	2.097	2.139
8	1.909	2.032	2.126	2.221	2.274
9	1.977	2.110	2.215	2.323	2.387
10	2.036	2.176	2.290	2.410	2.482
11	2.088	2.234	2.355	2.485	2.564
12	2.134	2.285	2.412	2.550	2.636
13	2.175	2.331	2.462	2.607	2.699
14	2.213	2.371	2.507	2.659	2.755
15	2.247	2.409	2.549	2.705	2.806
16	2.279	2.443	2.585	2.747	2.852
17	2.309	2.475	2.620	2.785	2.894
18	2.335	2.504	2.651	2.821	2.932
19	2.361	2.532	2.681	2.854	2.968
20	2.385	2.557	2.709	2.884	3.001
21	2.408	2.580	2.733	2.912	3.031
22	2.429	2.603	2.758	2.939	3.060
23	2.448	2.624	2.781	2.963	3.087
24	2.467	2.644	2.802	2.987	3.112
25	2.486	2.663	2.822	3.009	3.135
26	2.502	2.681	2.841	3.029	3.157
27	2.519	2.698	2.859	3.049	3.178
28	2.534	2.714	2.876	3.068	3.199
29	2.549	2.730	2.893	3.085	3.218
30	2.563	2.745	2.908	3.103	3.236
31	2.577	2.759	2.924	3.119	3.253
32	2.591	2.773	2.938	3.135	3.270
33	2.604	2.786	2.952	3.150	3.286
34	2.616	2.799	2.965	3.164	3.301
35	2.628	2.811	2.979	3.178	3.316
36	2.639	2.823	2.991	3.191	3.330
37	2.650	2.835	3.003	3.204	3.343
38	2.661	2.846	3.014	3.216	3.356
39	2.671	2.857	3.025	3.228	3.369
40	2.682	2.866	3.036	3.240	3.381
50	2.768	2.956	3.128	3.336	3.483
60	2.837	3.025	3.199	3.411	3.560
70	2.893	3.082	3.257	3.471	3.622
80	2.940	3.130	3.305	3.521	3.673
90	2.981	3.171	3.347	3.563	3.716

APÊNDICE B

Valores críticos para o teste de Cochran a um nível de significância de 5%.

k \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	∞
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341	0,6602	0,5813	0,5000
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025	0,5466	0,4748	0,4031	0,3333
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884	0,4366	0,3720	0,3093	0,2500
5	0,8413	0,6838	0,5931	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066	0,2513	0,2000
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4194	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568	0,3135	0,2612	0,2119	0,1667
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3299	0,3154	0,2756	0,2278	0,1833	0,1429
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,1616	0,1250
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568	0,2226	0,1820	0,1446	0,1111
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353	0,2032	0,1655	0,1308	0,1000
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403	0,1100	0,0833
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736	0,1671	0,1429	0,1144	0,0889	0,0667
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303	0,1108	0,0879	0,0675	0,0500
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1246	0,1216	0,1160	0,1113	0,0942	0,0743	0,0567	0,0417
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002	0,0958	0,0921	0,0771	0,0604	0,0457	0,0333
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,0780	0,0745	0,0713	0,0595	0,0462	0,0347	0,0250
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0625	0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316	0,0234	0,0167
120	0,0998	0,0632	0,0495	0,0419	0,0371	0,0337	0,0312	0,0292	0,0279	0,0266	0,0218	0,0165	0,0120	0,0083
∞	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Onde:

k = número de concentrações na curva analítica

n = número de replicatas

APÊNDICE C

Valores críticos para o teste F de Snedecor ao nível de 1% de probabilidade

gl denominador	gl numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052,2	4999,3	5403,5	5624,3	5764,0	5859,0	5928,3	5981,0	6022,4	6055,9
2	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98
35	7,42	5,27	4,40	3,91	3,59	3,37	3,20	3,07	2,96	2,88
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80
45	7,23	5,11	4,25	3,77	3,45	3,23	3,07	2,94	2,83	2,74
50	7,17	5,06	4,20	3,72	3,41	3,19	3,02	2,89	2,78	2,70
100	6,90	4,82	3,98	3,51	3,21	2,99	2,82	2,69	2,59	2,50

Onde:

gl = número dos graus de liberdade

APÊNDICE D

Valores críticos para distribuição t - Student

G.L.	0.5	0.2	0.1	0.05	0.04	0.02	0.01	0.005	0.0010	0.0005
1	1.	3.0777	6.3138	12.706	15.895	31.821	63.657	127.32	636.62	1273.2
2	0.8165	1.8856	2.92	4.3027	4.8487	6.9646	9.9248	14.089	31.599	44.705
3	0.7649	1.6377	2.3534	3.1824	3.4819	4.5407	5.8409	7.4533	12.924	16.326
4	0.7407	1.5332	2.1318	2.7764	2.9985	3.7469	4.6041	5.5976	8.6103	10.306
5	0.7267	1.4759	2.015	2.5706	2.7565	3.3649	4.0321	4.7733	6.8688	7.9757
6	0.7176	1.4398	1.9432	2.4469	2.6122	3.1427	3.7074	4.3168	5.9588	6.7883
7	0.7111	1.4149	1.8946	2.3646	2.5168	2.998	3.4995	4.0293	5.4079	6.0818
8	0.7064	1.3968	1.8595	2.306	2.449	2.8965	3.3554	3.8325	5.0413	5.6174
9	0.7027	1.383	1.8331	2.2622	2.3984	2.8214	3.2498	3.6897	4.7809	5.2907
10	0.6998	1.3722	1.8125	2.2281	2.3593	2.7638	3.1693	3.5814	4.5869	5.049
11	0.6974	1.3634	1.7959	2.201	2.3281	2.7181	3.1058	3.4966	4.437	4.8633
12	0.6955	1.3562	1.7823	2.1788	2.3027	2.681	3.0545	3.4284	4.3178	4.7165
13	0.6938	1.3502	1.7709	2.1604	2.2816	2.6503	3.0123	3.3725	4.2208	4.5975
14	0.6924	1.345	1.7613	2.1448	2.2638	2.6245	2.9768	3.3257	4.1405	4.4992
15	0.6912	1.3406	1.7531	2.1314	2.2485	2.6025	2.9467	3.286	4.0728	4.4166
16	0.6901	1.3368	1.7459	2.1199	2.2354	2.5835	2.9208	3.252	4.015	4.3463
17	0.6892	1.3334	1.7396	2.1098	2.2238	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651	4.2858
18	0.6884	1.3304	1.7341	2.1009	2.2137	2.5524	2.8784	3.1966	3.9216	4.2332
19	0.6876	1.3277	1.7291	2.093	2.2047	2.5395	2.8609	3.1737	3.8834	4.1869
20	0.6870	1.3253	1.7247	2.086	2.1967	2.528	2.8453	3.1534	3.8495	4.146
21	0.6864	1.3232	1.7207	2.0796	2.1894	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193	4.1096
22	0.6858	1.3212	1.7171	2.0739	2.1829	2.5083	2.8188	3.1188	3.7921	4.0769
23	0.6853	1.3195	1.7139	2.0687	2.177	2.4999	2.8073	3.104	3.7676	4.0474
24	0.6848	1.3178	1.7109	2.0639	2.1715	2.4922	2.7969	3.0905	3.7454	4.0207
25	0.6844	1.3163	1.7081	2.0595	2.1666	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251	3.9964
26	0.6840	1.315	1.7056	2.0555	2.162	2.4786	2.7787	3.0669	3.7066	3.9742
27	0.6837	1.3137	1.7033	2.0518	2.1578	2.4727	2.7707	3.0565	3.6896	3.9538
28	0.6834	1.3125	1.7011	2.0484	2.1539	2.4671	2.7633	3.0469	3.6739	3.9351
29	0.6830	1.3114	1.6991	2.0452	2.1503	2.462	2.7564	3.038	3.6594	3.9177
30	0.6828	1.3104	1.6973	2.0423	2.147	2.4573	2.75	3.0298	3.646	3.9016
31	0.6825	1.3095	1.6955	2.0395	2.1438	2.4528	2.744	3.0221	3.6335	3.8867
32	0.6822	1.3086	1.6939	2.0369	2.1409	2.4487	2.7385	3.0149	3.6218	3.8728
33	0.682	1.3077	1.6924	2.0345	2.1382	2.4448	2.7333	3.0082	3.6109	3.8598
34	0.6818	1.307	1.6909	2.0322	2.1356	2.4411	2.7284	3.002	3.6007	3.8476
35	0.6816	1.3062	1.6896	2.0301	2.1332	2.4377	2.7238	2.996	3.5911	3.8362
36	0.6814	1.3055	1.6883	2.0281	2.1309	2.4345	2.7195	2.9905	3.5821	3.8255
37	0.6812	1.3049	1.6871	2.0262	2.1287	2.4314	2.7154	2.9852	3.5737	3.8154
38	0.681	1.3042	1.686	2.0244	2.1267	2.4286	2.7116	2.9803	3.5657	3.8059
39	0.6808	1.3036	1.6849	2.0227	2.1247	2.4258	2.7079	2.9756	3.5581	3.7969
40	0.6807	1.3031	1.6839	2.0211	2.1229	2.4233	2.7045	2.9712	3.551	3.7884
41	0.6805	1.3025	1.6829	2.0195	2.1212	2.4208	2.7012	2.967	3.5442	3.7803
42	0.6804	1.302	1.682	2.0181	2.1195	2.4185	2.6981	2.963	3.5377	3.7727
43	0.6802	1.3016	1.6811	2.0167	2.1179	2.4163	2.6951	2.9592	3.5316	3.7654
44	0.6801	1.3011	1.6802	2.0154	2.1164	2.4141	2.6923	2.9555	3.5258	3.7585
45	0.6800	1.3006	1.6794	2.0141	2.115	2.4121	2.6896	2.9521	3.5203	3.7519
46	0.6799	1.3002	1.6787	2.0129	2.1136	2.4102	2.687	2.9488	3.515	3.7456
47	0.6797	1.2998	1.6779	2.0117	2.1123	2.4083	2.6846	2.9456	3.5099	3.7396
48	0.6796	1.2994	1.6772	2.0106	2.1111	2.4066	2.6822	2.9426	3.5051	3.7339
49	0.6795	1.2991	1.6766	2.0096	2.1099	2.4049	2.68	2.9397	3.5004	3.7284
50	0.6794	1.2987	1.6759	2.0086	2.1087	2.4033	2.6778	2.937	3.496	3.7231

Onde:

G.L. = número dos graus de liberdade