

Uso do reagente 2-(5'-BROMO-2'-TIAZOLIAZO) P-Cresol na determinação de metais em amostras de água após extração no Ponto-Nuvem**Use of reagent 2- (5'-BROMO-2'-TIAZOLIAZO) P-Cresol in determining metals in water samples after Cloud Point**

DOI:10.34117/bjdv6n10-469

Recebimento dos originais:08/09/2020

Aceitação para publicação:22/10/2020

Christian Ricardo Silva Passos

Instituto Federal da Bahia – IFBA – Campus Ilhéus

E-mail:christianrsp@yahoo.com.br

Valfredo Azevedo Lemos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) – Campus Jequié

RESUMO

Um novo método analítico para a determinação de cobalto, cádmio, manganês e níquel em amostras aquosas é apresentado neste trabalho. O método se baseia na extração no ponto nuvem dos complexos metálicos formados com o reagente 2-(5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol (Br-TAC), usando o surfactante não-iônico Triton X-114. O reagente Br-TAC foi sintetizado por meio de reações de diazotação e acoplamento. Após a separação, os elementos foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Alguns parâmetros que podem influenciar a extração dos elementos foram estudados, tais como, pH, quantidade do reagente Br-TAC, concentração e quantidade do surfactante Triton X-114, tempo e temperatura de incubação, tipo de eluente, concentração do eluente. Na pré-concentração, foram utilizados 7,0 mL de solução de cada metal a pH 7,5 (Ni e Co), 8,0 (Cd) e 8,5 (Mn). Sob condições otimizadas, os limites de detecção obtidos foram 0,00292, 0,0037, 0,00247 e 0,0138 $\mu\text{g L}^{-1}$, para cádmio, cobalto, manganês e níquel, respectivamente. O fator de pré-concentração foi calculado para cada metal, resultando em 11 (Cd), 19 (Co), 11 (Mn) e 14 (Ni). A exatidão do método foi testada através da análise do material de referência certificado BCR-713, Efluente doméstico. O método proposto foi aplicado à análise de amostras de água do mar, de água do Rio Cachoeira (entre Itapé-Bahia e Ilhéus-Bahia), água de poço (Itabuna-Bahia), e água da torneira de Itabuna-Bahia e Jequié-Bahia.

Palavras-chave: extração no ponto-nuvem, Br-TAC, cádmio, cobalto, manganês, níquel.

ABSTRACT

A new analytical method for the determination of cobalt, cadmium, manganese and nickel in aqueous samples is presented in this work. The method is based on cloud point extraction of metal complexes formed with the reagent 2 - (5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol (Br-TAC), using the nonionic surfactant Triton X-114. Reagent Br-TAC was synthesized by reaction of reacting with and coupling. After separation, the elements were determined by atomic absorption spectrometry with flame (FAAS). Some parameters that can influence the extraction of the elements were studied, such as pH, amount of reagent Br-TAC, concentration and amount of surfactant Triton X-114, time and incubation temperature, type of eluent, eluent concentration. In the pre-concentration, we used

7.0 mL of each metal at pH 7.5 (Ni and Co), 8.0 (Cd) and 8.5 (Mn). Under optimized conditions, the detection limits obtained were 0,00292, 0,0037, 0,00247 and 0,0138 g L⁻¹ for cadmium, cobalt, manganese and nickel, respectively. The factor of pre-concentration was calculated for each metal, resulting in 11 (Cd), 19 (Co), 11 (Mn) and 14 (Ni). The accuracy of the method was tested by analysis of certified reference material BCR-713, domestic sewage. The proposed method was applied to the analysis of samples of seawater, water from the Cachoeira River (between Itapé-Bahia and Ilheus-Bahia), well water (Itabuna-Bahia), and tap water Itabuna-Bahia and Jequié - Bahia.

Keywords: extraction point-cloud, Br-TAC, cadmium, cobalto.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação das águas e solos por diversos tipos de poluentes. Dentre esses poluentes podemos citar os metais e metalóides considerados tóxicos.

Entre os elementos que podem ser encontrados no meio ambiente, os potencialmente tóxicos às plantas, aos animais e ao homem são: As, Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Cr, Ni, Se e Zn. Os quatro primeiros são tóxicos principalmente aos animais superiores, enquanto os três últimos recebem a qualificação de fitotóxicos, apesar de todos serem potencialmente nocivos à saúde humana. [1]

O surgimento e desenvolvimento de novos métodos e diferentes técnicas para a determinação de metais-traço tem sido um dos principais objetivos da química analítica atual. Tal busca tem como premissas principais a simplicidade metodológica, a sensibilidade e a seletividade.

Além da determinação dos teores de diversos elementos, o estudo de técnicas complementares visa também à separação destas substâncias dos componentes de matrizes complexas. A separação é necessária devido à interferência de componentes da matriz em muitos sistemas de detecção. Também, o limite de detecção de algumas técnicas de detecção pode ser superior aos teores de elementos-traço encontrados na matriz. Neste caso, procedimentos de pré-concentração são requeridos [2].

Dessa forma, diversos estudos utilizando processos de separação e pré-concentração têm sido desenvolvidos atualmente, com base em diversos processos, como extração líquido-líquido, extração em fase sólida, coprecipitação e extração no ponto nuvem. Entre estes processos, a extração no ponto nuvem, apresenta diversas características interessantes, como rapidez, simplicidade, eficiência, baixo custo, segurança e baixo consumo de reagentes e amostras, entre outros rápidos, simples, eficientes para determinação de metais em nível de traço, além da relação custo-benefício, da segurança, da possibilidade de se evitar o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos e inflamáveis [3].

A técnica de extração e pré-concentração no ponto nuvem baseia-se em procedimentos de adição de um surfactante à amostra, sob condições controladas, obtendo-se uma suspensão bifásica constituída por uma fase extremamente concentrada em surfactante, contendo componentes extraídos da solução, que é a suspensão é obtida a partir de uma determinada temperatura conhecida como ponto nuvem. Posteriormente, é necessário que se realize a separação destas fases e a diluição daquela mais concentrada para que se obtenha uma compatibilidade com técnicas analíticas como a Espectrometria de absorção atômica em chama e Espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma.

O baixo coeficiente de partição de muitas espécies neutras de quelatos metálicos constitui-se na principal limitação das extrações de íons metálicos por ponto nuvem. Entretanto, tal limitação que pode ser solucionada com o uso de ligantes altamente hidrofóbicos.[4]

Os sistemas micelares quando empregados na Espectrometria atômica podem aumentar a detecção por meio da manipulação das propriedades físico-químicas da solução que contém a amostra, uma vez que ao reduzir a tensão superficial da água melhora a eficiência da nebulização, assim como a compatibilidade da fase aquosa por solventes orgânicos, já que os surfactantes apresentam a propriedade de estabilizar emulsões por meio da formação de um filme orientado na interface.[5] Dessa forma, a utilização de tais sistemas mostra-se bastante vantajosa.

Neste trabalho, é proposta uma metodologia baseada na extração e pré-concentração de metais traços por ponto nuvem utilizando um novo complexante (Br-TAC) aliada à determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS). O método será aplicado à determinação de metais em amostras de água.

2 PARTE EXPERIMENTAL

INSTRUMENTAÇÃO

As medidas de absorvância relativas aos metais (Cd, Co, Mn e Ni) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica em chama ar/acetileno PERKIN ELMER, (Norwalk, CT, EUA), modelo AAnalyst 400 equipado com lâmpada de deutério e Zeeman como corretor de fundo. Para comparação dos resultados dos teores de metais, foi usado, também, um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica modelo HGA-900 da PERKIN ELMER, (Norwalk, CT, EUA) equipado com amostrador automático. As condições de operação para as medidas de absorvância cada metal estão apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01. Condições de operação para medidas de Cd, Co, Mn e Ni nm para o Cd, nm para o Co, nm para o Mn e nm para o Ni.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Corrente (mA)	Abertura da fenda (nm)
Cd	228,80	20	2,7
Co	240,73	20	1,8
Mn	279,48	20	1,2
Ni	232,00	20	1,8

As vazões de acetileno e ar utilizadas para os quatro metais foram 2,5 e 10,0 L min⁻¹, respectivamente. A altura do queimador foi fixada em 13,5 mm, para a obtenção do sinal máximo de absorvância em cada medida.

Para a medida do pH de soluções, utilizou-se um potenciômetro DIGIMED, modelo DM 20. Um banho termostático FABBE, modelo 110, foi usado para manter a temperatura desejada para a formação do ponto nuvem.

Para medida do ponto de fusão do Br-TAC foi utilizado um equipamento digital modelo MQAFP-202 (Microquímica).

Na síntese do reagente Br-TAC utilizou-se um agitador magnético em aquecimento CIENTEC, modelo 103; e um refrigerador CONSUL, modelo CRA28888NA.

No procedimento de pré-concentração no ponto nuvem usou-se uma centrífuga Bio Eng, modelo BE 5000.

REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água desionizada obtida do sistema de purificação QUIMIS (São Paulo, Brasil) e reagentes de grau analítico. Nos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes:

- 7 Acetato de sódio, CH₃COONa.3H₂O, 136,00 g mol⁻¹ (Synth);
- 8 Ácido acético glacial, CH₃COOH, 60 g mol⁻¹ (Merck);
- 9 Ácido clorídrico, HCl 37% m/v, d = 1,19 g mL⁻¹, 36,45 g mol⁻¹ (Merck);
- 10 Ácido nítrico, HNO₃ 65% m/v, d = 1,40 g mL⁻¹, 63,01 g mol⁻¹ (Merck);

- 11 Álcool etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 99,3%, $46,07 \text{ g mol}^{-1}$ (Merck);
- 12 Borato de sódio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $381,37 \text{ g mol}^{-1}$, (Synth);
- 13 Cloreto de amônio, NH_4Cl , $53,49 \text{ g mol}^{-1}$ (Vetec);
- 14 Hidróxido de amônio, NH_4OH , $35,05 \text{ g mol}^{-1}$ (Merck);
- 15 Hidróxido de sódio, NaOH , $40,00 \text{ g mol}^{-1}$ (Quimex);
- 16 Triton X-114, $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_9$, $d = 1,055 \text{ g mL}^{-1}$, $558,75 \text{ g mol}^{-1}$;
- 17 2-Amino-5-bromotiazol. $\text{C}_3\text{H}_3\text{SN}_2\text{Br}$, $178,97 \text{ g mol}^{-1}$;
- 18 Nitrito de sódio, NaNO_3 , $52,98 \text{ g mol}^{-1}$;
- 19 p-Cresol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, $d = 1,05 \text{ g mL}^{-1}$, $108,15 \text{ g mol}^{-1}$;

Todo o material utilizado foi previamente descontaminado com HNO_3 10% v/v durante 24h, e posteriormente lavado com água desionizada.

Material de Referência Certificado

Amostra certificada de água - Comissão Européia – IRMM - BCR-713 – WWTP Efluente Final, identificação da amostra n° 0191, cujos valores certificados para alguns elementos são mostrados na Tabela 02.

Tabela 02. Valores certificados IRMM – Comissão Européia BCR-713

Substância	Wastewater (effluent)
As	$9.7 \pm 1.1 \text{ } \mu\text{g/L}$
Cd	$5.1 \pm 0.6 \text{ } \mu\text{g/L}$
Cr	$21.9 \pm 2.4 \text{ } \mu\text{g/L}$
Cu	$69 \pm 4 \text{ } \mu\text{g/L}$
Fe	$0.40 \pm 0.04 \text{ mg/L}$
Mn	$43.4 \pm 3.0 \text{ } \mu\text{g/L}$
Ni	$30 \pm 5 \text{ } \mu\text{g/L}$
Pb	$47 \pm 4 \text{ } \mu\text{g/L}$
Se	$5.6 \pm 1.0 \text{ } \mu\text{g/L}$
Zn	$0.22 \pm 0.04 \text{ mg/L}$

Fonte: Adaptado do Catálogo de Referência de materiais certificados IRMM

PREPARO DAS SOLUÇÕES

- Soluções de manganês $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ - As soluções foram preparadas através da diluição de uma solução estoque de manganês $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ com água desionizada.
- Soluções de cádmio $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ - As soluções foram preparadas através da diluição de uma solução estoque de manganês $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ com água desionizada.

- Soluções de cobalto $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ - As soluções foram preparadas através da diluição de uma solução estoque de manganês $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ com água desionizada.
- Soluções de níquel $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ - As soluções foram preparadas através da diluição de uma solução estoque de manganês $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ com água desionizada.
- Soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico - As soluções foram preparadas medindo-se quantidades apropriadas do ácido P.A. e diluindo-se com água desionizada.
- Solução de hidróxido de sódio - As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas pesando-se quantidades apropriadas da base e diluindo-se com água desionizada.
- Amoniacal (pH 9,0 – 10,0) - preparada pela dissolução de 53,50 g de cloreto de amônio em 1,00 L de água desionizada e o pH desejado foi ajustado com hidróxido de amônio.
- Borato de sódio (pH 7,0 – 8,5) - preparada pela dissolução de 38,13 g de borato de sódio em 1,00 L de água desionizada e o pH desejado foi ajustado com solução de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.
- Acetato de sódio (pH 4,0 – 6,0) - preparada pela dissolução de 82,00 g de acetato de sódio anidro em 1,00 L de água desionizada e o pH desejado foi ajustado com ácido acético glacial
- Solução de Br-TAC - Solução do reagente 2-(5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol foi preparada dissolvendo 0,04 g do composto sólido, preparado de acordo com o item 4.8, em álcool etílico absoluto,
- Soluções de Triton X-114 – Quantidades do surfactante éter (1,1,3,3 tetrametilbutil)fenil-(7,8)-polioxietilênico foram diluídas em água desionizada.
- Solução de NaNO_2 (nitrito de sódio) $3,62 \text{ mol.L}^{-1}$ [M 69,00 g/mol] foi preparada dissolvendo-se 5,00g de NaNO_2 (nitrito de sódio) em 20,00 mL de H_2O (água) deionizada.
- Soluções de interferentes - As soluções utilizadas para teste de interferentes foram preparadas pela dissolução de solução estoque dos interferentes em água desionizada.

COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

As amostras de água doce foram coletadas em 3 (três) pontos distintos ao longo do Rio Cachoeira entre as cidades de Itapé - Bahia e Ilhéus-Bahia.

A amostra de água de poço foi coletada em poço localizado na cidade de Itabuna-bahia.

As amostras de água do mar foram recolhidas em 2 (dois) pontos distintos na cidade de Ilhéus-Bahia.

As amostras de água potável foram recolhidas em Jequié e Itabuna-Bahia.

PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

Utilizou-se um planejamento univariado para avaliar os parâmetros experimentais que influenciavam a pré-concentração por extração no ponto nuvem dos metais em estudo. Esses parâmetros foram escolhidos de acordo com trabalhos descritos na literatura e experimentos prévios.

Os seguintes parâmetros foram otimizados: pH, quantidade do reagente Br-TAC, concentração e quantidade do surfactante Triton X-114, tempo de incubação, temperatura de incubação, tipo de eluente, concentração do eluente. A avaliação da influência de cada variável foi realizada utilizando-se o sinal analítico – absorvância (Abs) - como resposta.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BR-TAC

Pesou-se 3,00 g do reagente 2-amino-5-bromotiazol e dissolveu-se em 40 mL de ácido clorídrico 6.0 mol L^{-1} em béquer de 200 mL. Adicionou-se a essa solução 20 mL de água desionizada. A temperatura do meio reacional foi mantida a $0-5^{\circ}\text{C}$, utilizando-se banho de gelo. Sob agitação constante acrescentou-se 20 mL de solução de NaNO_2 $3,62 \text{ mol.L}^{-1}$. Após a etapa de diazotação, uma solução alcalina de p-cresol foi adicionada à mistura reacional, gota a gota, durante 40 minutos. O sistema foi mantido em repouso a 4°C (geladeira) durante 24 horas. Então, o precipitado formado foi filtrado a vácuo com água desionizada gelada. Promoveu-se a recristalização do produto obtido em 150 mL de álcool etílico e 0,5g de carvão ativo. Manteve-se o produto obtido em frasco limpo e ambiente livre de umidade.

Figura 01. Aspecto do reagente Br-TAC



Para a caracterização do reagente 2-(5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol (Br-TAC) foram determinadas as solubilidades deste composto em diversos solventes, a medida do seu ponto de fusão e a observação visual do seu aspecto físico.

Para os testes de solubilidade, 0,1g do sólido foi colocado em um tubo de ensaio, em seguida foram adicionados 3,0 mL do solvente ou solução, em pequenas porções, com agitação vigorosa e à temperatura ambiente. A substância foi considerada solúvel quando ocorreu completa dissolução, a frio, no volume indicado de solvente ou solução.

Para medida do ponto de fusão foi utilizado o equipamento DIGIMEC BTC – 9090 que fornece este valor. O aspecto físico do novo reagente foi determinado visualmente.

Figura 02. Etapas de síntese e caracterização do reagente Br-TAC



PROCEDIMENTO PARA EXTRAÇÃO NO PONTO NUVEM

Uma solução contendo níquel, cobalto, cádmio ou manganês a pH apropriado foi adicionada a um tubo de ensaio de 10 mL. Acrescentou-se, então, soluções dos reagentes Br-TAC e Triton X-114. Em seguida, o tubo de ensaio foi mantido em banho termostatizado por um determinado tempo. Após o banho termostatizado, o sistema foi centrifugado a 3.500 rpm durante 15 minutos. Após descarte da fase aquosa, adicionou-se 200 μ L de solução 1:1 (etanol HNO₃ ou HCl). A absorvância da solução final, relativa a cádmio, cobalto, manganês e níquel foi medida diretamente no FAAS.

Figura 03. Etapas do procedimento para extração no ponto nuvem



As condições das análises foram estabelecidas tendo em vista, os parâmetros previamente recomendados pelo fabricante do equipamento, como a temperatura de secagem, pirólise, atomização e limpeza. Os valores utilizados estão expressos na Tabela 03.

Tabela 03. Parâmetros operacionais para medidas de absorvância relativas ao Co por ET AAS.

Parâmetros	Condições para o Co	Rampa (s)	Patamar (s)
Comprimento de onda	240,73	-	-
Corrente da lâmpada	20,0 mA	-	-
Secagem	140 °C	15	15
Pirólise	1400 °C	10	20
Atomização	2500 °C	5	0
Limpeza	2600 °C	1	5
Tempo de integração	5 segundos	-	-
Modificador permanente	Iridio	-	-

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO REAGENTE BR-TAC

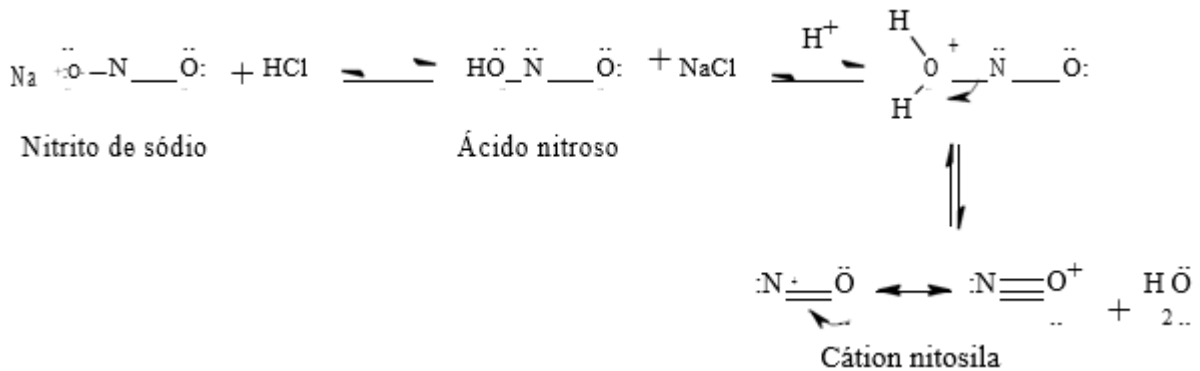
3.1.1 Síntese do íon diazônio

As aminas reagem com ácido nitroso pelo ataque nucleofílico ao cátion nitrosila, NO^+ . O produto dependerá se o reagente é uma amina alifática ou uma amina aromática e desta amina ser

primária, secundária ou terciária. As aminas aromáticas primárias reagem com ácido nitroso a frio, uma reação conhecida por diazotação, formando sais de arenodiazônio, relativamente estáveis.[56]

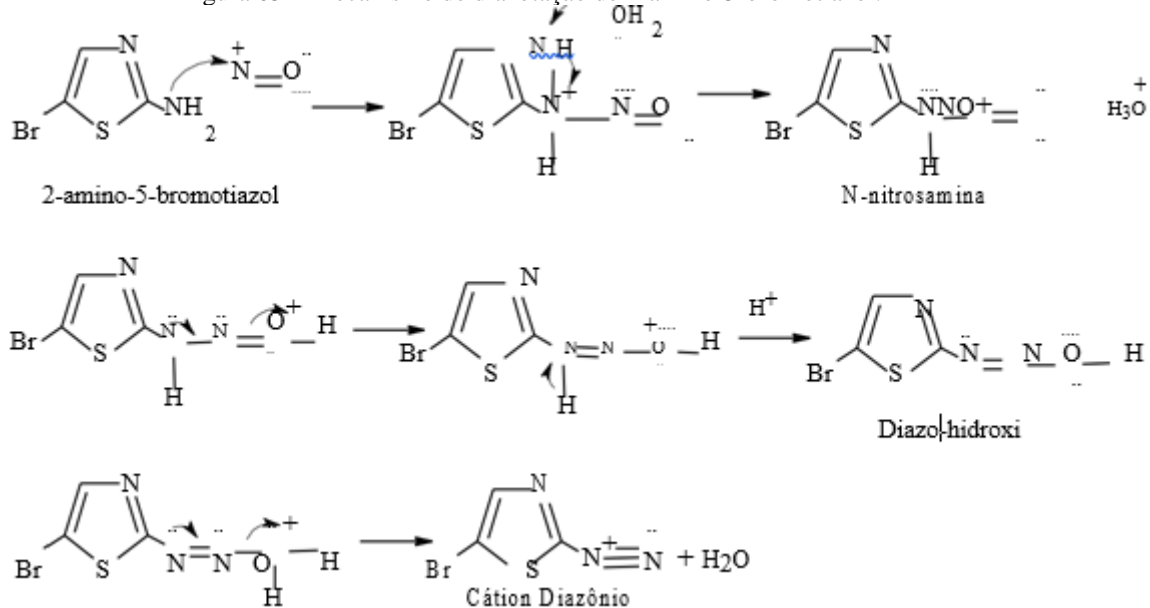
O cátion nitrosila é formado através do tratamento de nitrito de sódio com ácido clorídrico diluído em água, sob baixa temperatura. No meio reacional é gerado o ácido nitroso, um ácido fraco e instável, que estabelece equilíbrio com cátion nitrosila (Figura 04).[56]

Figura 04 – Mecanismo de formação do cátion nitrosila a partir do nitrito de sódio.[56]



Na reação de diazotação de 2-aminobromotiazol, o grupo amino primário presente na estrutura deste composto, promove um ataque nucleofílico ao cátion nitrosila formado no meio reacional. Deste ataque resulta o intermediário N-nitrosoamina, que após protonação é estabilizado por ressonância. A perda de H⁺ resulta na formação do segundo intermediário, o diazo-hidroxi, que com a subsequente perda de água leva ao cátion diazônio, envolvido na reação de acoplamento. (Figura 05).

Figura 05 – Mecanismo de diazotação de 2-amino-5-bromotiazol.

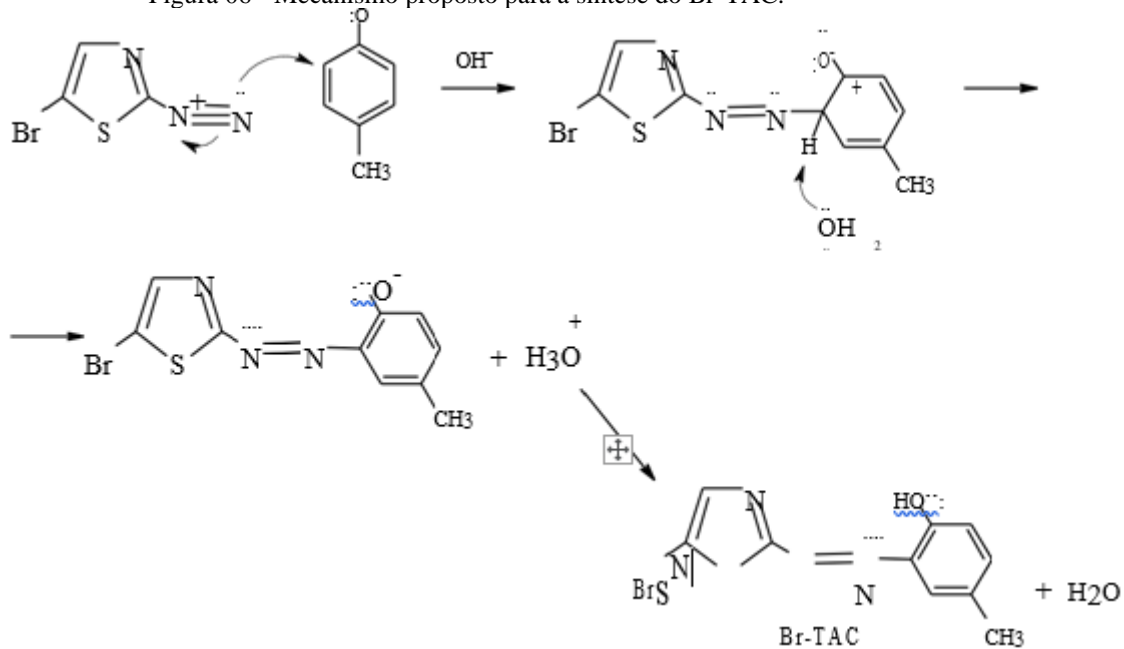


3.2 REAÇÃO DE ACOPLAMENTO COM O P-CRESOL

Os cátions diazônio tendem a sofrer reações de acoplamento com os anéis aromáticos ativados, dando origem a compostos azo. Estas reações de acoplamento são tipicamente reações de substituição aromática, onde o íon diazônio positivamente carregado é o eletrófilo que reage com o anel rico em elétrons.[57]

A reação de acoplamento do p-cresol com o cátion diazônio, obtido da diazotação de 2-amino-5-bromotiazol, tem como produto o Br-TAC [(2-(2-amino-5-bromotiazolilazo)-p-cresol)] (Figura 06).

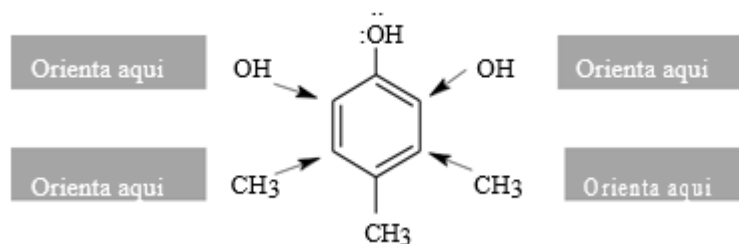
Figura 06 - Mecanismo proposto para a síntese do Br-TAC.



O $-\text{OH}$ e o $-\text{CH}_3$ são grupos ativantes do anel aromático, sendo o $-\text{CH}_3$ um grupo ativador *orto - para* (doador de elétrons), e o $-\text{OH}$ um grupo ativador (retirador de elétrons) que por efeito de ressonância aumenta a densidade eletrônica no anel, tornando-o mais susceptível a ataque eletrofílico nas posições *orto - para* em relação a este grupo.

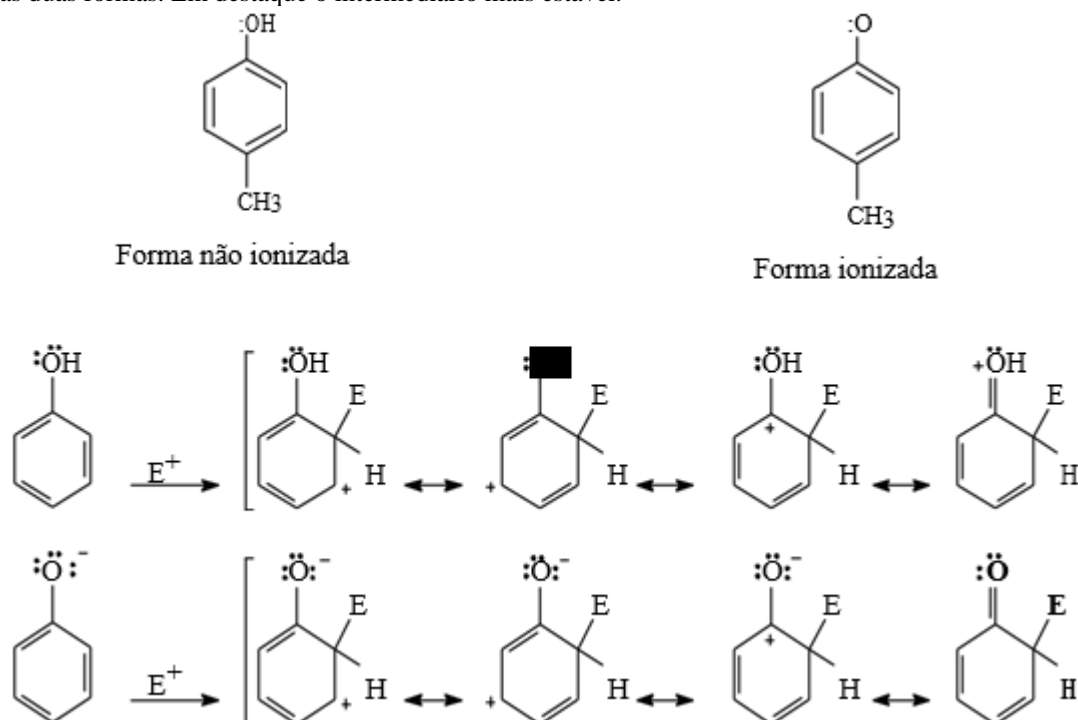
Se dois grupos têm efeitos de orientação que se opõem, o grupo ativador mais forte tem influência dominante, portanto, sendo o $-\text{OH}$ um ativador mais poderoso que o grupo $-\text{CH}_3$ a reação terá a formação principal e majoritária na posição *orto* para o grupo $-\text{OH}$ já que as posições *para* já estão ocupadas por eles.[58] (Figura 07)

Figura 07 – Orientação da substituição aromática eletrofílica



O cátion diazônio é um eletrófilo fraco o que resultaria em uma reação de acoplamento lenta com o p-cresol, mesmo este possuindo grupos ativantes. Para aumentar a velocidade desta reação, a solução de p-cresol utilizada durante o acoplamento é alcalina, pois sob esta condição aumenta a concentração da forma ionizada do p-cresol, cujo intermediário é mais estável, por apresentar um híbrido de ressonância neutro (Figura 08).

Figura 08. Formas ionizada e não ionizada do p-cresol. Apresentação do ataque eletrofílico na posição orto, a um anel fenólico nas duas formas. Em destaque o intermediário mais estável.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DO REAGENTE (BR-TAC)

Para caracterização do reagente 2-(5'-bromo-2'-tiazoliazol) p-cresol (Br-TAC) foram determinadas as solubilidades deste composto em diversos solventes, a medida do seu ponto de fusão, o espectro obtido no infra-vermelho e a observação visual do seu aspecto físico.

A Tabela 04 apresenta a solubilidade do reagente Br-TAC em alguns solventes:

SOLVENTE	SOLUBILIDADE
Água	insolúvel
NaOH (1 mol L ⁻¹)	solúvel
HNO ₃ (1 mol L ⁻¹)	insolúvel
HCl (1 mol L ⁻¹)	insolúvel
H ₂ SO ₄ (1mol L ⁻¹)	insolúvel
Etanol	solúvel
Metanol	solúvel
Clorofórmio	solúvel
Hexano	pouco solúvel
Pentano	pouco solúvel
Acetona	solúvel
Éter Etílico	solúvel
Acetato de etila	solúvel
Cloreto de metileno	solúvel

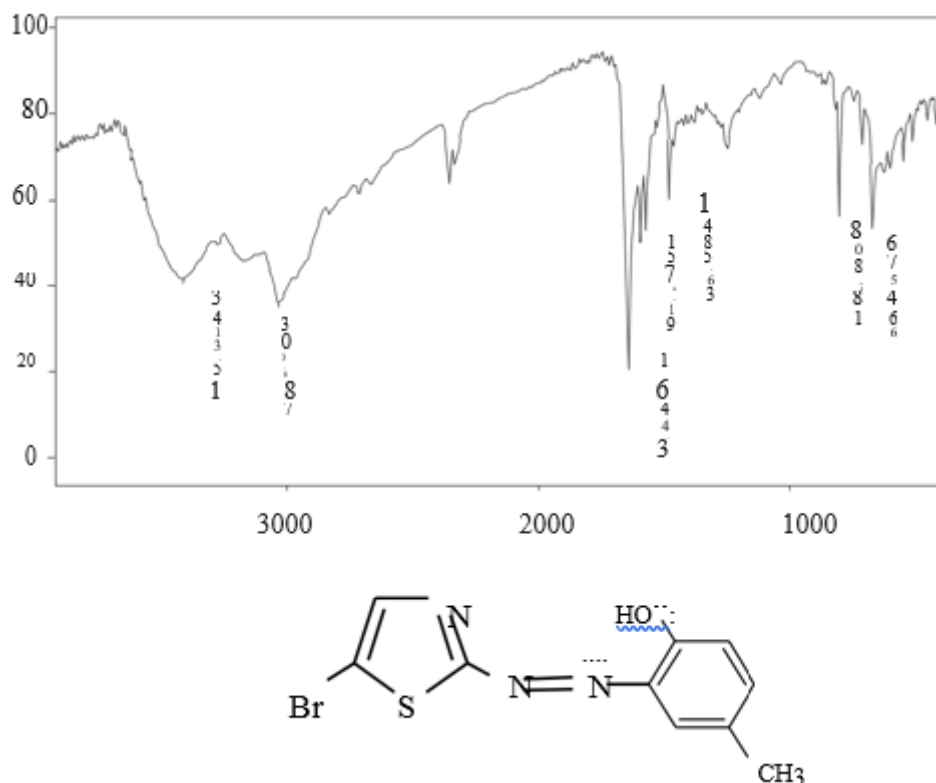
Pode-se chegar a algumas conclusões sobre a estrutura de um composto orgânico quando a sua solubilidade é estudada. Uma substância tende a ser mais solúvel em solventes com estruturas semelhantes à sua própria estrutura (polaridade semelhante). Em uma série homóloga, à medida que aumenta o número de átomos de carbonos, diminui a solubilidade em água. À medida que aumenta a massa molecular diminui a solubilidade em solventes inertes como água e éter.[59]

Foi verificado que o Br-TAC é solúvel em NaOH (1 mol L⁻¹). O mesmo mostrou-se insolúvel em água, HNO₃ (1 mol L⁻¹), H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) e HCl (1 mol L⁻¹). Portanto pode-se inferir que este reagente realmente possui os grupamentos fenólico.[59] Sua solubilidade em hidróxido de sódio é explicado pelo fato desta base solubilizar moléculas que contém um ou mais átomos de hidrogênio ácido, por exemplo ácidos carboxílicos e fenóis. O Br-TAC também solubilizou-se em éter etílico, etanol, metanol, acetona, acetato de etila e clorofórmio.

O reagente, após sintetizado, encontra-se no estado sólido a temperatura ambiente. Seu ponto de fusão situa-se na faixa de 135,0°C a 138,9°C e sua coloração característica é marrom-tijolo.

O espectro de infra-vermelho da substância Br-TAC (Figura 10) apresenta bandas de absorção que lhe são características, como exemplo a banda larga em 3.413,51 cm⁻¹ resultante da vibração de estiramento da ligação O-H do grupo fenólico. As absorções mais marcantes do anel aromático ocorrem em frequências mais baixas, resultantes da deformação fora do plano das ligações C-H, observada no espectro em 808,38 cm⁻¹ e a deformação fora do plano das ligações C=C, vista em 675,46 cm⁻¹. Além das bandas de absorção em 3.036,87 cm⁻¹ resultante da vibração de estiramento da ligação C-H e 1.644,30; 1.576,19 e 1.485,63 cm⁻¹ referentes ao estiramento da ligação C=C do anel aromático. A banda de absorção referente ao estiramento da ligação N=N, em compostos azo, não é percebido no infravermelho dado a natureza apolar da ligação.[59]

Figura 09. Espectro no infravermelho e estrutura do BrTAC.

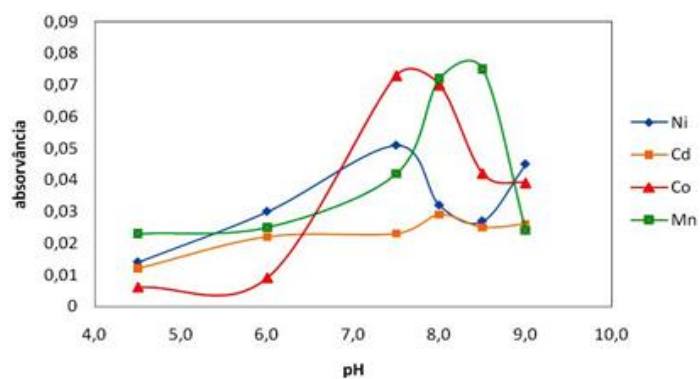


3.4 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR EXTRAÇÃO NO PONTO NUVEM

3.4.1 Estudo da faixa de pH de complexação

O pH da amostra é uma variável muito importante, pois a formação dos quelatos metálicos ocorre a uma determinada faixa de pH. Dessa forma, para que ocorra a complexação é necessário realizar um ajuste de pH, de forma a favorecer a formação do complexo de interesse, e tentar minimizar a formação de complexos com outros metais que possam interferir na medida final. Neste trabalho foi feito o estudo da faixa de pH de complexação do Cd, Co, Mn e Ni. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 10.

Figura 10. Estudo da influência do pH para determinação de Cd(II) Co(II), Mn(II) e Ni(II)



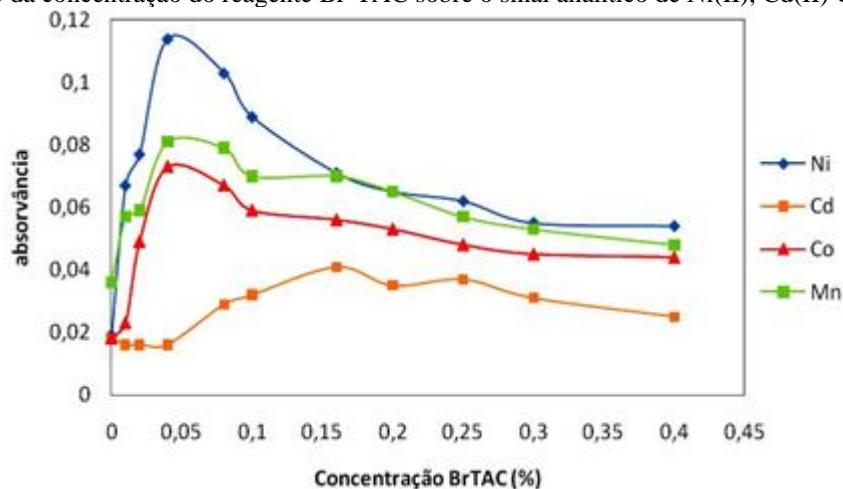
Como pode ser visto, a absorvância máxima ocorreu em pH em torno de 7,5 para o Ni e Co, em torno de 8,0 para o Cd, e em torno de 8,5 para o Mn. Soluções-tampão borato na faixa de pH 7,5 a 8,5 foram utilizadas nos procedimentos posteriores.

3.4.2 Estudo da concentração do reagente Br-TAC

Para a extração de espécies metálicas geralmente é necessário primeiro a formação de quelatos altamente hidrofóbicos. Isto porque, para ser capturado no núcleo das micelas, o qual é também altamente hidrofóbico, é preciso a formação de espécies sem carga. A concentração do complexante deve ser suficiente para complexar o metal de interesse e compensar a complexação de alguns íons interferentes que possam existir na amostra. No entanto, uma concentração muito alta do complexante reduz o fator de pré-concentração, pois as moléculas do agente complexante que não se ligaram ao metal podem interagir com o surfactante e competir com as moléculas do complexo formado [60].

Estudou-se a influência da quantidade do Br-TAC no sinal analítico de Ni, Cd, Co e Mn. (Figura 11)

Figura 11. Efeito da concentração do reagente Br-TAC sobre o sinal analítico de Ni(II), Cd(II) Co(II) e Mn(II)



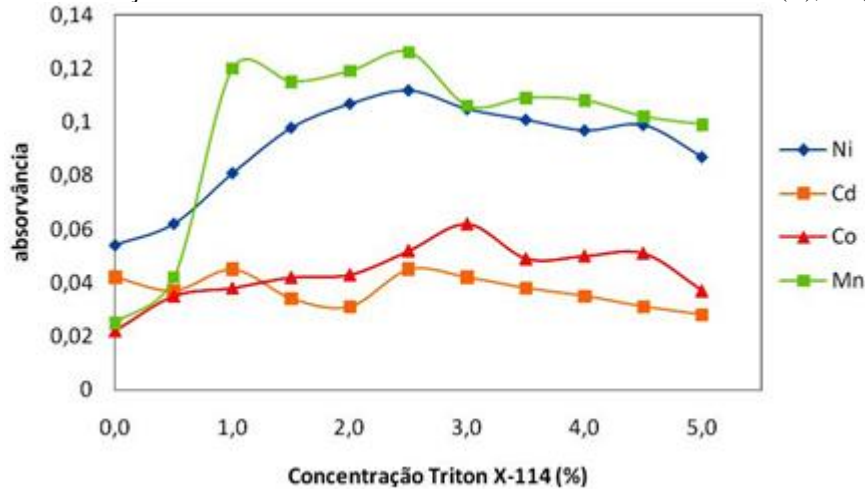
A partir dos dados na Figura 12 o melhor sinal analítico para Cd se deu ao adicionar 200µL do reagente Br-TAC 0,04% (m/v) e para Ni, Co e Mn os melhores sinais se deram quando se adicionou 50 µL do reagente Br-TAC 0,04% (m/v).

3.4.3 Estudo da Concentração do Surfactante Triton X-114

A eficiência de extração do analito depende da razão entre o volume da fase rica e da fase pobre em surfactante. Por isso, neste trabalho foi feito um estudo da concentração final de Triton

X-114, na faixa de 0,0 a 5,0 % (v/v) para todos os metais. Foram obtidos os resultados mostrados na Figura 12.

Figura 12. Efeito da concentração do surfactante Triton X-114 sobre o sinal analítico de Cd(II), Co(II), Mn(II) e Ni(II).

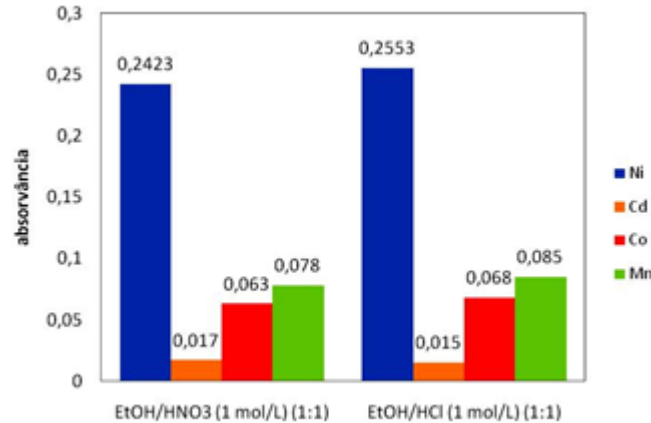


Para as concentrações de Triton X-114 abaixo de 1,0 % (v/v) para ambos os sistemas, a eficiência da pré-concentração de todos os metais estudados foi menor, porque a quantidade de surfactante foi insuficiente para extrair quantitativamente o complexo formado. Na faixa de concentrações 1,0% (v/v) - 2,0% (v/v) para os metais em estudo houve uma variação de sinais analíticos (altos e baixos), provavelmente porque aumentando a quantidade de surfactante aumenta o volume da fase rica, fazendo com que os metais complexados estejam distribuídos em um volume maior. Dessa forma, a concentração ótima de Triton X-114 foi de 2,5 % (v/v) para Ni, Cd e Mn, e 3,0 % (v/v) para Co.

3.5 ESTUDO DO TIPO DE ELUENTE

A escolha do eluente adequado é um fator essencial para a determinação do sinal analítico do metal, pois após a etapa de pré-concentração, esse solvente vai dissolver a fase micelar. Além disso, este será o meio para as medidas de absorvância, e diferentes solventes poderão apresentar comportamentos variados na chama, influenciando o sinal analítico [61]. Neste trabalho, foi investigado a eficiência de remoção da fase micelar do fundo do tubo de ensaio utilizando os solventes mostrados na Figura 13 com seus respectivos sinal de absorvância para os metais em estudo.

Figura 13. Efeito do tipo de eluente sobre o sinal analítico de Ni(II), Cd(II), Co(II) e Mn(II).



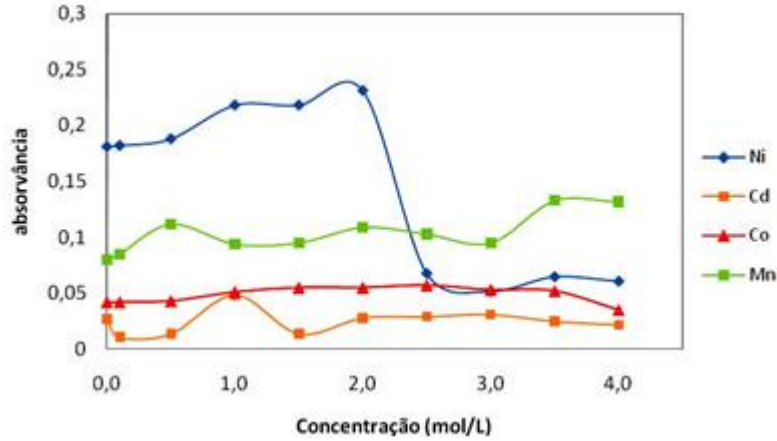
Todos os dois ácidos promoveram a remoção do Ni(II), Cd(II), Co(II) e Mn(II) das micelas, provavelmente, porque provocam o abaixamento do pH no tubo de ensaio, desfavorecendo a formação do complexo, e deixando os íons livres. No entanto, o ácido clorídrico promoveu resultados mais precisos, sendo utilizado nos experimentos posteriores. Também foram feitos estudos utilizando etanol como solvente não sendo viável por causar um sinal analítico considerável, provavelmente por não causar um eficaz abaixamento do pH, e conseqüentemente não havendo uma eficiente remoção da fase micelar.

3.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ELUENTE

Assim como a escolha do tipo de solvente é importante, conhecer a concentração do solvente ideal de trabalho, também é um fator crítico, para remoção do analíto do tubo de ensaio e obtenção de melhores sinais analíticos.

A Figura 14, relativa às diferentes concentrações de ácido clorídrico utilizadas na eluição permitem observar que, o sinal é máximo na concentração de HCl 1,0 mol L⁻¹ para o Cd, 2,0 mol L⁻¹ para o Ni, 2,5 mol L⁻¹ para o Co e 3,5 mol L⁻¹ para o Mn. Abaixo desses valores, há um decréscimo no sinal de absorvância, pois a concentração de ácido não é suficiente para baixar totalmente o pH do meio, e, então, uma quantidade menor do analíto no tubo é removido. Acima dessas concentrações ocorre uma diminuição na absorvância, provavelmente, devido a uma pequena perda do componente no momento da pré-concentração por acidez residual no tubo, entre as etapas de eluição e pré-concentração.

Figura 14. Efeito da concentração do HCl para eluição do Ni(II), Cd(II), Co(II) e Mn(II)

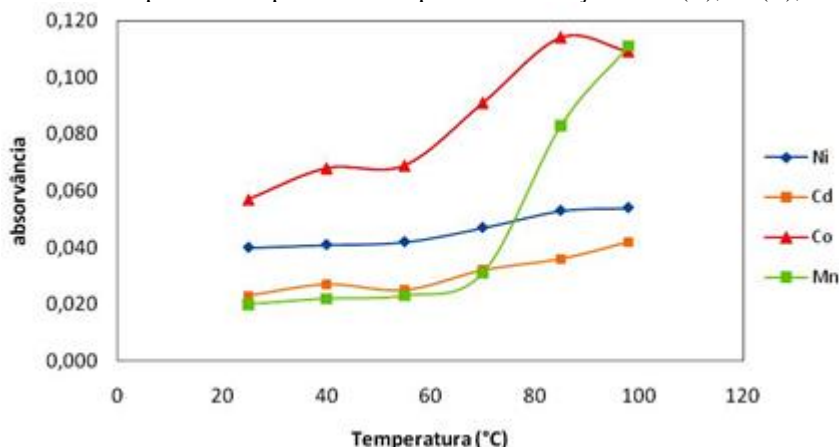


3.7 ESTUDO DA TEMPERATURA DE PONTO NUVEM

A temperatura é o principal fator que afeta a separação de fases. A formação do ponto nuvem usando surfactantes não iônicos, como o Triton X-114, geralmente. Por isso, fez-se um estudo para selecionar a temperatura do ponto nuvem que promova uma extração eficiente do quelato metálico para os dois sistemas em linha.

A faixa de temperatura estudada foi de 25°C a 98°C para todos os metais estudados, obtendo maiores sinais analíticos na faixa de 75°C a 98°C, sendo escolhida para os próximos experimentos a temperatura de 98°C para Ni, Cd e Mn, e para o Co 85°C. Os resultados estão representados na Figura 15.

Figura 15. Estudo da temperatura de ponto nuvem para determinação de Ni(II), Cd(II), Co(II) e Mn(II)

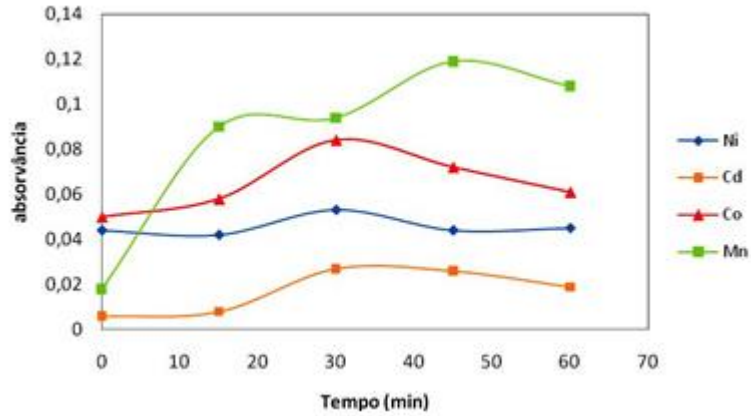


3.8 ESTUDO DO TEMPO DE INCUBAÇÃO

Neste estudo foi avaliado o tempo necessário para que a extração fosse efetiva na temperatura otimizada, para todos os metais em estudo. A faixa de tempo de aquecimento foi de 0

a 60 minutos. Como mostra a Figura 16 obteve-se melhores sinais analíticos para o Ni, Cd e Co no tempo de 30 minutos e para o Mn no tempo de 45 minutos.

Figura 16. Estudo do tempo de aquecimento para extração de Ni(II), Cd(II), Co(II) e Mn(II).



3.9 RESUMO DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS PARA OS METAIS Ni, Cd, CO E Mn POR EXTRAÇÃO NO PONTO NUVEM

Tabela 05. Resumo das condições otimizadas para os metais, Cd, Co, Mn e Ni.

Fatores	Ni	Cd	Co	Mn
Concentração	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
Volume da amostra	7,0 mL	7,0 mL	7,0 mL	7,0 mL
pH da amostra	7,5	8,0	7,5	8,5
Solução tampão	Borato de sódio	Borato de sódio	Borato de sódio	Borato de sódio
Concentração do reagente Br-TAC	0,04%	0,16%	0,04%	0,04%
Quantidade do reagente Br-TAC	50 μL	50 μL	50 μL	50 μL
Concentração do surfactante Triton X-114	2,5 % v/v	2,5 % v/v	3,0 % v/v	2,5 % v/v
Quantidade do surfactante Triton X-114	300 μL	850 μL	300 μL	300 μL
Tipo de eluente	HCl	HNO ₃	HCl	HCl
Concentração do eluente	2,0 mol L ⁻¹	1,0 mol L ⁻¹	2,5 mol L ⁻¹	3,5 mol L ⁻¹
Temperatura de aquecimento	98 °C	98 °C	85 °C	98 °C
Tempo de incubação	30 min	30 min	30 min	45 min

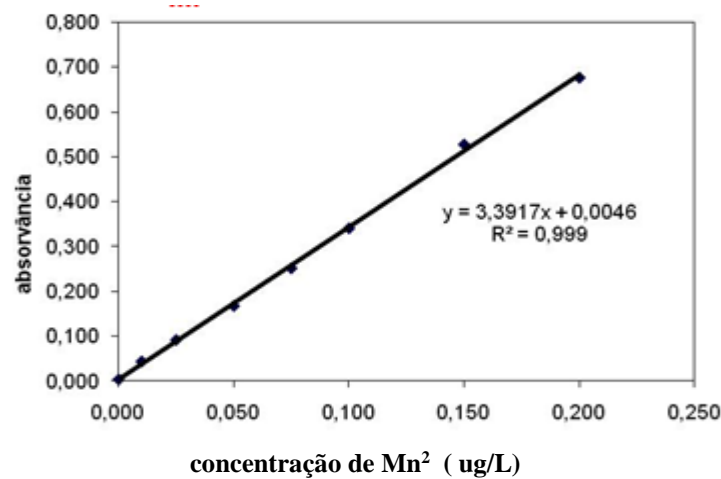
3.10 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

3.10.1 Linearidade

Neste trabalho, para os metais estudados, foram realizadas duas curvas analíticas, uma com pré-concentração e uma outra sem pré-concentração, fazendo leituras diretas no equipamento. Os resultados estão representados nas Figuras 18, 30, 31, 32, 33, 34, 35 e 36.

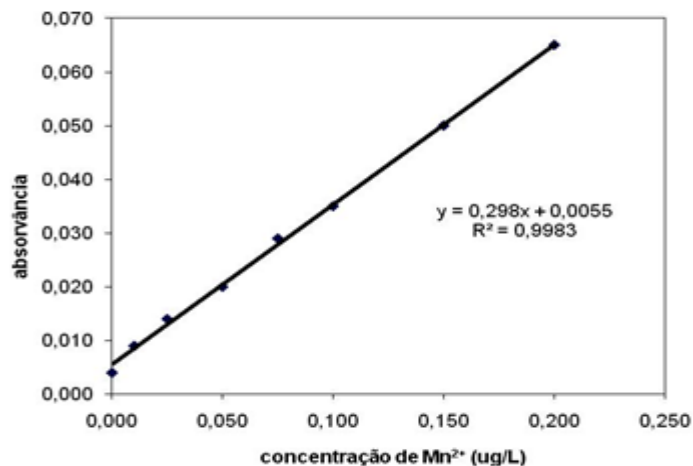
Para o Mn^{2+} o método de pré-concentração com o reagente Br-TAC por extração no ponto nuvem a seguinte equação foi obtida: $Abs = 3,3917 * Conc. \text{ de } Mn^{2+}(\mu g L^{-1}) + 0,0046$, $R = 0,999$ para um volume de amostra de 7,0 mL, com soluções padrões de manganês nas concentrações entre 0,01 e 2,0 $\mu g L^{-1}$.

Figura 17. Curva de calibração do Mn^{2+} com volume da amostra de 7,0 mL. $Abs = 3,3917 * Conc. \text{ de } Mn^{2+}(\mu g L^{-1}) + 0,0074$, $R = 0,999$



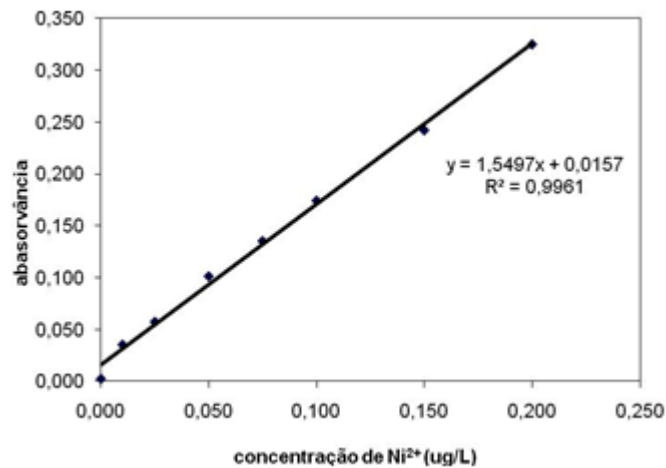
A equação obtida da curva sem pré-concentração foi: $Abs = 0,298 * Conc. \text{ de } Mn^{2+}(\mu g L^{-1}) - 0,0055$, $R = 0,9983$, para soluções padrões de manganês com concentrações entre 0,01 e 2,0 $\mu g L^{-1}$

Figura 18. Curva de calibração do Mn^{2+} sem pré-concentração com volume da amostra de 7,0 mL. $Abs = 0,298 * Conc. \text{ de } Mn^{2+}(\mu g L^{-1}) + 0,0055$, $R = 0,9983$



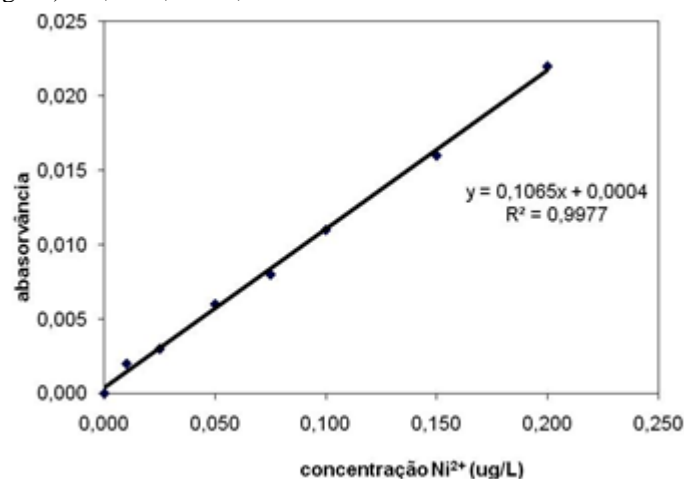
Para o Ni^{2+} o método de pré-concentração com o reagente Br-TAC por extração no ponto nuvem a seguinte equação foi obtida: $\text{Abs} = 1,5497 \cdot \text{Conc. de Ni}^{2+}(\text{ug L}^{-1}) + 0,0157$, $R = 0,9961$ para um volume de amostra de 7,0 mL, com soluções padrões de níquel nas concentrações entre 0,01 e 2,0 ug L^{-1}

Figura 19. Curva de calibração do Ni^{2+} com volume da amostra de 7,0 mL. $\text{Abs} = 1,5497 \cdot \text{Conc. de Ni}^{2+}(\text{ug L}^{-1}) + 0,0157$, $R = 0,9961$



A equação obtida da curva sem pré-concentração foi: $\text{Abs} = 0,1065 \cdot \text{Conc. de Ni}^{2+}(\text{ug L}^{-1}) + 0,0004$, $R = 0,9977$, para soluções padrões de níquel com concentrações entre 0,01 e 2,0 ug L^{-1} .

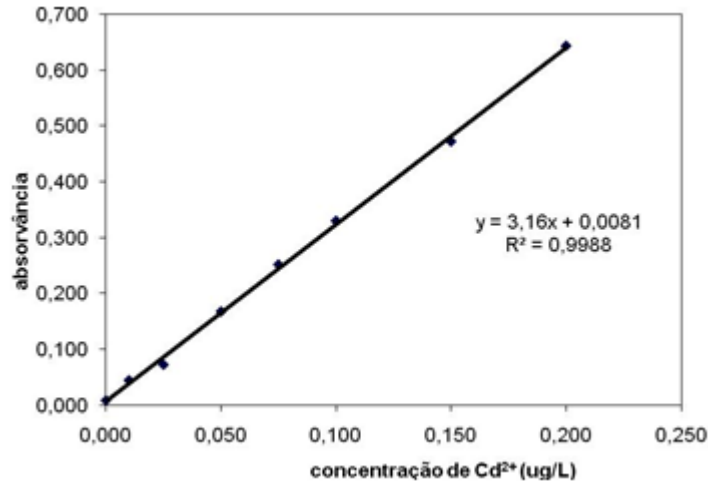
Figura 20. Curva de calibração do Ni^{2+} sem pré-concentração com volume da amostra de 7,0 mL. $\text{Abs} = 0,1065 \cdot \text{Conc. de Ni}^{2+}(\text{ug L}^{-1}) + 0,0004$, $R = 0,9977$



Para o Cd^{2+} o método de pré-concentração com o reagente Br-TAC por extração no ponto nuvem a seguinte equação foi obtida: $\text{Abs} = 3,16 \cdot \text{Conc. de Cd}^{2+}(\text{ug L}^{-1}) + 0,0081$, $R = 0,9988$ para

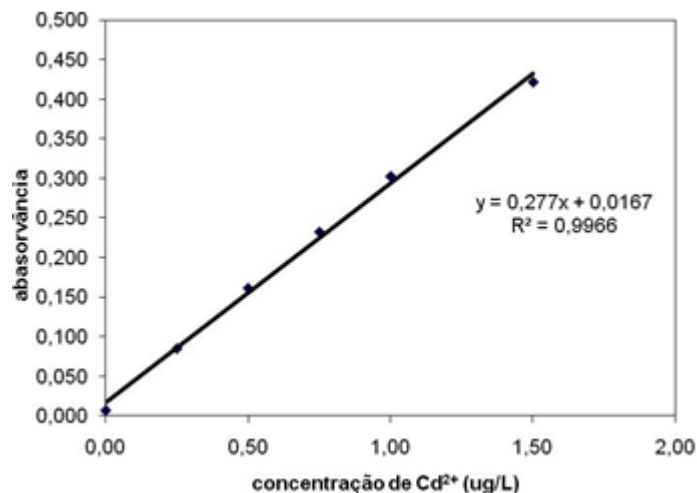
um volume de amostra de 7,0 mL, com soluções padrões de cádmio nas concentrações entre 0,01 e 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 21. Curva de calibração do Cd^{2+} com volume da amostra de 7,0 mL. $\text{Abs} = 3,16 * \text{Conc. de } \text{Cd}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0081$, $R = 0,9988$



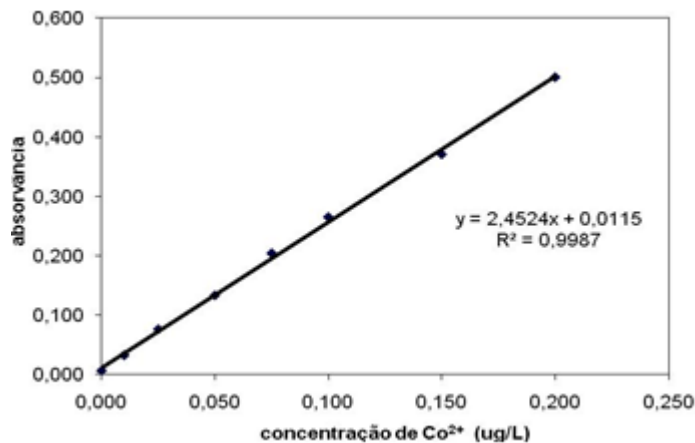
A equação obtida da curva sem pré-concentração foi: $\text{Abs} = 0,277 * \text{Conc. de } \text{Cd}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0167$, $R = 0,9966$, para soluções padrões de cádmio com concentrações entre 0,0 e 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$

Figura 22. Curva de calibração do Cd^{2+} sem pré-concentração com volume da amostra de 7,0 mL. $\text{Abs} = 0,277 * \text{Conc. de } \text{Cd}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0167$, $R = 0,9966$



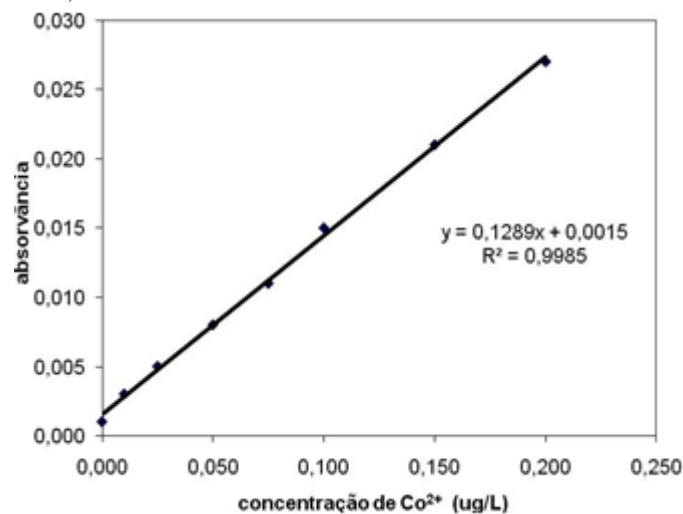
Para o Co^{2+} o método de pré-concentração com o reagente Br-TAC por extração no ponto nuvem a seguinte equação foi obtida: $\text{Abs} = 2,4524 * \text{Conc. de } \text{Co}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0115$, $R = 0,9987$ para um volume de amostra de 7,0 mL, com soluções padrões de cádmio nas concentrações entre 0,01 e 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 23. Curva de calibração do Co^{2+} com volume da amostra de 7,0 mL. $\text{Abs} = 2,4524 \cdot \text{Conc. de } \text{Co}^{2+} (\text{ug L}^{-1}) + 0,0115$, $R = 0,9987$



A equação obtida da curva sem pré-concentração foi: $\text{Abs} = 0,1289 \cdot \text{Conc. de } \text{Cd}^{2+} (\text{ug L}^{-1}) + 0,0015$, $R = 0,9985$, para soluções padrões de cobalto com concentrações entre 0,0 e 1,5 ug L^{-1} .

Figura 24. Curva de calibração do Co^{2+} sem pré-concentração com volume da amostra de 7,0 mL. $\text{Abs} = 0,1289 \cdot \text{Conc. de } \text{Co}^{2+} (\text{ug L}^{-1}) + 0,0015$, $R = 0,9985$



3.11 LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Em métodos para determinação de elementos em quantidades traços, um dos fatores mais críticos é o valor do limite de detecção (LD). Este requisito é essencial para a estimativa da concentração mínima confiável de analito que se pode determinar.[62] Neste trabalho, os limites de detecção foram 0,0138, 0,0037, 0,00292 e 0,00247 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os metais Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} respectivamente, calculados de acordo com a Equação 01, considerando um desvio padrão do branco analítico (S_{Bf}) de 0,007162, 0,003058, 0,00308 e 0,0028 e coeficiente angular da curva (b) 1,5497, 2,4524, 3,16 e 3,3917 para os metais Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} respectivamente.

$$LD = \frac{3S_{Br}}{b} \quad \text{Equação (01)}$$

O limite de quantificação representa a menor concentração do analito em questão que pode ser medida, com uma determinada certeza estatística, utilizando um determinado procedimento experimental. Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, alterando apenas a relação do desvio padrão do branco que agora será de 10 vezes como expressa pela Equação 02.

Os limites de quantificação deste trabalho foram 0,04621, 0,02920, 0,009677 e 0,008255 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os metais Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} respectivamente, considerando os mesmos valores de S_{Br} e b usados para calcular o LD.

$$LQ = \frac{10S_{Br}}{b} \quad \text{Equação (02)}$$

3.12 PRECISÃO

A precisão é expressa, matematicamente, em termos de desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação), o qual é calculado pela razão entre o desvio padrão de várias medidas em uma determinada concentração (S_c) e a média das medidas dessa concentração (X_c), resultado expresso geralmente em percentagem, pode ser calculada seguindo a Equação 03.

$$RSD\% = \left(\frac{S_c}{X_c} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (03)}$$

A precisão pode ser expressa como repetibilidade ou reprodutibilidade. A repetibilidade indica a concordância dos resultados individuais obtidos pelo mesmo método sob as mesmas condições (operador, equipamento, laboratório, etc) em um curto período de tempo. Analogamente a reprodutibilidade indica a concordância de resultados individuais obtidos em diferentes condições.[63]

Neste trabalho, a precisão foi expressa como a repetibilidade dos resultados obtidos de 10 determinações realizadas em solução de concentração $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} obtendo um desvio padrão relativo de 1,87, 0,98, 2,39 e 1,79% para os metais Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} respectivamente.

3.13 EFEITO DE OUTROS ÍONS

A seletividade de um determinado método analítico se refere às condições no qual este é livre de interferências de outras espécies químicas contidas na matriz [61].

Para verificar este efeito, soluções apropriadas dos metais cobalto, manganês, cádmio e níquel com adição do respectivo interferente foram preparadas, em seguida foi aplicado o procedimento de extração.

Foi considerado efeito significativo quando o sinal na presença da espécie variou mais do que 5% no valor da absorvância, obtida para solução de Mn(II), Cd(II), Co(II) e Ni(II) sem o interferente.

Dessa forma, este estudo vai avaliar a capacidade do método proposto em determinar a concentração dos metais em estudo sem que concomitantes presentes na amostra possam interferir na medida. Os íons interferentes e suas quantidades máximas estudadas estão representados na Tabela 06.

Tabela 06. Estudo do efeito de outros íons.

Quantidade máxima tolerável na solução de Íon

<i>adicionado</i>	<i>Mn²⁺</i>	<i>Cd²⁺</i>	<i>Co²⁺</i>	<i>Ni²⁺</i>
<i>Al³⁺</i>	1,0 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹	20,0 mg L ⁻¹	50,0 mg L ⁻¹
<i>Ca²⁺</i>	10,0 mg L ⁻¹	2,5 g L ⁻¹	2,5 mg L ⁻¹	10,0 mg L ⁻¹
<i>Mn²⁺</i>	-----	1,0 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹	1,0 g L ⁻¹
<i>Co²⁺</i>	1,0 mg L ⁻¹	50,0 mg L ⁻¹	-----	30,0 mg L ⁻¹
<i>Cd²⁺</i>	1,0 mg L ⁻¹	-----	50,0 mg L ⁻¹	70,0 mg L ⁻¹
<i>Ni²⁺</i>	1,0 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	-----
<i>Cr⁶⁺</i>	0,5 mg L ⁻¹	0,2 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
<i>Cu²⁺</i>	0,5 mg L ⁻¹	5,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹
<i>K⁺</i>	5,0 mg L ⁻¹	2,5 g L ⁻¹	2,5 g L ⁻¹	50,0 mg L ⁻¹
<i>Mg²⁺</i>	1,0 mg L ⁻¹	5,0 g L ⁻¹	5,0 mg L ⁻¹	30,0 g L ⁻¹
<i>Na⁺</i>	10,0 g L ⁻¹	50,0 g L ⁻¹	50,0 g L ⁻¹	60,0 g L ⁻¹
<i>Zn²⁺</i>	1,0 g L ⁻¹	500,0 mg L ⁻¹	500,0 mg L ⁻¹	300,0 mg L ⁻¹
<i>Pb²⁺</i>	0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹
<i>Fe³⁺</i>	40,0 mg L ⁻¹	30 mg L ⁻¹	20,0 mg L ⁻¹	80,0 mg L ⁻¹
<i>Ct¹⁻</i>	10,0 g L ⁻¹	75,0 g L ⁻¹	75,0 g L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹
<i>NO₃¹⁻</i>	10,0 g L ⁻¹	20,0 mg L ⁻¹	20,0 mg L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹
<i>Br¹⁻</i>	10,0 g L ⁻¹	10,0 mg L ⁻¹	20,0 mg L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹
<i>SO₄²⁻</i>	5,0 g L ⁻¹	2,5 g L ⁻¹	2,5 g L ⁻¹	50,0 mg L ⁻¹

3.14 EXATIDÃO

A exatidão de um método pode ser definida como a diferença entre o valor detectado de um analito (valor determinado experimentalmente pelo método) e o valor mais provável de ser o verdadeiro.

Para a avaliação da exatidão pode-se determinar as espécies de interesse em um material de referência certificado, aplicação de um método com exatidão conhecida, aplicação de um método independente, análise de amostra de composição conhecida ou por meio do método de adição e recuperação de analito na matriz.[60][61]

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de Mn(II), Cd(II) e Ni(II) em materiais de referência certificado. Os resultados estão mostrados na Tabela 07.

Tabela 07. Determinação de Ni²⁺, Cd²⁺ e Mn²⁺ em material de referência certificado, *Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM), BCR-713, EUROPEAN COMMISSION.

Metal	Certificada	Encontrada
Cd	5,1 ± 0,6	5,04 ± 0,1
Mn	43,4 ± 3,0	42,9 ± 1,5
Ni	30 ± 5	28,5 ± 3,7

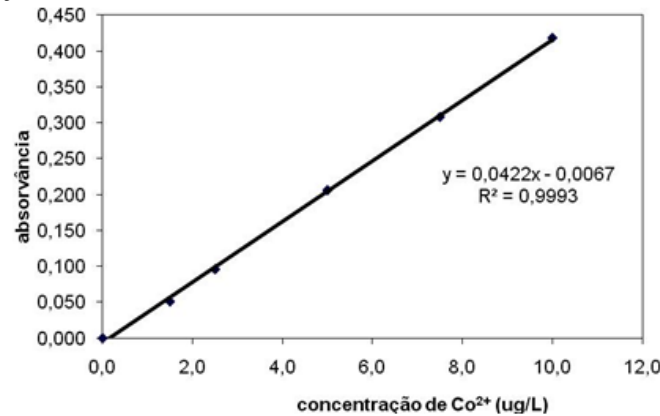
No caso do cobalto foi feita uma comparação de sinais analíticos entre um padrão de 1,0 µg.L⁻¹ no ET AAS e no FAAS, aplicando o método desenvolvido nesse trabalho, na ausência de valores certificados para este metal na amostra utilizada. O resultado obtido é mostrado na Tabela 08.

Tabela 08. Determinação de amostra 1,0 µg.L⁻¹ Co²⁺ no ET AAS e no FAAS

Amostras (µg.L ⁻¹)		
Metal	ETAAS	FAAS
Co	0,931 ± 0,06	0,865 ± 0,07

A Figura 25 mostra a curva de calibração do Co²⁺ obtida pela determinação no ET AAS. A equação obtida da curva foi: Abs = 0,0422*Conc. de Co²⁺(ug L⁻¹) + 0,0067, R = 0,9993, para soluções padrões de cádmio com concentrações entre 0,0 e 10,0 ug L⁻¹.

Figura 25. Curva de calibração do Co^{2+} pela determinação, $\text{Abs} = 0,0422 \cdot \text{Conc. de } \text{Co}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0067$, $R = 0,9993$



3.15 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) OU FATOR DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO (FC)

O fator de pré-concentração (FC) ou fator de enriquecimento (FE) é um parâmetro significativo em sistemas envolvendo extração líquido-líquido (ELL) para comparar a capacidade das espécies estudadas. FC é definido como a razão do volume da solução da amostra (antes da etapa de separação) e o volume da fase orgânica resultante após a extração. Se a transferência de massa do analito para a fase orgânica for eficiente, o FC é uma maneira conveniente de representar o processo de pré-concentração, e passa a ser denominado como fator de pré-concentração teórico (FC_T). No entanto, quando a recuperação do analito na fase orgânica não for total, mas reproduzível, a transferência de massa é representada pelo fator de pré-concentração experimental, FC_{Exp} . Sendo assim, FC_{Exp} é calculado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas analíticas com e sem pré-concentração, conforme a Equação 04.[52]

$$\text{FC}_{\text{Exp}} = \frac{\text{Coeficiente angular da curva analítica com pré-concentração}}{\text{Coeficiente angular da curva analítica sem pré-concentração}}$$

Equação (04)

Os procedimentos de pré-concentração em questão apresentaram FC de; 19,2; 11,5, 11,4 e 14,6 para os metais Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} respectivamente, considerando que todas as amostras analisadas foram num volume de 7mL.

3.16 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

3.16.1 Relação das amostras analisadas

As amostras analisadas foram coletadas em estabelecimentos comerciais de grande e pequeno porte, localizados na cidade de Jequié-BA. A relação das amostras são listadas na Tabela 09.

Tabela 09. Relação das amostras de alimentos analisadas

AMOSTRA DE ÁGUA	TIPO / LOCAL
1	Poço / Itabuna - Bahia
2	Potável / Jequié - Bahia
3	Potável / Itabuna - Bahia
4	Água do mar / Praia do Norte, Ilhéus - Bahia
5	Água do mar / Praia do Sul, Ilhéus - Bahia
6	Rio cachoeira / 10 km antes de Itabuna - Bahia
7	Rio cachoeira / Itabuna - Bahia
8	Rio cachoeira / 6 km após Itabuna - Bahia

3.17 TEORES DE NÍQUEL, CÁDMIO, MANGANÊS E COBALTO NAS AMOSTRAS ANALISADAS

As concentrações de níquel, cádmio, manganês e cobalto, encontradas nas amostras analisadas, estão listadas nas Tabelas 10 e 11.

Material	Quantidade ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
	Cádmio			Níquel		
	Adicionada	Encontrada	R (%)	Adicionada	Encontrada	R (%)
1	0	$0,0601 \pm 0,0005$	---	0	$0,2 \pm 0,04$	---
	10	$11,106 \pm 0,2$	111	10	$10,5 \pm 0,3$	102

2	0	$0,408 \pm 0,006$	---	0	$0,12 \pm 0,03$	---
	10	$8,918 \pm 0,5$	86	10	$10,2 \pm 0,2$	101
3	0	$0,439 \pm 0,01$	---	0	$0,15 \pm 0,01$	---
	10	$9,759 \pm 0,2$	98	10	$11,6 \pm 0,3$	110
4	0	$0,471 \pm 0,02$	---	0	$0,34 \pm 0,03$	---
	10	$8,971 \pm 0,1$	89	10	$9,65 \pm 0,3$	96
5	0	$0,566 \pm 0,03$	---	0	$0,29 \pm 0,02$	---
	10	$9,976 \pm 0,3$	100	10	$11,9 \pm 0,1$	110
6	0	$0,534 \pm 0,02$	---	0	$0,48 \pm 0,06$	---
	10	$9,744 \pm 0,1$	97,5	10	$8,9 \pm 0,1$	89
7	0	$0,503 \pm 0,03$	---	0	$0,51 \pm 0,04$	---
	10	$9,905 \pm 0,3$	100	10	$9,97 \pm 0,1$	99
8	0	$0,693 \pm 0,06$	---	0	$0,53 \pm 0,05$	---
	10	$8,895 \pm 0,1$	89	10	$12,19 \pm 0,1$	111

Tabela 11. Determinação de manganês e cobalto em amostras reais de água

Material	Quantidade ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
	Manganês			Cobalto		
	Adicionada	Encontrada	R (%)	Adicionada	Encontrada	R (%)
1	0	$0,98 \pm 0,05$	---	0	$0,02 \pm 0,01$	---
	10	$12,1 \pm 0,2$	119	10	$10,5 \pm 0,2$	104
2	0	$0,87 \pm 0,02$	---	0	$0,04 \pm 0,01$	---
	10	$11,3 \pm 0,5$	110	10	$11,4 \pm 0,1$	110

3	0	$0,74 \pm 0,02$	---	0	$0,03 \pm 0,02$	---
	10	$10,3 \pm 0,1$	100	10	$11,6 \pm 0,6$	115
4	0	$0,923 \pm 0,04$	---	0	$0,306 \pm 0,04$	---
	10	$11,7 \pm 0,1$	115	10	$8,6 \pm 0,3$	86
5	0	$0,896 \pm 0,06$	---	0	$0,183 \pm 0,06$	---
	10	$10,9 \pm 0,2$	110	10	$8,45 \pm 0,1$	85
6	0	$2,134 \pm 0,04$	---	0	$0,1 \pm 0,2$	---
	10	$9,98 \pm 0,3$	100	10	$11,1 \pm 0,1$	110
7	0	$2,606 \pm 0,05$	---	0	$0,2 \pm 0,1$	---
	10	$10,2 \pm 0,3$	100	10	$10,29 \pm 0,1$	100
8	0	$2,341 \pm 0,04$	---	0	$0,1 \pm 0,1$	---
	10	$11,5 \pm 0,1$	110	10	$10,9 \pm 0,2$	108

As concentrações de níquel, cádmio, cobalto e manganês nas amostras de água analisadas encontram-se num nível satisfatório, abaixo do teor máximo de cada um dos metais em estudo, tendo como referencia a resolução CONAMA n° 20/86, conforme Tabela 12.

Tabela 12. Teores máximos de Cd, Co, Mn e Ni - Resolução Conama n° 20/86

Metal	Teor Máximo
Cádmio	0,001 mg/L
Cobalto	0,2 mg/L
Manganês	0,1 mg/L
Níquel	0,025 mg/L

Fonte: Adaptada de: Resolução Conama n° 20/86.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A síntese do reagente mostrou-se viável, de fácil execução e proporciona bom rendimento, de cerca de 40%. O Br-TAC forma complexos com os metais manganês, cobalto, cádmio e níquel, permitindo sua pré-concentração, através da técnica de ponto nuvem, e quantificação utilizando espectrometria de absorção atômica com chama. Este reagente apresenta boa seletividade, reduzindo o uso de mascarantes, tornando o procedimento economicamente viável.

A determinação dos referidos metais foi realizada pela introdução direta da fase rica no nebulizador do espectrômetro de absorção atômica em chama. Os parâmetros analíticos para o método mostraram precisão, sensibilidade e seletividade adequadas para determinação de cádmio, cobalto, manganês e níquel.

As concentrações de cádmio, cobalto, manganês e níquel nas amostras de água analisadas encontram-se num nível satisfatório, abaixo do teor máximo de cada um dos metais em estudo, tendo como referência a resolução CONAMA n° 20/86.

Como sugestão para futuros trabalhos pode-se realizar a determinação das constantes de desprotonação do reagente sintetizado. Também pode ser realizada a quantificação de outros metais em diversas amostras, desde que estes sejam complexados pelo novo reagente. Outra sugestão é a realização de um trabalho, no qual sejam estudados metais em suas diversas formas químicas (especiação), visando confirmar a forma na qual a espécie encontra-se presente numa determinada matriz, pois dessa maneira o estudo da sua toxicidade ficará completo. Vale a pena salientar, que para o estudo da especiação, existe a necessidade do reagente ser seletivo para uma determinada forma química da espécie a ser detectada e quantificada.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, sempre presente, mesmo quando eu não merecia, pelo direcionamento em minha vida.

Ao Professor DSc.. Valfredo Azevedo Lemos pela orientação, paciência, confiança e ensinamentos de expressiva significância.

À minha família, em especial minha mãe, Marluce Alves Silva, pelo incentivo, apoio e força nesta caminhada.

À minha querida companheira Vanessa Carla Lopes de Jesus, pelas alegrias, companheirismo, paciência e força nos momentos de tristeza e fraqueza.

À Professora DSc. Alexilda Oliveira de Souza, pelo apoio, força e contribuição nos momentos de dúvida.

Brazilian Journal of Development

Ao jovem promissor mestrando em química Mardson Vascelos, pela valiosa contribuição, que sem sua presença não iniciaria, nem daria rumo ao meu trabalho.

Aos amigos Daniel R. Vieira e Fernanda Costa, que me acolheram com muito carinho, respeito, compreensão e que apesar de nossa pouca convivência os considero como de minha família.

Aos professores do curso de Licenciatura em química da UESC e do Programa de Pós – Graduação em Química da UESB, Campus de Jequié pela oportunidade e contribuição para a minha formação acadêmica.

Aos companheiros do Laboratório de Química Analítica da UESB campus de Jequié, pela amizade e por ter compartilhado as dúvidas e anseios.

Ao secretário do colegiado do Mestrado de Química, Natalino Perovano Filho, pela amizade, competência e disposição em ajudar.

Aos amigos e colegas dos Colégios Estadual de Itabuna, Sistema Moderno de Educação Colégio e Curso, e Escola Carrossel pela compreensão e apoio.

A todos aqueles que contribuíram para a conquista deste sonho, mas que não foram citados.

REFERÊNCIAS

- [1] TSUTIYA, M. T. Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.
- [2] SANTOS, M. S. Uso do reagente 2-(2'-benzotiazolilazo)-5-(n,n-dietil)aminofenol na determinação de cobre e níquel em alimentos usando extração no ponto nuvem. 2007. 73f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié – BA.
- [3] BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C., Extração em ponto nuvem: princípios e aplicações em química analítica, 1 ed., Editora UESB, Vitória da Conquista – BA, 2006.
- [4] PALEOLOGOS, E. K.; STALIKAS, C. D.; TZOUWARA-KARAYANNI, S. M.; KARAYANNIS, M. I. Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis-spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 436(1) (2001) 49.
- [5] SANZ-MEDEL, A.; DE LA CAMPA, M. R. F.; GONZALEZ, E. B.; FERNANDEZ-SANCHEZ, M. L.. Organised surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta B* 54(2) (1999) 251-287.
- [6] MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Behavior of metals in soils. *Ground Water Issue*. Washington: USEPA, United States Environmental Protection Agency, 25 p. 1992.
- [7] DUFFUS, J. H. "Heavy metals" - A meaningless term? *Pure e Applied Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.
- [8] ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. Glasgow: Blackie: Academy & Professional, 368p. 1995.
- [9] SOARES, R. M. Coeficientes de Distribuição de Metais Pesados em Solos de São Paulo. Piracicaba, SP: ESALQ, 2004. Dissertação de Doutorado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"-Universidade de São Paulo. 2004.
- [10] GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos de ciência do solo*, v. 4, p. 345-390, 2005.
- [11] VIEIRA, D. R. Uso de sistemas de trapeamento visando o aumento de sensibilidade de técnicas analíticas empregadas na determinação de metais. 2009. 66f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié – BA.
- [12] GOLDHABER, S. B. Trace element risk assessment: essentiality vs toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 38, p. 232-242, 2003.

[13] MENA, I. Manganese. In: WALDRON, H. A. Metals in the environment. Ed. London: Academic Press, p. 199-220. 1980.

[14] ERIKSON, K. M.; THOMPSON, K.; ASCHNER, J.; ASCHNER, M. Manganese neurotoxicity: A focus on the neonate. *Pharmacology & Therapeutics*, v. 113, p. 369–377, 2007.

[15] World Health Organization (WHO). Manganese. Geneva, 1981 (Environmental Health Criteria, N° 17).

[16] ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, M. S. Análise química de solo para metais pesados. *Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa-MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 2, p. 645-692, 2002.

[17] FAGERIA, V. D. Nutrient interactions in crop plants. *Journal of plant nutrition*, v. 24, p.1269-1290, 2001.

[18] BRASIL. ANVISA - Portaria n ° 33, de 13 de janeiro de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acessado em 04.11.2009.

[19] FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; OSUNA-LÓPEZ, J. I.; PÁEZ-OSUNA, F.

Gonadal maturation and trace metals in the mangrove oyster *Crassostrea corteziensis*: seasonal variation. *Sci. Total Environ. Amsterdam*, v. 231, p. 115–123, 1999.

[20] ToxicologiaeAnálisesToxicológicasI.Disponívelem:
<http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/manganes>. Acessado em 05.11.2009

[21] ASCHNER, M.; ASCHNER, J. L. Manganese neurotoxicity: cellular effects and blood–brain barrier transport. *Neuroscience and Biobehavioral Review*. v. 15, p. 333– 340, 1991.

[22] LEUNG, F. Y. Trace elements in parenteral micronutrition. *Clinical Biochemistry*, v. 28, n° 6, p. 561-566, 1995.

[23] TAKEDA, A. Manganese action in brain function. *Brain Research Reviews*, v. 41, p. 79-87, 2003.

[24] SILVA, S. C. Bem mineral. *Balanço Mineral Brasileiro 2001*. Disponível em: <www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf>. Acesso em 05.08.2009.

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

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

[27] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3 ed.; v.5. John Wiley & Sons; New York; 1979.

- [28] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5 ed.; VCH Verlags gesellschaft mbH; D6940; Weinheim – 1986.
- [29] BAES, C. F. Jr.; MESMER, R. E. The hydrolysis of cations. John Wiley & Sons; New York; 1976.
- [30] TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice; 2nd ed.; CRC Pres, Inc.; Boca Raton, Florida – 1984; v,1; cap.2.
- [31] UNDERWOOD, E. J. Trace elements in humam and animal nutrition. 4th ed.; Academic Press; Inc.; New York – 1977.
- [32] ANDERSON, R. G.; NIKCKLESS, G. Heterocyclic Azo Dyestuffs in Analitical Chemistry, School of Chemistry, The University of Bristol, 1966.
- [33] HOVIND, H. R.; Thiazolylazo dyes and their applications in analytical chemistry, *Analyst*, v. 100, p. 769-796, 1975.
- [34] LEMOS, V. A.; SANTOS, E. S.; SANTOS, M. S.; YAMAKI, R. T.; Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods, *Microchim Acta*, v. 158, n. 3-4, p. 189-204, 2007.
- [35] VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B.; Modern methods for trace element determination; New York: John Wiley □ Sons, 1993.
- [36] SANTOS, M. S. Uso do reagente 2-(2'-benzotiazolilazo)-5-(n,n-dietil)aminofenol na determinação de cobre e níquel em alimentos usando extração no ponto nuvem. 2007. 73f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié – BA.
- [37] LEMOS, V. A.; SANTOS, J. S.; NUNES, L. S.; Synthesis and application of a new functionalized resin in on-line preconcentration of lead, *Separ Sci Technol*; v.40, p. 1401-1414, 2005.
- [38] SOYLAK, M.; ELÇI, L.; NARIN, I.; DOGAN, M.; Application of solid-phase extraction for the preconcentration an separation of trace amounts of cobalt from urine, *Trae Elem Electroly*, v.19, p. 329-344, 2001.
- [39] WANG, H.; ZHANG, H. S.; CHENG, J. K.; Studies on 2-(2-thiazolylazo)-5-diethylaminophenol as a precolumn derivatizing reagent in the separation of platinum group metals by high performance liquid chromatography, *Talanta*, v. 48, p. 1-7, 1999.
- [40] PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, v.169, p.1-29, 1985.
- [41] MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova*, v. 24, nº 1, p. 87 – 101, 2001.
- [42] SANZ-MEDEL, A.; DE LA CAMPA, M. R. F.; GONZALEZ, E. B.; FERNANDEZ-SANCHEZ, M. L. Organised surfactant assemblies in atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 54, p. 251 – 287, 1999.

[43] QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 4150 – 4168, 1999.

[44] SALAGER, J. L. *Surfactantes em Solución Acuosa – Cuaderno FIRP nº 201A*. Venezuela: Editora: Universidad de Los Andes, p.25, 1993.

[45] CORDERO, B. M.; PAVÓN, J. L. P.; PINTO, C. G.; LAESPADA, M. E. F. Cloud point methodology: a new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis. *Talanta*, v. 40, nº 11, p. 1703 – 1710, 1993.

[46] GU, T.; GALERA-GÓMEZ, P. A. Clouding of Triton X-114: the effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 104, p. 307 – 312, 1995.

[47] SCHOTT, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 192, p. 458 – 162, 1997.

[48] LÓPEZ-GRÍO, S.; GARCIA-ALVAREZ-COQUE, M. C.; HINZE, W. L.; QUINA, F. H.; BERTHOD, A. Effect of a variety of organic additives on retention and efficiency in micellar liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 72, p. 4826 – 4835, 2000.

[49] SHARMA, K. S.; PATIL S. R.; RAKSHIT, A. K. Study of the cloud point of C12En nonionic surfactants: effect of additives. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng.Aspects* , v. 219, p. 67 – 74, 2003.

[50] HORVATH, W. J.; HUIE, C. W. Salting-out surfactant extraction of porphyrins and metalloporphyrin from aqueous non-ionic surfactant solutions. *Talanta*, v.39, p. 487 – 492, 1992.

[51] MARSZALL, L. Cloud point of mixed ionic-nonionic surfactant solutions in the presence of electrolytes. *Langmuir*, v. 4. p 90 – 93, 1988.

[52] STALIKAS, C. D. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in analytical chemistry*, v. 21, nº 5, p. 343– 355, 2002.

[53] SILVA, M. A. M; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 55, p. 803 –813, 2000.

[54] SAFAVI, A.; ABDOLLAHI, H.; NEZHAD, M. R. H.; KAMALI, R. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 60, p. 2897 – 2901, 2004.

[55] GIOKAS, D. L.; EKSPERIANDOVA, L. P.; BLANK, A. B.; KARAYANNIS, M. I.

Comparison and evaluation of cloud point extraction and low-temperature directed crystallization as preconcentration tools for the determination of trace elements in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 224347, p. 1 – 9, 2003.

- [56] VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E., Química Orgânica – Estrutura e Função, quarta edição, Editora Bookman, Porto Alegre – RS.
- [57] MCMURRY, J., Química Orgânica, v. 1, tradução técnica: Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin, Editora Pioneira Thomson Learning, São Paulo – SP.
- [58] MCMURRY, J., Química Orgânica, v. 2, tradução técnica: Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin, Editora Pioneira Thomson Learning, São Paulo – SP.
- [59] SHRINER, R. L.; HERMANN, C. K. F.; MORRIL, T. C.; CURTIN, D. Y.; FUSON, R. C.; The systematic identification of organic compounds, 8 ed., John Wiley Sons Inc., EUA.
- [60] NASCENTES, C. C. Emprego de diferentes estratégias para análises em larga escala: screening, extração ultra-sônica e pré-concentração por ponto nuvem. 2002. 140p. Tese (Doutorado em Ciências), Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- [61] SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A., CROUCH; S. R., Fundamentos de Química Analítica, 8 ed., Editora Bookman, Porto Alegre – RS, 2006.
- [62] AMORIM, F. A. C., Determinação de cádmio e chumbo em sal de consumo humano usando espectrometria de absorção atômica multi-elementar seqüencial. 2004. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.
- [63] WELZ, B.; SPERLING, M.; Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim: Wiley-VCH, ISBN 3-527-28571-7, 943 p, 1999.