

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**

**ESTUDOS ANALÍTICOS DA SEPARAÇÃO E PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO DE COBRE E NÍQUEL DE AMOSTRAS  
AMBIENTAIS USANDO ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA APÓS A ADSORÇÃO  
DO COMPLEXO COM SALICILALDOXIMA EM NAFTALENO  
MICROCRISTALINO**

**Dissertação de Mestrado**

**André Luiz Vilarinho**

**Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan**

**Campinas – junho de 1999**

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	711 Amp
V.	Ex
TOMBO	BC/39 324
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/10/99
N.º CPD	

CM-00136633-3

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

V71e

Vilarinho, André Luiz

Estudos analíticos da separação e pré-concentração de cobre e níquel de amostras ambientais usando espectrometria de absorção atômica em chama após a adsorção do complexo com salicilaldoxima em naftaleno microcristalino / André Luiz Vilarinho. - Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Nivaldo Baccan.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Metais. 2. DMF. 3. Águas naturais. I. Baccan, Nivaldo.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais e meus irmãos,  
pelo carinho e apoio,  
Dedico*

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Nivaldo Baccan pela orientação, dedicação e amizade;

À diretoria do Instituto Química da Unicamp pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida;

Ao Centro de Energia Nuclear Aplicado a Agricultura (CENA) pelas amostras de folhas de café;

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da Unicamp que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste trabalho;

Aos amigos do laboratório pela amizade e apoio.

## RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo para avaliar a potencialidade da Salicilaldoxima como reagente para separação e pré-concentração de cobre e níquel de amostras aquosas, utilizando naftaleno microcristalino como suporte e posterior detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. Após o estudo das variáveis envolvidas na reação tais como, efeito do pH, concentração da Salicilaldoxima, tempo de complexação, tempo de digestão e volume da fase aquosa, foi proposta uma metodologia para determinação de cobre em água das lagoas da Unicamp e Taquaral. Estabelecidas as condições para determinação de cobre, a Lei de Beer foi obedecida para faixa de concentração de cobre de 0,2 a 5,6  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . O desvio padrão relativo para 10 replicatas de solução 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de cobre foi de 0,85%. A sensibilidade para 1,0% de absorção, calculada a partir da curva de calibração analítica, foi de 0,1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . O limite de detecção foi de 13  $\text{ng mL}^{-1}$  e o limite de determinação foi de 44  $\text{ng mL}^{-1}$ . A recuperação de cobre em amostras dopadas das águas das Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral mostraram que o método é bastante eficiente. Testes preliminares, utilizando as mesmas condições otimizadas para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , foram feitos para o íon  $\text{Ni}^{2+}$ . Os resultados obtidos indicam que o método proposto também poderá ser aplicado para separação e determinação de níquel em águas naturais, após otimização dos parâmetros analíticos envolvidos na reação.

## ABSTRACT

This work reports a study to evaluate the potentiality of Salicylaldehyde as a reagent to separate and preconcentrate copper and nickel from water samples, using microcrystalline naphthalene as support and detection by flame atomic absorption spectrometric determination. After the study of the analytical parameters such as, pH effect, Salicylaldehyde concentration, complexation time, digestion time and aqueous phase volume, a methodology was proposed to determine copper in water samples of the Unicamp and Taquaral Park lakes. Once established the analytical conditions for the copper determination, it was observed that the Beer's law was obeyed over concentration range  $0.2\text{-}5.6\ \mu\text{g mL}^{-1}$  of copper. The relative standard deviation for 10 replicates of  $0.2\ \mu\text{g mL}^{-1}$  copper solution was of 0.85%. The sensitivity for 1.0% absorption, determined from the analytical calibration curve, was  $0.1\ \mu\text{g mL}^{-1}$ . The detection limit was  $13\ \mu\text{g mL}^{-1}$  and the determination limit was  $44\ \mu\text{g mL}^{-1}$ . The excellent copper recovery in spiked samples of waters of the Unicamp and Taquaral Park lakes showed the efficiency of this method. Preliminary tests, using the same conditions chosen for  $\text{Cu}^{2+}$ , were done for the separation of nickel. The results obtained showed that this method may also be applied to the separation and determination of nickel ions in natural waters, after new evaluation of reaction analytical parameters.

# ÍNDICE

## ÍNDICE DE FIGURAS

## ÍNDICE DE TABELAS

## ABREVIATURAS

RESUMO i

ABSTRACT ii

I – INTRODUÇÃO 1

II – OBJETIVO 2

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

III.1 – Extração Líquido-Sólido 3

III.2 – Cobre 10

III.3 – Níquel 13

III.4 – Salicilaldoxima 14

III.5 – Caracterização do Procedimento Analítico: Otimização  
de Parâmetros Experimentais 16

<b>IV - PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
IV.1 – Reagentes e Soluções Utilizadas	18
IV.2 – Instrumentos	20
IV.3 – Procedimento Geral	21
IV.4 – Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Extração	22
IV.4.1 – Estudo do pH da Fase Aquosa	22
IV.4.2 – Estudo do Sistema Tampão	23
IV.4.2.1 – Cobre	23
IV.4.2.2 – Níquel	23
IV.4.3 – Estudo da Concentração de Salicilaldoxima	23
IV.4.4 – Estudo do Tempo de Complexação	24
IV.4.5 – Estudo do Tempo de Digestão	24
IV.4.6 – Estudo do Solvente	24
IV.4.7 – Estudo das Condições dos Brancos e Padrões	25
IV.4.8 – Estudo dos Interferentes	26
IV.4.9 – Estudo do Volume da Fase Aquosa	26
IV.4.10 – Estudo da Retenção Mínima	27
IV.5 – Curva Analítica	27
IV.6 – Amostras	28
IV.6.1 – Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral	28
IV.6.2 – Amostras de Folhas de Café	29

<b>V – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>30</b>
<b>V.1 – Testes Preliminares para Cobre</b>	<b>30</b>
<b>V.2 – Estudo da Concentração de Salicilaldoxima</b>	<b>30</b>
<b>V.3 – Estudo do Tempo de Complexação</b>	<b>32</b>
<b>V.4 – Estudo do Tempo de Digestão</b>	<b>33</b>
<b>V.5 – Estudo do pH da Fase Aquosa para Cobre</b>	<b>35</b>
<b>V.6 – Estudo do Tampão</b>	<b>37</b>
<b>V.7 – Estudo do Solvente</b>	<b>38</b>
<b>V.8 – Estudo das Condições dos Brancos e Padrões</b>	<b>39</b>
<b>V.9 – Estudo dos Interferentes</b>	<b>42</b>
<b>V.10 – Estudo do Volume da Fase Aquosa</b>	<b>43</b>
<b>V.11 – Estudo da Retenção Mínima</b>	<b>45</b>
<b>V.12 – Curva Analítica</b>	<b>46</b>
<b>V.13 – Amostras</b>	<b>48</b>
<b>V.13.1 – Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral</b>	<b>48</b>
<b>V.13.2 – Amostras de Folhas de Café</b>	<b>49</b>
<b>V.14 – Estudo do pH da Fase Aquosa para Níquel</b>	<b>50</b>
<b>V.15 – Estudo do Tampão</b>	<b>52</b>
<b>V.16 – Estudo do Volume da Fase Aquosa</b>	<b>53</b>

<b>VI – CONCLUSÃO</b>	<b>55</b>
<b>VII – APÊNDICES</b>	<b>56</b>
<b>VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>58</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01	Dados referentes a Salicilaldoxima	14
Figura 02	Equação representativa da reação de cobre com SALO	15
Figura 03:	Esquema para separação e determinação de metais utilizando naftaleno microcristalino	22
Figura 04:	Perfil da curva para extração de cobre com SALO	31
Figura 05:	Perfil da curva no estudo do tempo de digestão para extração de cobre	34
Figura 06:	Curva de extração de cobre versus pH da fase aquosa	36
Figura 07:	Curva analítica para determinação de cobre	47
Figura 08:	Curva de extração de cobre e níquel versus pH da fase aquosa	51

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com adsorventes diversos	5
Tabela 02: Determinação de íons metálicos utilizando naftaleno como adsorvente	7
Tabela 03: Determinação de íons metálicos utilizando pré-concentração em coluna com naftaleno modificado	9
Tabela 04: Métodos para determinação de cobre	12
Tabela 05: Efeito do tempo de complexação para cobre	32
Tabela 06: Efeito do solvente na dissolução do naftaleno	38
Tabela 07: Efeito das condições dos brancos e padrões	40
Tabela 08: Efeito dos íons interferentes e do tartarato de amônio na determinação de cobre	43
Tabela 09: Efeito do volume da fase aquosa na determinação de cobre	44
Tabela 10: Estudo da retenção mínima na determinação de cobre	46
Tabela 11: Determinação de cobre em águas naturais	48
Tabela 12: Determinação de cobre em amostras de folhas de café	50
Tabela 13: Efeito do volume da fase aquosa na determinação de níquel	53

<b>APÊNDICES</b>	<b>56</b>
<b>Apêndice A: Cálculo do LD e LDM</b>	<b>56</b>
<b>Apêndice B: Procedimento para determinação de cobre, em lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral, utilizando método alternativo</b>	<b>57</b>

## ABREVIATURAS

SALO: Salicialdoxima

APDC: Pirrolidinaditiocarbamato de amônio

DDTC: Dietilditiocarbamato

PCHA: Ácido N-fenilcinamohidroxâmico

MIC: Metilisobutilcetona

DMF: Dimetilformamida

FIA: do “inglês”, Flow Injection Analysis, Análise por Injeção em Fluxo

AAS: do “inglês”, Atomic Absorption Spectrometry, Espectrometria de Absorção Atômica

ETAAS: do “inglês”, Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

XRF: do “inglês”, X-ray Fluorescence, Fluorescência de Raio-X

ICP-OES: do “inglês”, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento Indutivo

DPP: do inglês, Differential Pulse Polarographic, Polarografia de Pulso Diferencial

LD: Limite de Detecção

LDM: Limite de Determinação

## I - INTRODUÇÃO

Em regiões extremamente industrializadas e com alta densidade populacional, quantidades alarmantes de poluentes são descartados por fontes antropogênicas nos solos e ambientes aquáticos /1/.

A despeito de existirem diversos agentes contaminantes, os elementos traço têm sido alvo de vários estudos. Trata-se de espécies inorgânicas que, em baixas concentrações, geralmente em torno de centenas de  $\text{ng mL}^{-1}$ , podem exercer um caráter tóxico ou essencial /2/.

Diante disto, um dos principais objetivos da química analítica moderna está relacionado com a necessidade de se propor técnicas e instrumentos que permitam a realização de controle ambiental /3/.

Dentre as várias técnicas existentes, a espectrometria de absorção atômica, desenvolvida por Walsh em 1955 /4/, tem sido bastante difundida e empregada para determinação de metais em nível de traços devido às várias vantagens que a mesma oferece tais como: rapidez, versatilidade, sensibilidade e simplicidade operacional.

Apesar das vantagens oferecidas, métodos complementares vem sendo estudados com objetivo de concentrar os elementos de interesse e, sempre que possível, separá-los dos interferentes da matriz.

Dentro deste contexto, destacam-se os métodos clássicos de extração líquido-líquido e líquido-sólido, utilizados com bastante sucesso desde o início do século. Atualmente é bastante comum o uso

---

de sistemas líquido-sólido baseados na utilização de diversas fases sólidas modificadas com agentes complexantes. Apesar da existência de um grande número de fases sólidas (ex.: resinas de troca iônica, sílica gel, poliuretanas, pérolas de vidro silanizadas /5/), tem-se verificado nos últimos anos uma intensa utilização de agentes complexantes imobilizados em naftaleno microcristalino /6-8/. Desenvolvida em 1978 por Satake e colaboradores /9/, este método possui várias vantagens associadas a ele tais como: simplicidade operacional, grande eficiência de recuperação, boa reprodutibilidade e economia.

## **II - OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo a avaliação do SALO como possível reagente para a separação e pré-concentração de cobre e níquel de soluções aquosas, usando naftaleno microcristalino como suporte, e posterior detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. Após o estudo envolvendo as variáveis de otimização, será estabelecida uma metodologia para determinação destes metais, ao nível de traços, em águas de lagoas da região tais como, do Parque Taquaral e Unicamp.

### **III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **III.1 - Extração Líquido-Sólido**

A análise de amostras de águas naturais, onde os íons metálicos se encontram em nível de traços, geralmente requer a utilização de métodos de pré-concentração /10/. Estes métodos correspondem a operações através das quais a razão de concentração entre o elemento de interesse e os macroconstituintes da matriz aumenta /11/. Dentre os mais comuns tem-se: coprecipitação, cocristalização, evaporação, concentração eletrolítica, quelação-extração por solventes, troca iônica /5/.

Embora os métodos de pré-concentração costumem facilitar a determinação de espécies presentes em baixa concentração, provocando melhora no limite de detecção e na exatidão dos resultados, existem algumas desvantagens associadas à necessidade de se propor operações especiais. Estas desvantagens estão representadas pelo aumento de tempo de análise, riscos de contaminação ou perda dos elementos traço de interesse.

Entre a grande variedade de métodos de separação e/ou pré-concentração existentes, a extração por solvente, comumente conhecida como extração líquido-líquido, ocupa um lugar de destaque. Trata-se de um método simples e rápido que apresenta vasta

---

aplicabilidade e poucos riscos de contaminação, motivos pelos quais tem sido amplamente utilizada desde o começo do século /12-14/, para a determinação de espécies metálicas em baixa concentração.

Por outro lado, o método de extração líquido-líquido possui o inconveniente de que em alguns casos o equilíbrio entre a fase aquosa e orgânica são demorados ou o complexo metálico possui baixa solubilidade à temperatura ambiente /15/. Estes inconvenientes podem ser facilmente resolvidos a partir da utilização de fases sólidas modificadas com agentes complexantes /6/.

Baseado nisto, tem-se verificado nos últimos anos que o uso de sistemas de extração líquido-sólido vem sendo bastante difundido. Isto é consequência do desenvolvimento de sistemas adsorventes cada vez mais seletivos e das facilidades de manipulação de fases sólidas /16/. O primeiro fator está representado, principalmente, pela utilização de fases sólidas constituídas por adsorventes clássicos (ex.: sílica, alumina, carvão ativado, resinas de troca iônica) modificadas com agentes complexantes diversos, enquanto que o segundo fator se relaciona com as amplas possibilidades de análise que a fase sólida permite (eluição, dissolução ou análise direta em fase sólida). Na tabela 01 estão representados alguns exemplos de determinação dos metais traço de interesse, utilizando métodos de extração líquido-sólido e diversos tipos de adsorventes.

Tabela 01 – Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com adsorventes diversos

<b>Elemento</b>	<b>Matriz</b>	<b>Determinação</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Ref.</b>
Cu	Águas Naturais	Fluorescência de Raio-X	Carvão Ativado	17
Cu	Água de rio	Colorimetria	Ácido Sulfosalicílico e Cloreto de Headeciltrimetilamônio	18
Cu, Zn	Águas Naturais	ICP-OES	Resina XAD-2	19
Co	Águas Naturais	AAS	Resina XAD-16	20
Ni	Cabelo Humano	Colorimetria	Polímero $\beta$ -Ciclodextrin	21
Ni, Pd	Amostras sintéticas	Colorimetria	Espuma de poliuretano	22
Cu, Cd	Água de mar	AAS	Sílicas modificadas	23

Dentre o grande número de adsorventes modificados utilizados, atualmente destaca-se o naftaleno /24,25/, reagente relativamente barato que apresenta grande capacidade de impregnação com diversos agentes complexantes. Estudos utilizando naftaleno em procedimentos de extração são datados desde 1969 quando Fujinaga e colaboradores /26/ desenvolveram um método de extração líquido-líquido seguido de separação líquido-sólido. Utilizando como solvente substâncias de baixo ponto de fusão (ex.: naftaleno e bifenil), os

---

autores estudaram a extração de complexos extraíveis em altas temperaturas (acetilacetonatos e oxinatos) sendo a separação realizada à temperatura ambiente. A massa sólida, que contém as espécies de interesse, é dissolvida em solvente orgânico adequado e o metal é determinado por espectrometria de absorção atômica ou espectrofotometria UV-VIS.

Visando estender a aplicabilidade deste sistema de extração para íons metálicos que formam complexos termicamente instáveis, em 1978, Satake e colaboradores /9/ desenvolveram uma nova metodologia de extração, baseada na adsorção de complexos metálicos em naftaleno microcristalino. Neste método, a volumes relativamente grandes de solução aquosa do íon metálico de interesse (50 a 800 mL), são adicionados o agente extrator adequado e uma solução de naftaleno, preparada com um solvente miscível na solução aquosa de trabalho (acetona). Nestas condições o naftaleno cristaliza-se adsorvendo o complexo antes formado sendo, posteriormente, dissolvido num solvente orgânico apropriado e o metal determinado através de técnica instrumental adequada. Este método tem sido intensamente utilizado, mostrando grande utilidade na extração de complexos de baixa solubilidade em solventes orgânicos, complexos lentamente extraídos em sistemas solventes e complexos termicamente instáveis. Na tabela 02 são apresentados algumas aplicações deste método.

Tabela 02: Determinação de íons metálicos utilizando naftaleno como adsorvente

<b>Íon Metálico</b>	<b>Complexante</b>	<b>Determinação</b>	<b>Ref.</b>
Zn(II), Cd(II)	Piperidinaditiocarbamato	Colorimétrica	27
V(V)	Ácido N-p-bromofenil tiobenzoilhidroxamico	Colorimétrica	28
In(III)	Morfolina-4-ditiocarbamato	Polarografia de Pulso Diferencial (DPP)	29
Lantanídeos	PAN	Colorimétrica	30
Ti(II)	Cloreto 2-nitroso-1-naftol-4- sulfônico tetradecilmetilbenzilamônio	DPP	31
U(VI)	8-Quinolinolato	DPP	32
Lantanídeos	PAN	Fluorescência de raio-x	33
Ni(II)	Nioxima	AAS	34
Ga, Nb	8-Quinolinolato	DPP	7
Pd(III)	Dioxima acenaftenoquinona	AAS	35
Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II)	Acenaftenoquinona dioxima	AAS	36

Alguns inconvenientes associados ao sistema descrito acima, principalmente a dificuldade de se manipular pequenas quantidades de naftaleno sem provocar perdas do material, podem ser resolvidos utilizando um sistema de extração em coluna, desenvolvido por Satake

---

e colaboradores /37/, onde a fase sólida é constituída por naftaleno modificado com agentes complexantes. Neste sistema, a mistura extratora, preparada por coprecipitação, é colocada no interior da coluna através da qual é passada a solução aquosa que contém os elementos de interesse. A pequena massa de adsorvente, geralmente 400 mg, que contém as espécies retidas por complexação, é então dissolvida e o metal determinado através de técnicas instrumentais adequadas.

Anjos /38/ e Ponce /39/ obtiveram resultados bastantes satisfatórios utilizando o sistema de pré-concentração em coluna com naftaleno para determinação de traços de metais em amostras de águas naturais utilizando PAN como reagente complexante. O sistema também mostrou-se bastante eficiente na determinação de manganês em amostras de urina e vidro /38/.

Apesar da grande eficiência do método de extração em colunas utilizando naftaleno, algumas desvantagens associadas ao uso deste método estão relacionadas com o tempo gasto no preparo da coluna e a impossibilidade de usá-la novamente, uma vez que o sólido é totalmente dissolvido durante o preparo das amostras. Na tabela 03 são apresentados algumas aplicações da metodologia descrita acima.

Tabela 3: Determinação de íons metálicos utilizando pré-concentração em coluna com naftaleno modificado

<b>Íon Metálico</b>	<b>Complexante</b>	<b>Matriz</b>	<b>Ref.</b>
Cu(II)	9,10 fenantrenoquinona monoxima	Ligas e Materiais Complexos	12
Cu(II)	2-mercaptobenzotiazol	Águas naturais	37
Co(II)	Tiocianato de tetradecildimetilbenzilamônio	Aços	40
Cu(II)	Ácido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfônico e cloreto de tetradecildimetilbenzilamônio	Ligas	41
Co(II)	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol e tetrafenilborato de amônio	Aços e ligas	42
Co(II)	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol e íon tetrafenilborato	Ligas e Amostras biológicas	43
Pd	PAN	Materiais Complexos	44
Pd	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol e tetrafenilborato de amônio	Amostras Sintéticas	45
Sn	Ácido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfônico e cloreto de tetradecilmetilbenzilamônio	Ligas e amostras ambientais	46

---

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa liderado pelo professor Baccan está envolvido na determinação de íons metálicos utilizando agentes complexantes adsorvidos em naftaleno microcristalino. A exemplo disto, traços de cobalto foram determinados usando 2-nitroso-1-naftol como reagente e coprecipitação com naftaleno microcristalino /47/. Cobre e níquel podem ser separados e pré-concentrados simultaneamente com PAN adsorvido no mesmo naftaleno microcristalino /48/. Foi avaliado, também, o sistema para separação de traços de bismuto com nioxima coprecipitado com naftaleno microcristalino /49/. Nos três trabalhos a determinação foi feita por aspiração do extrato orgânico em DMF diretamente para a chama de ar-acetileno do instrumento de absorção atômica. Os procedimentos foram aplicados com sucesso na determinação destes elementos em águas das lagoas da região, bem como em água de mar, sintética e natural. Resultados bastante satisfatórios foram obtidos utilizando PAN na determinação de ferro /50/ e níquel /51/ em amostras de chás.

### III.2 – Cobre

O cobre encontra-se amplamente distribuído na natureza na sua forma elementar ou em forma de sais e pode ser encontrado na superfície terrestre quanto no oceano /52/.

Acredita-se que desde as mais antigas civilizações o cobre seja bastante conhecido e utilizado pelo homem. Esta evidência é

---

fundamentada no fato de que foram encontrados no norte do Iraque objetos feitos do metal datada de 8500 a.C. /53/.

Atualmente o cobre e seus compostos são bastante utilizados como matéria-prima para a produção de equipamentos elétricos, esmaltes e pigmentos, instrumentos de condução térmica, fertilizantes, pesticidas e fungicidas /2/.

É considerado um elemento essencial, encontrado ligado às proteínas, muitas das quais com funções enzimáticas durante a síntese de hemoglobina e o desenvolvimento de tecidos. Sua carência pode causar perda de peso, anemia e deficiência na formação dos ossos e cartilagens. A ingestão excessiva pode ocasionar o acúmulo no fígado, e a longo prazo no cérebro e nos rins, podendo causar anemia, problemas hepáticos e renais /2,54/.

A quantidade total de cobre encontrada no corpo humano varia entre 100 e 150 mg. A ingestão diária de cobre deve ser entre 2 e 3 mg. Pode ser encontrado no ar entre 0,01 e 0,57  $\mu\text{g m}^{-3}$ , no solo entre 2 e 100  $\text{mg kg}^{-1}$  e na água potável entre 0,03 a 1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  /2/.

Segundo dados fornecidos pela Cetesb, a quantidade máxima de cobre permitida em águas naturais é de 0,02  $\mu\text{g mL}^{-1}$  /55/.

As principais fontes de cobre são as carnes, crustáceos, ostras, peixes, nozes, legumes e chocolate /54, 56/.

Levando em consideração a importância do cobre, vários métodos têm sido propostos com o objetivo de determinar este elemento em diversas matrizes. A tabela 4 ilustra alguns métodos descritos na literatura para determinação de cobre em amostras ambientais e biológicas.

Tabela 4: Métodos para determinação de cobre

Técnica	Matriz	Método	LD	Faixa Determinada	Ref.
Fluorescência de Raio-X	Água potável	Extração por solventes NaDDTC, APDC e MIC	40,0 ng L <sup>-1</sup>	0,91-1,40 µg L <sup>-1</sup>	57
ETAAS	Águas naturais	Precipitação com óxido de ferro hidratado	0,05 µg L <sup>-1</sup>	1,10-3,12 µg L <sup>-1</sup>	58
AAS	Águas naturais	Extração líquido-sólido	25 ng L <sup>-1</sup>	4,0-9,6 µg L <sup>-1</sup>	59
ICP-OES	Águas de rios	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) em carvão ativado	2 µg L <sup>-1</sup>	0,13-3,60 µg L <sup>-1</sup>	19
ETAAS	Materiais de referência biológica	1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) e sorção sobre a resina Amberlite XAD-2	0,068 mg Kg <sup>-1</sup>	3,04-68,0 µg g <sup>-1</sup>	60
Colorimetria	Plantas	suspensão preparada com HNO <sub>3</sub>	5 µg L <sup>-1</sup>	13,9-25,2 µg g <sup>-1</sup>	61
Voltametria	Água potável	Extração por solventes DDTc, CCl <sub>4</sub> FIA	5,00 x 10 <sup>-10</sup> mol L <sup>-1</sup>	4,95-5,05 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>	62
		Eletrodo de pasta de carbono modificado com PCHA			

---

### III.3 - Níquel

O níquel encontra-se largamente distribuído na natureza na sua forma metálica ou de sais; é proveniente de rochas, solos e de ciclos biológicos /3,52/.

O níquel e seus compostos podem ser utilizados como matéria-prima para produção de ligas, como catalisador para hidrogenação de óleos e outros compostos orgânicos, em pigmentos e em componentes eletrônicos /2/.

É considerado um elemento essencial em nível de traço, podendo ser tóxico dependendo da concentração e da forma química em que se encontra, principalmente o  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  /2/. A exposição a compostos de níquel pode causar alergia e distúrbios no trato respiratório /52/.

A quantidade total de níquel encontrada no corpo humano é de aproximadamente 10 mg. A ingestão diária de níquel deve ser entre 165 e 500  $\mu\text{g}$ . Pode ser encontrado no solo aproximadamente 40  $\text{mg kg}^{-1}$ , no ar a aproximadamente 25  $\text{ng m}^{-3}$  na atmosfera urbana e 6  $\text{ng m}^{-3}$  na atmosfera rural e na água potável entre 1,0 e 4,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ /2/. Em águas naturais, segundo dados fornecidos pela Cetesb, a quantidade máxima permitida é de 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  /55/.

Uma das principais fontes de níquel são os vegetais /54, 63/.

### III.4 - Salicilaldoxima

A Salicilaldoxima, figura 01, é um reagente análogo à dimetilglioxima e nioxima de tal modo que, em princípio, as mesmas reações devam ocorrer, segundo a literatura /64/.

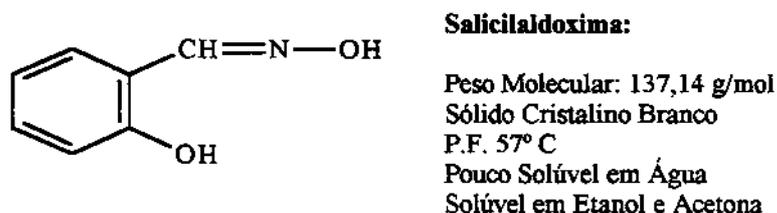


Figura 1: Dados referentes a Salicilaldoxima

Íons metálicos reagem com SALO formando complexos intensamente coloridos que são insolúveis em água. Num trabalho de revisão, Singh *et al.* /65/ mostraram uma ampla compilação de aplicações analíticas de diversas oximas em espectrofotometria. Nele são encontradas citações do uso do SALO na determinação de cobre em ligas de alumínio mediante extração com álcool n-amílico, bem como proposta para determinação seqüencial de níquel e cobre por extração em clorofórmio e também determinação espectrofotométrica de molibdênio e ferro.

Reddy *et al.* /66/ reportaram a extração de manganês com SALO usando piridina para estimular um efeito sinérgico na extração com tolueno. Sherif *et al.* /67/ descreveram as condições de extrações analítica do complexo de cobalto (II) com SALO em diferentes solventes orgânicos. Além da detecção por espectrofotometria visível,

Takeuchi *et al.* /68/ reportaram a determinação de cobre e níquel por absorção atômica após extração do complexo com SALO em solvente orgânico. Dahl /69/ estudou a aplicação deste reagente na extração de vários íons metálicos em benzeno (TÓXICO), com especial atenção ao efeito do pH. O autor mostra as vantagens e desvantagens, principalmente em termos da instabilidade dos complexos em solução, com rápido descolorimento da fase orgânica. Sarkar *et al.* /1/ demonstraram melhoras bastante significativas na determinação de íons metálicos em amostras aquosas modificando sílica gel com SALO.

Alguns pesquisadores /70-72/ têm demonstrado o uso de SALO como reagente para determinação de íons metálicos utilizando técnicas eletroquímicas. Sarkar /71/, usando a técnica de titulação condutimétrica, estudou as condições ideais para determinação de cobre com SALO em amostras de águas naturais. Levando em consideração o estudo do efeito do solvente na construção da curva de titulação, ele demonstrou que a relação metal:ligante é igual a 1:2. A equação que representa esta reação está ilustrada na figura 02.

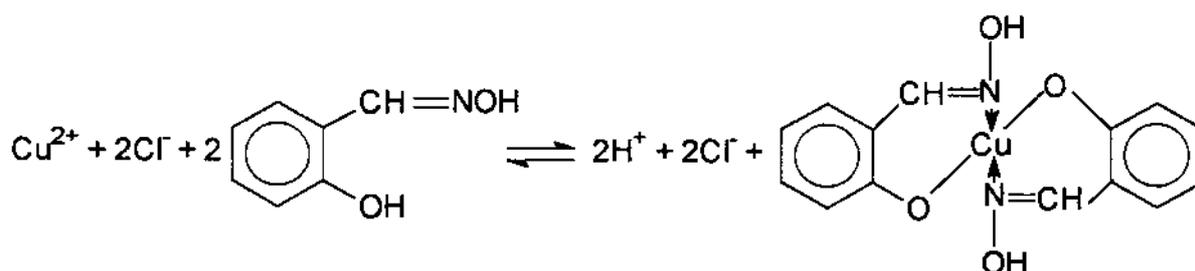


Figura 02: Equação representativa da reação de cobre com SALO

### III.5 – Caracterização do Procedimento Analítico: Otimização dos Parâmetros Experimentais

Neste trabalho é proposto um estudo do comportamento do cobre e níquel num sistema de extração líquido-sólido, onde os metais complexados com SALO em meio aquoso são adsorvidos em naftaleno microcristalino. Vários parâmetros analíticos estão envolvidos neste estudo e devem ser avaliados com o objetivo de otimizar o método proposto. Entre eles destacam-se, o pH da fase aquosa, o tempo de complexação e digestão e o volume da fase aquosa.

Em sistemas de extração onde estão envolvidas espécies metálicas que formam complexos com reagentes quelantes, uma das etapas principais é o pH da fase aquosa /16/. Um pH ideal faz com que a determinação do metal de interesse seja quantitativa, além de poder separá-lo das diferentes espécies da matriz, aumentando a sensibilidade e a seletividade do método.

Mesmo que o pH da fase aquosa melhore bastante os resultados, a formação de complexos com diferentes íons metálicos depende da cinética da reação, concentração das espécies envolvidas e, principalmente do agente quelante /30/. Assim, estudos envolvendo a concentração do complexante e o “tempo de complexação” devem ser efetuados, estabelecendo os seus valores para determinação das espécies em estudo. O tempo de complexação é definido aqui como o tempo necessário para que o complexo seja totalmente formado,

atingindo o equilíbrio. Após formado o complexo, o mesmo necessita de um tempo para que seja adsorvido pelo naftaleno, no qual é chamado de "tempo de digestão". Geralmente estes tempos requeridos são mínimos, em torno de 30 a 60 segundos, devido às excelentes qualidades adsorventes mostradas pelo naftaleno microcristalino /35,36/.

Outro parâmetro bastante importante a ser avaliado é o volume da fase aquosa. A partir deste estudo pode-se estabelecer um fator de enriquecimento de amostras aquosas aumentando, assim, a sensibilidade de um método analítico.

Desta maneira, após a otimização dos parâmetros analíticos e estabelecido os seus valores, o método proposto será aplicado para determinação de cobre e níquel em amostras de água de lagoas do Parque Taquaral e Unicamp.

## **IV - PARTE EXPERIMENTAL**

### **IV.1 - Reagentes e Soluções Utilizadas**

Todos os reagentes e sais utilizados foram de grau analítico.

- **Solução Estoque de Cobre  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$**

Foi dissolvido 1,000 g de cobre metálico (Fisher) em 5,0 mL  $\text{HNO}_3$  concentrado sendo, em seguida, transferido para um balão de 1000,0 mL e o volume completado com água desionizada.

- **Solução Estoque de Níquel**

Foram pesados 1,005 g de níquel metálico (Merck) em um béquer de 50 mL e adicionados 25,0 mL de solução de  $\text{HNO}_3$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . O béquer foi tampado com vidro de relógio e aquecido, a aproximadamente  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , até a dissolução total do metal. O conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico de 1000,0 mL completando-se o volume com água desionizada.

- **Solução Tampão Acetato de sódio/ Ácido acético:  $\text{pH} = 3,5$**

Em um balão volumétrico de 100,0 mL foram adicionados 44 mL de solução de ácido acético  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e 6 mL de solução de acetato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Completou-se o volume com água desionizada.

---

▪ Solução Tampão Citrato de sódio/ Ácido cítrico: pH = 3,5

Em um balão volumétrico de 100,0 mL foram adicionados 35 mL de solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 15 mL de solução de acetato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Completou-se o volume com água desionizada.

▪ Solução Tampão Fosfato: pH = 7,9

Em um balão volumétrico de 100,0 mL foram adicionados 7 mL de solução de fosfato de sódio monobásico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e 93 mL de solução de fosfato de sódio dibásico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Completou-se o volume com água desionizada.

▪ Solução de Tartarato de Amônio 10,0% (m/v)

Foram dissolvidos 5,0 g de tartarato de amônio em 50,0 mL de água desionizada.

▪ Soluções de Íons Interferentes

As soluções dos íons interferentes foram preparadas por dissolução de soluções estoque de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

▪ Solução de Naftaleno 20,0% (m/v)

Foram dissolvidos 20,0 g de naftaleno (Vetec) em 100,0 mL de acetona (Nuclear).

---

- Solução de Salicilaldoxima

As soluções de SALO (Merck) foram preparadas por dissolução em etanol (Merck). As soluções eram preparadas diariamente para evitar decomposição.

## IV.2 - Instrumentos

As medidas de absorção atômica foram feitas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Perkin Elmer, Mod. 5100, de corretor de fundo por uma lâmpada de deutério. Lâmpadas de Cobre e Níquel do tipo cátodo oco foram utilizadas como fonte primária para o instrumento. As condições utilizadas foram as seguintes:

- Chama: Ar/Acetileno
- Comprimento de Onda: 324,5 nm (cobre); 341,5 nm (níquel)
- Abertura da Fenda: 0,70 nm (cobre); 0,20 nm (níquel)
- Corrente da Lâmpada de Cátodo Oco: 15 mA (cobre); 25 mA (níquel)
- Corretor de Fundo: lâmpada de deutério.

Nos estudos envolvendo a validação do método, as medidas foram feitas utilizando um instrumento de emissão ICP Optima 3000DV, Perkin Elmer.

As medidas de pH foram feitas em um pHmetro Procyon, Mod. PHD-10.

---

A água desionizada usada nos experimentos, resistividade 18,2 M $\Omega$ , foi obtida a partir de um desionizador MILLIPORE, Mod. MILLI-Q PLUS.

Os reagentes utilizados foram pesados em um balança analítica Fischer Scientific, Mod. A250.

### IV.3 - Procedimento Geral

Soluções aquosas (100 – 400 mL) contendo o íon metálico de interesse (5,0 – 100,0  $\mu\text{g}$ ) foram colocadas em um erlenmeyer e tratadas com 0,3 mL solução de tartarato de amônio 10,0% (m/v). O pH das soluções foi ajustado com soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{HNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup> (em faixa de valores próximos ao respectivo tampão) e, em seguida, adicionados 2,0 mL da solução tampão. Feito isto, foram adicionados 2,0 mL de solução de SALO 5,0% (m/v) (em etanol), agitou-se por 15 minutos; em seguida, adicionou-se 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0% (m/v) (em acetona) e agitou-se vigorosamente por 20 minutos. A solução foi filtrada e o sólido formado (400 mg) foi dissolvido e o volume completado até 25,0 mL com solução de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L<sup>-1</sup> em DMF.

Para verificação do balanço de massa, a fase aquosa foi tratada com 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado sob aquecimento (aproximadamente 100 °C) até semi-secura. As determinações de cobre e níquel foram feitas por espectrometria de absorção atômica com chama (AAS).

A figura 03 representa o procedimento usado.



Figura 03: Esquema para separação e determinação de metais utilizando naftaleno microcristalino

#### IV.4 - Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Extração

##### IV.4.1 - Estudo do pH da Fase Aquosa

Os testes para verificar o pH da fase aquosa foram feitos utilizando 100 mL de soluções contendo 100,0 µg do metal de interesse. Para a curva do cobre, foram utilizados 1,0 mL de solução de SALO 1,0% enquanto que para o níquel foram utilizados 2,0 mL de solução de SALO 5,0%. Para ambas as curvas, foram utilizados 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0%, o que resulta numa massa de 400 mg após cristalização. A faixa de pH estudada foi de 1,0 a 10,0 para cobre e 2,0 a 11,0 para níquel.

---

## IV.4.2 - Estudo do Sistema Tampão

### IV.4.2.1 – Cobre

Foram estudados dois sistemas tampão para extração de cobre usando o sistema proposto. Foram utilizados para este estudo os tampões acetato de sódio/ ácido acético e citrato de sódio/ácido cítrico, ambos pH = 3,5. O estudo foi feito, em triplicata, por adição de 2,0 mL da cada tampão em 100 mL de soluções contendo 100,0 µg de cobre. Foram utilizados 1,0 mL de solução de SALO 1,0% e 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

### IV.4.2.2 - Níquel

Para o níquel foi verificada a possibilidade de utilizar o tampão fosfato, pH = 7,9. O estudo foi feito, em triplicata, por adição 2,0 mL do tampão em 100 mL de soluções contendo 100,0 µg de níquel. Foram utilizados 2,0 mL de solução de SALO 5,0% e 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

### IV.4.3 - Estudo da Concentração de Salicilaldoxima

Neste estudo, feito em duplicata, foram utilizados 1,0 mL de soluções de SALO com concentrações variando entre 0,1 a 1,0%.

---

Foram utilizados 100 mL de soluções de cobre, a pH = 3,0, contendo 100,0 µg de cobre e 2,0 mL da solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.4.4 - Estudo do Tempo de Complexação

Foram utilizados 100 mL de soluções contendo 100,0 µg de cobre, a pH = 3,0 e tempo de digestão de 15 minutos. O estudo, contendo 1,0 mL de solução de SALO 1,0%, foi feito entre 5 e 25 minutos, em duplicatas. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.4.5 - Estudo do Tempo de Digestão

O estudo do tempo de digestão foi feito utilizando 100 mL de soluções contendo 100,0 µg de cobre, a pH = 3,0, e 1,0 mL de solução de SALO 1,0% e 13 minutos de agitação. Foram estudados o tempo entre 3 e 40 minutos após a adição de 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.4.6 - Estudo do Solvente

Para este estudo foram utilizadas 100 mL de soluções contendo 100,0 µg de cobre. Após a adição do tampão, foram adicionados 2,0 mL de solução de SALO e, após a agitação por 15 minutos, foram

adicionados 2,0 mL de solução de naftaleno 20 %. A solução foi agitada por 20 minutos e depois filtrada. A fase aquosa foi tratada e o metal presente foi determinado para verificar o balanço de massa.

Para a dissolução do sólido obtido foram estudados os seguintes solventes: DMF e soluções de  $\text{HNO}_3$  0,5, 1,0 e 2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF. Este estudo é importante porque um solvente ideal favorece a remoção do metal que possivelmente fica aderido às paredes do funil ou na placa porosa evitando, assim, perdas durante o processo de extração.

#### IV.4.7 - Estudo das Condições dos Brancos e Padrões

Foram preparados brancos e padrões da seguinte maneira:

Condição 1: branco e padrões preparados somente com DMF;

Condição 2: branco e padrões preparados por adição de 1,0 mL de solução de SALO 1,0% + 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0 % +  $\text{HNO}_3$  1mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF;

Condição 3: branco e padrões preparados por adição de 3,0 mL de solução de SALO 1,0% + 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0 % +  $\text{HNO}_3$  1mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF;

Condição 4: foram adicionados em 100 mL, a pH 3,5, 1,0 mL de solução de SALO 1,0% e após agitação, foram adicionados 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0% sob agitação. As soluções foram filtradas e o material sólido foi dissolvido com soluções de  $\text{HNO}_3$  1mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF;

Para verificar a recuperação de cobre adicionado e a veracidade do resultados, amostras contendo 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre foram preparadas e

as medidas foram feitas utilizando, respectivamente, cada padrão e branco citados anteriormente. O procedimento adotado para o preparo da amostra é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.4.8 - Estudo de Interferentes

Foram estudadas somente os íons metálicos que reagem com SALO em faixa de pH próximo ao do cobre /69/. Foram estudados o efeito da interferência dos íons Co(II), Pb(II), Ni(II) e Fe (III) em concentração até 70 vezes superior a do cobre. Estudou-se também o efeito de um reagente auxiliar, o tartarato de amônio, que previne a hidrólise de metais, principalmente o ferro.

Foram utilizadas 100 mL de soluções contendo 100,0 µg de cobre, 2,0 mL da solução SALO 5,0% e 2,0 mL da solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.4.9 - Estudo do Volume da Fase Aquosa

O estudo da fase aquosa para cobre e níquel foi feito utilizando soluções contendo 100,0 µg dos metais em estudo. O estudo foi feito, em duplicata, por variação do volume da fase aquosa entre 100 e 500 mL. Para cada experimento foram utilizados 2,0 mL dos respectivos tampões, 2,0 mL de solução de SALO 5,0% e 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.4.10 - Estudo da Retenção Mínima

Este estudo consistiu na adição de quantidades diferentes de cobre variadas entre 2,0 e 100,0  $\mu\text{g}$  e volumes da solução que variaram de 100 a 400 mL. Foram utilizados 2,0 mL do tampão, 2,0 mL da solução 5,0% de SALO e 2,0 da solução de naftaleno 20,0%. O procedimento adotado é semelhante ao descrito no item IV.3.

#### IV.5 - Curva Analítica

Este estudo foi feito com 400 mL de soluções contendo 5,0 a 140,0  $\mu\text{g}$  de cobre. Foram utilizados 2,0 mL do tampão NaAc/HAc (pH= 3,5), 2,0 mL de SALO 5,0% e 2,0 mL da solução de naftaleno 20,0%. Após as amostras serem filtradas, o extrato orgânico contendo naftaleno (400 mg) foi dissolvido com solução de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF, o volume completado para 25,0 mL, e as medidas foram feitas por espectrometria de absorção atômica com chama.

O branco e os padrões foram preparados como se preparam as amostras. O branco foi medido 10 vezes para efetuar o cálculo do limite de detecção (LD) e limite de determinação (LDM) do método. As equações para o cálculo do LD e LDM estão descritas no apêndice A.

Para o cálculo do desvio padrão relativo foram preparados 10 amostras de 400 mL de soluções contendo 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre.

## IV.6 – Amostras

### IV.6.1 – Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral

Amostras de águas das Lagoas da Unicamp e Taquaral foram coletadas em frascos de polietileno, previamente lavados com soluções de HNO<sub>3</sub> 20%, e acidificados com HNO<sub>3</sub> até pH = 3,0.

Após a coleta, as amostras foram filtradas em membranas de celulose de porosidade 0,45 µm (Schleicher & Schüll).

A 400 mL das águas da Lagoa da Unicamp e Taquaral foram adicionados 0,3 mL de solução de tartarato de amônio 10% e 2,0 do tampão NaAc/HAc (pH= 3,5). As amostras foram dopadas com quantidades crescentes de cobre. Após a adição do reagente SALO e do adsorvente naftaleno, as amostras foram filtradas; o sólido (naftaleno-Cu/SALO) foi dissolvido com 25,0 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> em DMF e o cobre determinado por espectrometria de absorção atômica com chama.

Para comparação dos resultados, cobre foi determinado a partir de uma metodologia proposta por Andersson e colaboradores, onde o metal presente na amostra foi extraído a partir da precipitação de MgSO<sub>4</sub> com NaOH /75/. A massa sólida obtida foi dissolvida com solução de HNO<sub>3</sub> mol L<sup>-1</sup> e as medidas foram feitas por ICP-OES. O resumo do procedimento seguido está descrito no Apêndice B.

#### IV.6.2 – Amostras de Folhas de Café

Das folhas de café, fornecidas pelo CENA, foram pesadas amostras de 0,5000 g e preparadas a partir de uma digestão com ácido nítrico e ácido perclórico em bloco digestor. Após o tratamento, as soluções foram diluídas com 50 mL de água desionizada e o excesso de ácido foi eliminado a partir da evaporação das soluções. Após a evaporação das soluções, contendo amostras de folhas de café, foram adicionados 100 mL de água desionizada e, em seguida, o cobre foi pré-concentrado e determinado a partir do método proposto neste trabalho. Foram utilizados para este teste, 0,3 mL de solução de tartarato de amônio 10,0%, 2,0 mL de tampão NaAc/HAc, 2,0 mL de solução de SALO 5,0% (15 min. de agitação) e 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0% (20 min. de agitação). O procedimento adotado é semelhante ao descrito no ítem IV.3. Para comparação dos resultados obtidos, duas soluções previamente tratadas, contendo as amostras de café foram evaporadas até o volume de 10,0 mL e efetuadas as medidas por aspiração direta destas soluções nos aparelhos de AAS e ICP-OES.

## **V - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **V.1 - Testes Preliminares para Cobre**

Em testes prévios realizados, baseados em dados referentes a extração líquido-líquido convencional /69/, foi observado que o cobre possui melhores valores de extração em pH compreendidos entre 2,5 e 5,0. No entanto, os melhores resultados não ultrapassaram 85% de extração neste sistema líquido-sólido. Desta maneira, foram realizados estudos com o objetivo de otimizar as condições para extração de cobre utilizando o método proposto. Os estudos foram feitos utilizando o valor de pH = 3,0 porque neste valor pode ser evitada uma possível interferência de outros metais que reagem com o SALO.

### **V.2 - Estudo da Concentração de Salicilaldoxima**

Neste estudo foi utilizado 1,0 mL de soluções de SALO com concentrações variando entre 0,1 e 1,0% e tempo de complexação de 15 minutos. Observa-se pela figura 04 que para baixas concentrações de SALO houve baixa recuperação do cobre adicionado. No entanto, para altas concentrações do reagente, principalmente acima de 0,8%, a extração atingiu níveis acima de 99%. Baseado em dados citados na literatura /71/, onde a relação metal:ligante para reação de cobre

com SALO é de 1:2, torna-se claro que a concentração do ligante deve ser bem maior para garantir a reação com o metal. Desta maneira, decidiu-se trabalhar com a concentração de 1,0% deste reagente, uma vez que este excesso poderá garantir a recuperação de cobre adicionado, resultado do deslocamento de equilíbrio no sentido da formação do complexo de cobre com o ligante em excesso.

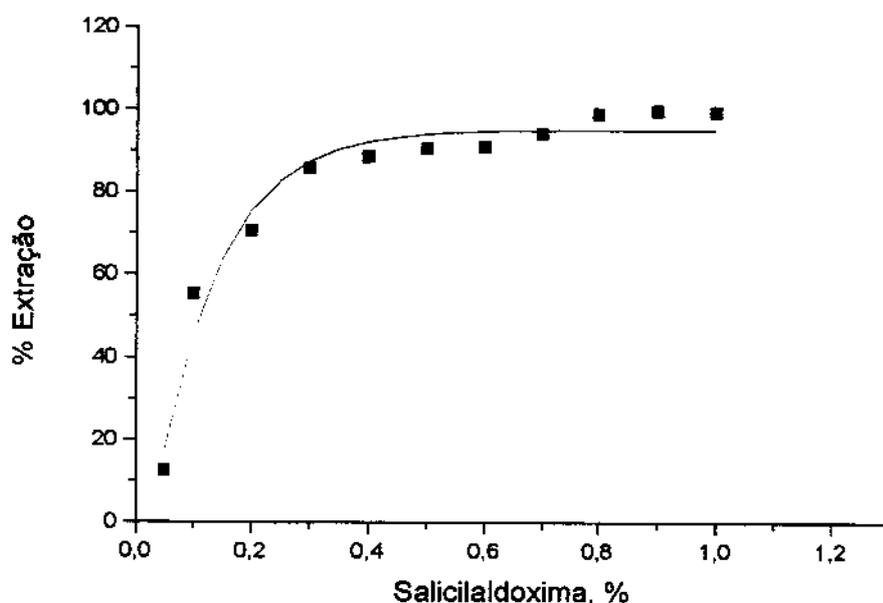


Figura 04: Perfil da curva para extração de cobre com SALO  
Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre; naftaleno 20% (2,0 mL, 15 min.); tempo de complexação: 13 min.; solvente: 25,0 mL  $\text{HNO}_3$   $1\text{molL}^{-1}$  em DMF; pH = 3,0

### V.3 - Estudo do Tempo de Complexação

O reagente SALO interage com diversos íons metálicos formando complexos insolúveis em água /69/. A formação de complexos com diferentes íons metálicos depende da cinética da reação e concentração das espécies envolvidas, principalmente do agente quelante /30/.

O estudo do "tempo de complexação", que é o tempo necessário para que o complexo seja totalmente formado, atingindo o equilíbrio, foi feito utilizando solução de SALO 1,0% e tempos entre 5 e 25 minutos.

Tabela 05: Efeito do tempo de complexação para cobre

Condições: 100,0 µg de cobre; SALO 1,0% (1,0 mL); Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 15 min.); solvente: 25,0 mL HNO<sub>3</sub> 1 molL<sup>-1</sup> em DMF pH = 3,0

Tempo, min.	Cobre Recuperado, %
5	92
10	95
13	>99
15	>99
20	>99
25	>99

Observa-se pelos resultados obtidos na tabela 05, que a partir do tempo de 13 minutos o cobre adicionado foi recuperado atingindo

---

valores acima de 99%. Este fato mostra que a reação entre o SALO e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  possui uma cinética relativamente lenta. Assim, escolheu-se o intervalo de 13 a 15 minutos como o tempo ideal para complexação do cobre, sendo que o tempo mínimo onde obtiveram os melhores valores estão nesta faixa.

#### V.4 - Estudo do Tempo de Digestão

O naftaleno mostra excelentes qualidades adsorventes /35-37/ frente à complexos metálicos podendo ser utilizado em sistema químico onde estes complexos são pouco solúveis em solventes orgânicos convencionais. A maioria dos complexos metálicos com oximas possuem este comportamento o que torna seus estudos por extração líquido-líquido bastante inviável /36/. Desta maneira, espera-se que o SALO possua comportamento semelhante às demais oximas e seus complexos sejam facilmente adsorvidos pelo naftaleno. Após formado o complexo, o mesmo necessita de um tempo para que seja adsorvido pelo naftaleno. Este tempo é chamado aqui de "tempo de digestão" e foi efetuado utilizando 2,0 mL de soluções de naftaleno 20,0% entre os tempos de 3 e 40 minutos.

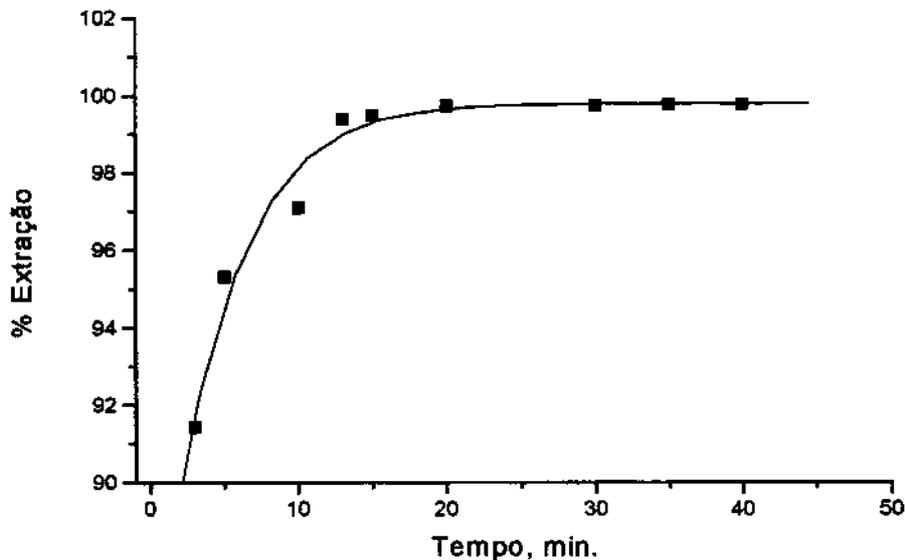


Figura 05: Perfil da curva no estudo do tempo de digestão para extração de cobre

Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre; Naftaleno 20,0%(2,0 mL); SALO 1,0% (1,0 mL; 13 min.); solvente: 25 mL  $\text{HNO}_3$   $1\text{molL}^{-1}$  em DMF; pH = 3,0

Observando os resultados da figura 05, podemos verificar que acima de 15 minutos a recuperação de cobre adicionado atingiu valores acima de 99%. Desta maneira, foi escolhido o tempo de 15 minutos para efetuar as próximas etapas de trabalho. No entanto, é importante lembrar que a solução de naftaleno deve ser adicionada logo após a total formação do complexo. Testes preliminares, adicionando simultaneamente ambos reagentes, SALO e o naftaleno, não mostraram resultados satisfatórios. Isto ocorre pelo fato de que o complexo pode não estar se formando totalmente, uma vez que a SALO pode ser rapidamente adsorvida pelo naftaleno antes que o complexo de cobre seja totalmente formado.

## V.5 - Estudo do pH da Fase Aquosa para Cobre

Uma das etapas determinantes em procedimentos de pré-concentração, principalmente no que diz respeito à reações que envolvam agentes complexantes de metais, é o pH da fase aquosa /16/. Um pH ideal faz com que a determinação do metal de interesse seja quantitativa, além de poder separá-lo das diferentes espécies da matriz, aumentando, respectivamente, a sensibilidade e a seletividade do método.

Após o estudo das variáveis de otimização do método, foram estabelecidos os valores para realizar a consistência da curva de pH e para o estudo das próximas etapas do trabalho. O estudo foi feito para faixa de pH compreendida entre os valores de 1,0 a 9,0. Os resultados estão mostrados na figura 06.

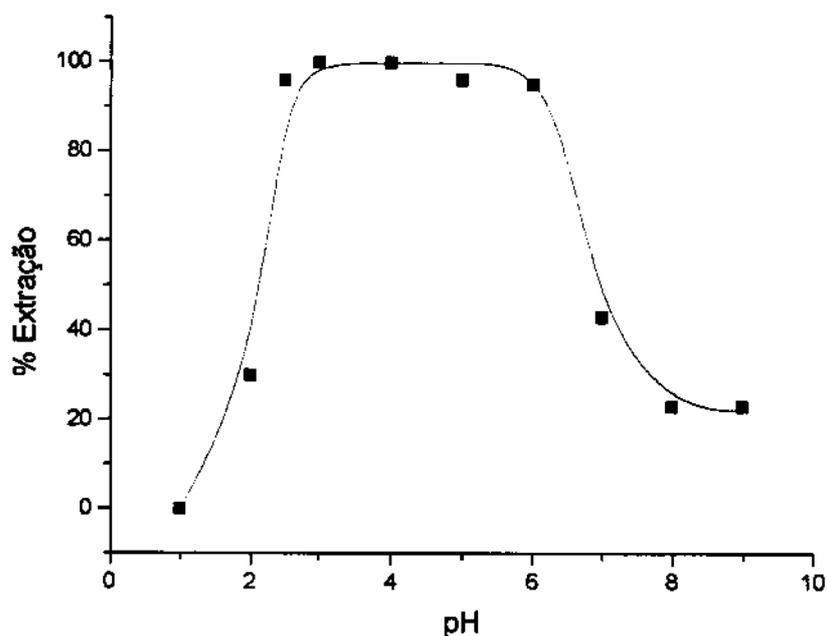


Figura 06: Curva de extração de cobre versus pH da fase aquosa  
Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre; SALO 1,0% (1,0 mL, 13 min.);  
Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 15 min.); solvente:  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF

Os resultados obtidos mostram que na faixa compreendida entre os valores de pH 2,5 e 6,0 houve uma maior recuperação do cobre adicionado. Desta maneira, os estudos posteriores foram feitos utilizando soluções com valor de pH igual a 3,5 devido a facilidade para o preparo da solução tampão e para evitar possível reação do SALO com outros metais.

## V.6 - Estudo do Tampão

Foram estudados dois sistemas tampão, citrato de sódio/ácido cítrico e acetato de sódio/ácido acético, ambos em pH = 3,5.

Foi observado que, utilizando o tampão NaAc/HAc, a recuperação de cobre foi maior que 99% enquanto que para o tampão citrato, a recuperação foi de 93%. A diminuição do sinal utilizando o tampão citrato pode estar ocorrendo pelo fato do mesmo estar reagindo com íon cobre do meio dificultando a formação do complexo de cobre com SALO, numa competição desfavorável. Valores de constante de formação  $K_f$  do complexo para os ânions acetato com cobre ( $\log k = 1,83$ ), e citrato com cobre ( $\log k = 5,90$ ), mostram que o complexo formado com o íon citrato possui maior estabilidade em relação ao acetato. Mesmo não tendo sido mencionado o valor da constante de formação do complexo de SALO com cobre, e levando-se em consideração a baixa estabilidade do acetato de cobre em relação ao citrato de cobre, pode-se estabelecer o tampão NaAc/HAc como o mais adequado para ser utilizado neste sistema proposto.

Assim, diante dos melhores resultados obtidos para o tampão NaAc/HAc em pH = 3,5, as próximas etapas de trabalho foram feitas adicionando-se 2,0 ml deste tampão nas amostras estudadas.

## V.7 - Estudo do Solvente

Os testes envolvendo o estudo do solvente foram feitos utilizando DMF e soluções ácidas diluídas em DMF.

Tabela 06: Efeito do solvente na dissolução do naftaleno  
 Condições: 100,0 $\mu$ g de cobre; SALO 5,0%, (2,0 mL, 15 min.);  
 Naftaleno 20,0%, (2,0 mL, 20 min.); NaAc/HAc (2,0 mL, pH = 3,5)

Solvente	Recuperado, $\mu$ g mL <sup>-1</sup> (em 25,0 mL)	Concentração Esperada, $\mu$ g mL <sup>-1</sup> (em 25,0 mL)
DMF	3,9	4,0
HNO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> em DMF	4,0	4,0
HNO <sub>3</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> em DMF	4,0	4,0
HNO <sub>3</sub> 2,0 mol L <sup>-1</sup> em DMF	4,0	4,0

Nos resultados descritos na tabela 06 podemos verificar que a dissolução do naftaleno é mais eficiente utilizando soluções ácidas de DMF como solvente. Isto porque o ácido pode favorecer a remoção de todo o complexo de cobre que possivelmente resta aderido às paredes do funil ou na placa porosa. Esta observação é suportada pelos valores obtidos na fase aquosa, uma vez que não foi encontrado cobre nesta fase. Assim, soluções de HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> em DMF foram utilizadas como solvente para a dissolução da mistura extratora.

## V.8 - Estudo das Condições dos Brancos e Padrões

Em estudos preliminares, utilizando padrão preparado por adição direta dos reagentes no balão volumétrico, foi verificado que a recuperação do cobre adicionado era comprometida resultando em valores discordantes com os previstos. Levando-se em consideração que o cobre não estava presente na fase aquosa, foi observado que poderia estar ocorrendo erro durante a execução da medida da fase orgânica por AAS. Sendo assim, foi feito um estudo para verificar o comportamento de vários padrões durante as medidas no aparelho de absorção atômica.

Para este estudo, foram preparados vários padrões e brancos em condições distintas e efetuadas as medidas comparativas entre os mesmos. Para cada branco e padrão utilizado como referência, foram feitas as medidas dos demais padrões e, ainda, as medidas de amostras sintéticas para verificar a recuperação do cobre adicionado.

Considerando que a concentração máxima a ser obtida era  $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ , os resultados descritos na tabela 07 nos mostram que as medidas entre padrões preparados de maneira diferentes possuem valores discordantes.

A partir dos valores obtidos na linha 2, onde foi utilizado somente DMF como branco e padrão de referência, podemos observar que o sinal é diminuído para os demais padrões e amostra sintética. Isto ocorre porque a presença do naftaleno nos demais padrões e amostras dificulta a eficiência da nebulização uma vez que as condições do solvente tornam-se extremamente alteradas. Verifica-se,

também, que o inverso ocorre quando os demais padrões são usados como referência para fazer a medida do padrão com DMF.

Tabela 07: Efeito das condições dos brancos e padrões

Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  de Cobre; SALO 5,0%, (2,0 mL, 15 min.); Naftaleno 20,0%, (2,0 mL, 20 min.); NaAc/HAc (2,0 mL, pH = 3,5)  
 Volume do solvente: 25,0 mL

	P1	P2	P3	P4	Amostra, $\mu\text{g mL}^{-1}$
P1	4,0 <sup>(*)</sup>	3,4	3,6	3,1	3,1
P2	4,8	4,0 <sup>(*)</sup>	4,4	3,7	3,7
P3	4,5	3,8	4,0 <sup>(*)</sup>	3,5	3,5
P4	5,1	4,3	4,7	4,0 <sup>(*)</sup>	4,0
Abs	0,648	0,550	0,586	0,517	-----

P1  $\Rightarrow$  branco e padrões preparados somente com DMF

P2  $\Rightarrow$  branco e padrões preparados por adição de 1,0 mL de solução de SALO 1,0% + 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0 % +  $\text{HNO}_3$  1mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF

P3  $\Rightarrow$  branco e padrões preparados por adição de 3,0 mL de solução de SALO 1,0% + 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0 % +  $\text{HNO}_3$  1mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF

P4  $\Rightarrow$  foram adicionados em 100,0 mL, a pH 3,50, 1,0 de solução de SALO 1,0% e após agitação, 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0% sob agitação. As soluções foram filtradas e dissolvidas com soluções de  $\text{HNO}_3$  1mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF

Amostra  $\Rightarrow$  100,0  $\mu\text{g}$  de cobre recuperado após procedimento de pré-concentração

Abs  $\Rightarrow$  absorvância

(\*)  $\Rightarrow$  padrão utilizado para fazer as medidas

Pode ser observado, também, que os padrões contendo acetona e etanol, solventes do naftaleno e SALO, linha 5, possuem um maior valor do sinal medido quando são medidos utilizando o padrão P4 como referência. Isto está ocorrendo devido a presença do etanol e

acetona misturado ao DMF. É citado na literatura /74/, que presença destes solventes aumentam a eficiência da nebulização devido a diferentes valores de tensão superficial, densidade e viscosidade. Eles também afetam os resultados porque agem sobre a própria chama, comportando-se como combustível auxiliar. O efeito devido às mudanças na tensão superficial é mais relevante, pois formam gotículas bem menores (menor tensão superficial), e daí evaporam-se mais facilmente. Desta maneira, levando-se em consideração que as amostras não contêm estes solventes misturados, quando suas medidas são feitas utilizando como referência os padrões preparados com quantidades de etanol e acetona misturados ao extrato orgânico (linhas 3 e 4), seus valores tornam-se menores em relação ao que deveria ser obtido ( $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Essas diferenças das condições dos padrões estudados podem ser melhor verificadas a partir de uma análise dos valores de absorvâncias obtidos, mostrados na linha 6 da tabela 07, onde para cada padrão utilizado são obtidos valores de absorvância bastante diferentes.

Observando-se, ainda, os valores medidos das amostras sintéticas para cada padrão estudado, e considerando-se que seu valor máximo era de  $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ , podemos verificar que o resultado entre padrão e amostra só foi concordante quando o padrão era preparado da mesma forma que as amostras. Este valor foi confirmado a partir de medidas da fase aquosa, após tratamento com  $\text{HNO}_3$  concentrado, onde foi verificado que o cobre não estava presente nesta fase.

Assim, com o objetivo de evitar possíveis erros durante as medidas para determinações do metal de interesse, os padrões e

---

brancos foram preparados utilizando o mesmo procedimento para o preparo das amostras.

## V.9 - Estudo de Interferentes

Foram estudados somente os íons que reagem com o SALO na faixa de pH próxima a do cobre /69/. O estudo foi feito para os íons Co(II), Fe(III), Ni(II) e Pb(II) a concentrações superiores a do cobre até 70 vezes.

A partir dos resultados descritos na tabela 08, pode ser observado que até a concentração estudada, os cátions Pb(II), Co(II) e Ni(II) não interferiram na determinação de cobre pelo sistema proposto, enquanto que o íon Fe(III) começa a interferir no sistema a partir de 500,0 µg. Este fato mostra que o reagente SALO é bastante seletivo para determinação de cobre nas condições avaliadas.

Estudou-se também o efeito do reagente auxiliar, tartarato de amônio, entre 100,0 e 400,0 mg, geralmente usado para controlar hidrólise de íons, principalmente o ferro. Foi observado que a partir de 200,0 mg o tartarato diminuiu o sinal em 7,0% chegando a 20,0% para 400,0 mg. Esta diminuição do sinal pode estar ocorrendo devido a reação do tartarato com o íon cobre do meio ( $\log k = 3,39$ ) /73/, o qual compete com a SALO dificultando a formação do seu complexo com cobre.

**Tabela 08: Efeito dos íons interferentes e do tartarato de amônio na determinação de cobre**

Condições: 100,0 µg de cobre; Salicilaldoxima 5,0% (2,0 mL; 15 min.); Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 20 min.); NaAc/HAc (2,0 mL, pH = 3,5)

Íon	Quantidade	Interferência
Co(II)	Até 7 mg	Não
Ni(II)	Até 7 mg	Não
Pb(II)	Até 4 mg	Não
Fe(II)	> 500 µg	Sim
Tartarato de Amônio	> 200 mg	Sim

Testes com concentrações de tartarato entre 10,0 e 150,0 mg foram feitos utilizando 500,0 µg de Fe(III) para verificar o seu efeito como mascarante. Foi observado que a partir de 20,0 mg de tartarato o efeito da adição do Fe(III) ao meio é mascarado. A partir do valor da constante de formação do complexo de tartarato de ferro ( $\log k = 6,49$ ) /73/, podemos observar que este complexo é bastante estável.

Desta maneira, foram usados 0,3 mL de soluções de tartarato de amônio 10,0% durante os experimentos para evitar a interferência do íon ferro.

## V.10 - Estudo do volume da Fase Aquosa

A princípio, neste teste foi utilizado 1,0 mL de soluções de SALO, tempo de complexação 13 minutos e 2,0 mL de naftaleno com tempo de digestão de 15 minutos. No entanto, foi verificado que, utilizando

estes parâmetros, a recuperação do cobre somente atingiu níveis acima de 99% para volume da fase aquosa de 100 mL. Este volume daria um fator de concentração muito baixo não sendo possível obter concentrações em níveis de centenas de  $\text{ng mL}^{-1}$ . Como os parâmetros utilizados estavam sendo usados em seus limites, os mesmos foram reavaliados e novos parâmetros foram definidos. Foram usados então 2,0 mL de solução de SALO 5,0%, a 15 minutos de agitação, 2,0 mL de solução de naftaleno 20,0%, a 20 minutos de agitação. Os padrões e brancos foram preparados tal como se preparam as amostras, como foi verificado no item 5.8.

Tabela 09: Efeito do volume da fase aq. na determinação de cobre

Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre; Salicilaldoxima 5,0% (2,0 mL; 15 min.); Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 20 min.); NaAc/HAc (2,0 mL, pH = 3,5)

Volume, mL	Recuperado, %
100	>99
200	>99
300	>99
400	>99
500	95

Neste teste foram utilizadas 100,0  $\mu\text{g}$  de cobre e volumes entre 100 e 500 mL da fase aquosa. Pode ser observado, pelos resultados apresentados na tabela 09, que a partir de 400 mL de amostra a recuperação de cobre cai para 95%. Isto ocorre porque, com o aumento do volume, há uma mudança na relação de equilíbrio entre o metal e o ligante. Sendo, então, este volume 4 vezes superior ao

obtido nas condições limites, o mesmo resulta num fator de concentração igual a 16 o que dá uma melhora bastante significativa no resultados finais sendo possível a determinação de espécies metálicas em níveis de traços.

### V.11 - Estudo da Retenção Mínima

Neste estudo foram utilizados volumes de solução que variaram entre 100 e 400 mL de amostras com quantidades diferentes de cobre variando entre 2,0 e 100,0  $\mu\text{g}$ .

Pelos resultados apresentados na tabela 10, podemos verificar que a quantidade mínima de cobre que pode ser recuperada, utilizando 400 mL de solução, foi de 5,0  $\mu\text{g}$ . Considerando que o volume final do solvente ( $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF) era de 25,0 mL, a concentração final da solução era 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Sendo o volume da solução de 400 mL, a concentração mínima a ser obtida é 12,5 ng  $\text{mL}^{-1}$  e o fator de concentração é de 16 vezes. Esta concentração está abaixo dos valores de cobre que são permitidos em águas naturais não poluídas /55/, o que mostra que o método é bastante eficiente para determinação de cobre neste tipo de matriz e, ainda, pode indicar um fator de poluição caso valores acima dos permitidos forem encontrados.

Tabela 10: Estudo da retenção mínima na determinação de cobre  
 Condições: 100,0 µg de cobre; SALO 5,0% (2,0 mL; 15 min.);  
 Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 20 min.); NaAc/HAc (2,0 mL, pH = 3,5)

Cu, µg	Volume da Solução, mL	Recuperado, %	Concentração Esperada, ng mL <sup>-1</sup>
2,0	100	>99	20,0
	200	>99	10,0
	300	95	6,7
5,0	100	>99	50,0
	200	>99	25,0
	300	>99	16,7
	400	>99	12,5
10,0	100	>99	100,0
	200	>99	50,0
	300	>99	33,3
	400	>99	25,0
20,0	100	>99	200,0
	200	>99	100,0
	300	>99	66,7
	400	>99	50,0
50,0	100	>99	500,0
	200	>99	250,0
	300	>99	166,7
	400	>99	125,0
100,0	100	>99	1000,0
	200	>99	500,0
	300	>99	333,3
	400	>99	250,0
	500	94	---

## V.12 - Curva Analítica

A curva de calibração, figura 07, foi feita a partir dos valores de duplicatas de cada padrão. A lei de Beer foi obedecida para faixa de

concentração de cobre de 0,2 a 5,6  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . O desvio padrão relativo, para 10 replicatas de solução 0,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , foi de 0,85%. Este valor obtido caracteriza o método proposto como bastante preciso. A sensibilidade para 1,0% de absorção, calculada a partir da curva de calibração, foi de 0,1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . O limite de detecção (LD) foi de 13  $\text{ng mL}^{-1}$  e o limite de determinação (LDM) foi de 44  $\text{ng mL}^{-1}$ . As equações para o cálculo do LD e LDM estão descritas no apêndice A.

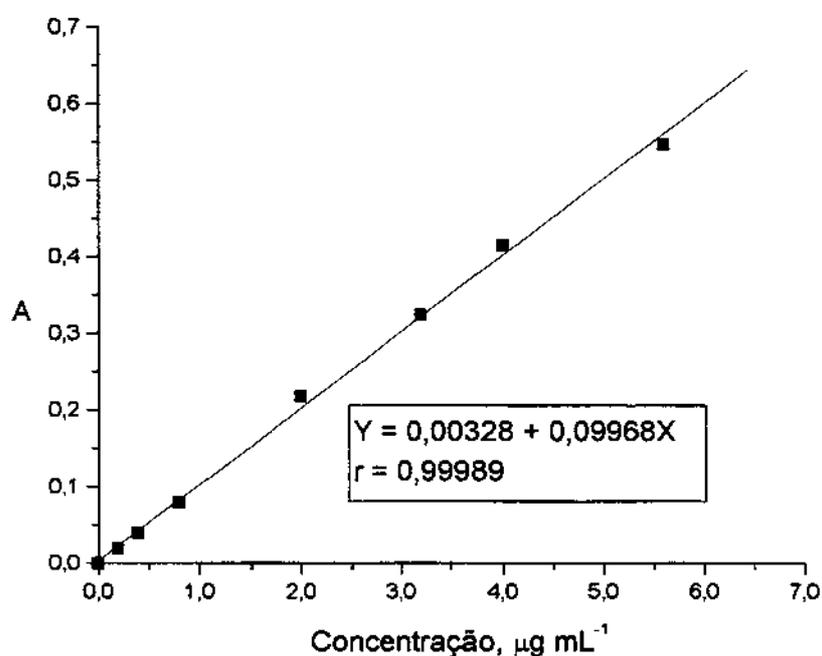


Figura 07: Curva analítica para determinação de cobre  
Condições: 400 mL de amostra; SALO 5,0%, (2,0 mL, 15 min.);  
Naftaleno 20,0%, (2,0 mL, 20 min.); Tampão NaAc/HAc, pH = 3,5,  
Volume do solvente: 25,0 mL

## V.13 – Amostras

### V.13.1 – Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral

Amostras de 400 mL de água das Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral foram dopadas com quantidades crescentes de cobre e, após o procedimento de pré-concentração, o cobre foi quantificado por espectrometria de absorção atômica com chama. Para validação do método, as amostras de água das lagoas foram analisadas utilizando um método alternativo /75/ e o cobre foi determinado pelas técnica de ICP-OES. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 11.

Tabela 11: Determinação de cobre em águas naturais

Condições: 400 mL de amostra; SALO 5,0% (2,0 mL; 15 min.);

Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 20 min.); Tampão Acetato (2,0 mL, pH = 3,5)

	Adicionado, $\mu\text{g}$	Recuperado, $\mu\text{g}$	Método Alternativo, $\text{ng mL}^{-1}$
Lagoa Unicamp	10,0	9,8 (98%)	ICP-OES
	20,0	20,0 (100%)	$0,65 \pm 0,07$
	40,0	39,9 (>99%)	
Lagoa Taquaral	10,0	9,7 (97%)	$0,80 \pm 0,02$
	20,0	19,8 (99%)	
	40,0	39,3 (98%)	

Pode ser verificado, através do resultados descritos na tabela 11, que a quantidade de cobre presente nas amostras de águas das

lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral estão abaixo do limite de determinação do método proposto. Estes resultados foram obtidos a partir de um método alternativo [75], onde o cobre foi quantificado pela técnica ICP-OES.

No entanto, apesar da concentração determinada estar abaixo do limite de determinação, o método proposto neste trabalho mostrou-se bastante eficiente uma vez que a quantidade de cobre adicionado em amostras dopadas foi recuperada sem perdas expressivas. Levando em consideração os bons resultados obtidos amostras de águas das Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral, utilizando o método proposto, o mesmo pode ser aplicado em outras amostras de águas naturais.

#### V.13.2 – Amostras de Folhas de Café

O método também foi aplicado para determinação de cobre em amostras de folhas de café, fornecidas pelo CENA. As amostras, cerca de 0,500 g, foram preparadas a partir de uma digestão com ácido nítrico e ácido perclórico em bloco digestor. Após o tratamento, as soluções foram diluídas com 50,0 mL de água desionizada e o excesso de ácido foi eliminado a partir da evaporação das soluções. O cobre foi determinado a partir de medidas diretas por AAS e ICP-OES e, também, por AAS após etapa de separação e pré-concentração proposta neste trabalho. Os resultados, obtidos por triplicatas, estão descritos na tabela 12.

**Tabela 12: Determinação de cobre em amostras de folhas de café**  
 Condições: 100,0 mL de amostra; SALO 5,0%, (2,0 mL, 15 min.);  
 Naftaleno 20,0%, (2,0 mL, 20 min.); Tampão NaAc/HAc, pH = 3,5

	Método Proposto	AAS	ICP-OES
Concentração, $\mu\text{g/g}$	$18,1 \pm 2,5$	$18,0 \pm 0,4$	$18,6 \pm 1,9$

A partir dos resultados apresentados, podemos observar que os valores obtidos pelo método proposto são bastante concordantes com os obtidos pelas medidas diretas. Observa-se, ainda, que as medidas diretas das amostras via AAS e ICP-OES possuem valores bastante próximos. Este fato revela que o método proposto é bastante exato e pode ser aplicado para determinação de cobre em amostras de folhas de café.

Com base nos ótimos resultados obtidos para folhas de café, outras plantas podem ser testadas para verificar possibilidade de separação e determinação de cobre a partir do método proposto neste trabalho.

#### V.14 - Estudo do pH da Fase Aquosa para Níquel

Diante dos resultados encontrados na literatura /76/ envolvendo a reação do SALO e íons  $\text{Ni}^{2+}$ , decidiu-se pela execução de testes prévios e avaliações da potencialidade analítica para separar e determinar níquel por meio da adsorção com naftaleno microcristalino.

Este estudo foi feito utilizando as mesmas condições otimizadas para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Foram utilizados 100 mL de soluções contendo 100,0  $\mu\text{g}$  de níquel, sendo a faixa de pH estudada entre 2,0 e 11,0.

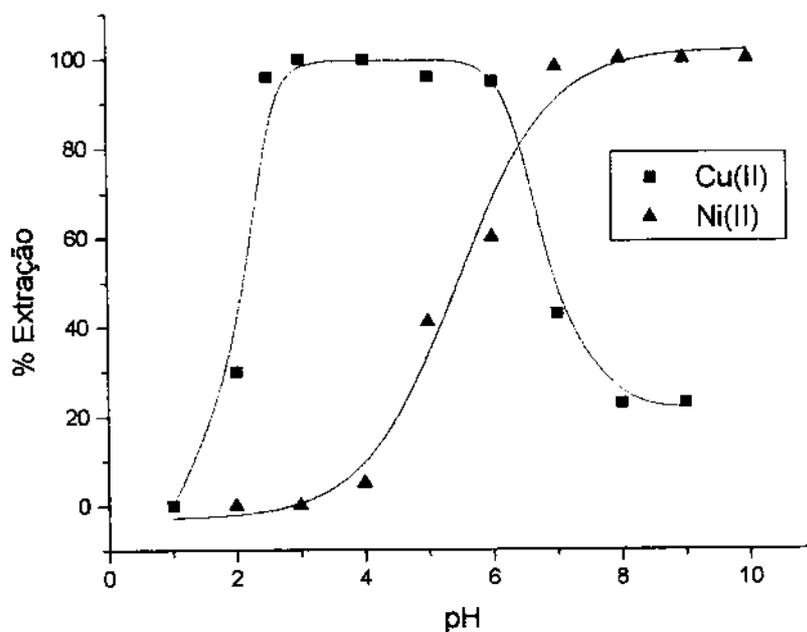


Figura 08: Curva de extração de cobre e níquel versus pH da fase aquosa

Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  do metal; SALO 5,0% (2,0 mL; 15 min.); Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 20 min.); solvente:  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em DMF

Uma análise do gráfico, figura 08, nos mostra que os melhores resultados foram obtidos para valores de pH entre 7,0 e 11,0. Observa-se que esta faixa é bastante diferente em relação à obtida para o íon cobre, o que mostra que os dois íons podem ser determinados e separados utilizando SALO em valores de pH bastante distintos. Esta é uma das principais vantagens quando se trabalha com sistemas de pré-concentração utilizando reagentes

quelantes /16/. A reação de íons metálicos com agentes complexantes em pH distintos resulta num aumento da sensibilidade e seletividade do método analítico, fazendo com que a determinação do metal de interesse seja quantitativa.

## V.15 - Estudo do Tampão

A partir dos resultados obtidos no estudo do pH da fase aquosa, foi feita uma avaliação de um sistema tampão a ser utilizado durante o procedimento de extração. Para este estudo, foram utilizados 2,0 mL do tampão fosfato em pH = 7,9.

A utilização deste tampão foi bastante eficiente, sendo que a recuperação de níquel adicionado atingiu valores maiores que 99,0%. Assim, os próximas etapas foram feitas utilizando 2,0 mL do tampão fosfato pH = 7,9.

No entanto, apesar de terem sido obtidos bons resultados utilizando este tampão, é citado na literatura /77/ que este reagente possui o inconveniente de que em muitos casos vários íons metálicos são precipitados com fosfato, inclusive o íon  $\text{Ni}^{2+}$ .

Baseado neste fato, uma sugestão para trabalhos futuros é a avaliação de outro sistema para tamponar o meio, por exemplo, o tampão  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ , pH 9,5, tendo como objetivo a substituição do tampão fosfato para minimizar possíveis erros durante a determinação de níquel pelo sistema de pré-concentração proposto.

## V.16 - Estudo do Volume da Fase Aquosa

Neste estudo foram utilizados 100,0  $\mu\text{g}$  de níquel e os volumes das soluções foram variados entre 100 e 500 mL. As condições utilizadas foram as mesmas obtidas nos estudos de otimização do íon cobre.

Tabela 13: Efeito do volume da fase aq. na determinação de níquel  
Condições: 100,0  $\mu\text{g}$  de níquel; SALO 5,0% (2,0 mL; 15 min.); Naftaleno 20,0% (2,0 mL, 20 min.); Tampão Acetato (2,0 mL, pH = 3,5)

Volume (mL)	Recuperado (%)
100	>99
200	>99
300	>99
400	92
500	89

Pode ser verificado pelos resultados obtidos na tabela 13, que a recuperação de níquel foi eficiente até o volume de 300 mL. A partir de 400 mL já pode ser observado uma perda de sinal na recuperação do íon  $\text{Ni}^{2+}$ . Este fato ocorre porque, com o aumento do volume e os demais parâmetros constantes, as condições de equilíbrio são alteradas dificultando a reação do metal com o quelante. Considerando que o volume final da amostra é de 25,0 mL, o fator de concentração obtido é igual a 12. Ainda que este fator de

---

concentração obtido seja considerado um bom valor para determinação de traços, estudos envolvendo a otimização das variáveis do sistema de pré-concentração devem ser feitos, em especial a reavaliação do tampão utilizado.

Estes parâmetros a serem estudados ficam aqui como sugestão para trabalhos futuros e tem como objetivo estabelecer uma metodologia para separação e determinação de níquel em águas naturais utilizando naftaleno microcristalino.

---

## VI – CONCLUSÃO

Com base nos resultados descritos podemos concluir o seguinte:

- a) O método proposto é bastante simples, relativamente rápido e econômico
- b) O Naftaleno apresentou excelentes características adsorventes frente ao complexo de SALO com cobre e níquel
- c) SALO é um reagente bastante seletivo para determinação de cobre pelo sistema proposto
- d) A recuperação de cobre em amostras dopadas de águas das Lagoas da Unicamp e do Parque Taquaral demonstrou que o método é bastante eficiente
- e) Em estudos de retenção mínima pode ser verificado que o cobre pode ser determinado até a concentração de  $12,5 \text{ ng mL}^{-1}$
- f) Resultados obtidos em testes preliminares indicam que o método proposto também poderá ser aplicado para separação e determinação de níquel em águas naturais, após otimização dos parâmetros analíticos envolvidos na reação

---

## APÊNDICE A

Sensibilidade (a): é definida como o coeficiente angular da curva de calibração.

### Cálculo do Limite de Detecção e Limite de Determinação /78/

Limite de detecção de um método é definido como sendo a menor concentração da substância de interesse para qual o método produz uma resposta que difere da resposta produzida pelo branco e, limite de determinação de um método representa a mais baixa concentração da substância de interesse que pode ser determinada de forma quantitativa, com precisão e exatidão aceitáveis, utilizando um procedimento experimental. Para calcular o limite de detecção e limite de determinação, o branco foi medido 10 vezes. Os cálculos foram feitos utilizando as equações:  $LD = 3 s/a$  e  $LDM = 10 s/a$  onde,  
s= desvio padrão para 10 medidas do branco  
a= coeficiente angular da curva de calibração

### Desvio Padrão Relativo (DPR) /79/

Para calcular o desvio padrão relativo foram feitas 10 replicatas das soluções a  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$  e foi calculado utilizando a equação:

$DPR (\%) = (s/xm) 100$ , onde,

s= Desvio padrão para 10 replicatas

xm= média das 10 replicatas.

---

**APÊNDICE B****Procedimento para Determinação de Cobre, em Lagoas da Unicamp e Taquaral, Utilizando Método Alternativo /75/**

Amostras de 1000 mL foram colocadas em frascos de polietileno e adicionados 10,0 mL de soluções de  $\text{MgSO}_4$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após agitação vigorosa, o precipitado foi formado e a solução ficou sob repouso por 24 horas. O precipitado, numa suspensão de cerca de 150,0 mL, foi centrifugado (3000 rpm por 15 minutos) por duas vezes, em tubo de centrífuga de vidro, e o sobrenadante foi removido. O precipitado foi dissolvido com 5,0 mL de solução de  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para oxidar a matéria orgânica, foram adicionadas 3 a 5 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Após o tratamento as amostras foram transferidas para balões de 10,0 mL e o volume completado com água desionizada.

O branco foi preparado, com água desionizada, utilizando o mesmo procedimento para o preparo das amostras. No entanto, o procedimento foi feito duas vezes sendo que, o primeiro precipitado não foi utilizado e, o segundo foi dissolvido em solução de  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os padrões foram preparados por diluição das soluções estoque mantendo a mesma concentração de  $\text{HNO}_3$  como as amostras dissolvidas.

As determinações foram feitas por aspiração das soluções das amostras utilizando a técnica de ICP-OES.

---

**VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**/1/ - A.R. Sarkar, P.K. Datta, M. Sarkar, Sorption Recovery of Metal Ions Using Silica Gel Modified With Salicylaldoxime, *Talanta*, 43, (1996), 1857-1862.**

**/2/ - D.L. Tsalev and Z.K. Zaprianov, Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practics, Vol. 1, CRC Press Inc., Boca Raton, Flórida, 1984.**

**/3/ - M. Stoepler, Hazardous Metals in the Environment, cap. 14, Elsevier, New York, 1992.**

**/4/ - A. Walsh, The Application of Atomic Spectra to Chemical Analysis, *Spectrochim. Acta*, 7, (1995), 108-117.**

**/5/ - A.L. Wilson, The Chemical Analysis of Water, Analytical Sciences Monograph., The Soc. for Anal. Chem., London, 1974.**

**/6/ - R.K. Sharma, Column Chromatographic Preconcentration and Separation of Cobalt in Vitamin, an Alloy and an Ore Using Chelating Resin Containing Acenaphthenequinone Monoxime Supported Over Naphthalene, *Analyst*, 120, (1995), 2203–2205.**

/7/ - S. Puri, R.K. Dubey, M.K. Gupta, B.K. Puri, **Differential Pulse Polarographic Determination of Gallium and Niobium in Samples After Preconcentration of Their Quinolin-8-olate Complexes on Microcrystalline Naphthalene**, *Anal. Lett.*, 31:(5), (1998), 841-857.

/8/ - M.A. Taher, A.M. Dehzoei, B.K. Puri, S. Puri, **Derivate UV – Visible Spectrophotometric Determination of Nickel in Alloys and Biological Samples After Preconcentration With The Ion Pair of 2-Nitroso-1-Naphthol-4-Sulphonic Acid and Tetradecyldimethylbenzelammonium Chloride onto Microcrystalline Naphthalene or by a Column Method**, *Anal. Chim. Acta*, 367, (1998), 55-61.

/9/ - M. Satake, Y. Matsumura and T. Fujinaga, **Spectrophotometric Determination of Nickel After Separation by Absorption of its  $\alpha$ -Furildioxime Complex on Naphthalene**, *Talanta*, 25, (1978), 718-720.

/10/ - J. Minczewski, J. Chwastowska and R. Dybczynski, **Separation and Preconcentration Methods Inorganic Trace Analysis**, Ellis Harwood, Chichester, 1982.

/11/ - D.E. Leyden and W. Wegscheider, **Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples**, *Anal. Chem.*, 53, (1981), 1059-1065.

- /12/ - G.H. Morrison and H. Freiser, **Solvent Extraction in Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, New York, 1957.
- /13/ - J. Stary, **The Solvent Extraction of Metals Chelates**, Pergamon Press Ltd., New York, 1964.
- /14/ - A.K. De and S.M. Khopkar, **Solvent Extraction of Metals**, Van Nostrand, London, 1970.
- /15/ - B.K. Puri and S. Balani, **Column Chromatographic Preconcentration of Copper in Alloys and Complex Materials Using 9,10 Phenanthrenequinone monoxime, Supported on Naphthalene**, *Anal. Lett.*, 25(3), (1992), 593-606.
- /16/ - Yu. A. Zolotov and N. M. Kuz'min, **Preconcentration of Trace Elements**, Elsevier, N.Y., 1990.
- /17/ - M.I.M.S. Bueno, L.C. do Amaral, **X-ray Fluorescence Determination of Adsorbed Copper on Activated Charcoal After Glycerin Complexation**, *Química Nova*, 21:(4), (1998), 434-436.
- /18/ - M. Endo, K. Suzuki, S. Abe, **Novel Preconcentration Technique for Trace Metal Ions by Agregate Film Formation. Spectrophotometric Determination of Copper (II)**, *Anal. Chim. Acta*, 364, (1998), 13-17.

/19/ - S.L.C. Ferreira, H.C. dos Santos, J.R. Ferreira, N.M.L. de Araújo, A.C.S. Costa, D.S. de Jesus, **Preconcentration and Determination of Copper and Zinc in Natural Water Samples by ICP-AES After Complexation and Sorption on Ambertlite XAD-2**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9:(6), (1998), 525-530.

/20/ - M. Soyak, L. Elci and M. Dogan, **Determination of Trace Amounts of Cobalt in Natural Water Samples as 4-(2-Thiazolylazo) Resorcinol Complex After Adsorptive Preconcentration**, *Anal. Lett.*, 30:(3), (1997), 623-631.

/21/ - R. Li, Z. Jiang, L. Mao, H. Shen, **Adsorbed Resin Phase Spectrophotometric Determination of Nickel**, *Anal. Chim. Acta*, 363, (1998), 295-299.

/22/ - S. Singhal, P. Chandak and S.P. Mathur, **Spectrophotometric Determination of Nickel (II) and Palladium (II) by Preliminary Adsorption of Their 1-Phenyl-3-(2-thiazolyl)thioarea Complex on Polyurethane Foam**, *J. Ind. Chem. Soc.*, 74:(9), (1997), 695-696.

/23/ - S. Akman, H. İnce and U. Koklu, **Determination of Some Trace Elements in Sea-Water by Atomic Absorption Spectrometry After Concentration With Modified Silicas**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, (1992), 187-189.

/24/ - R.K. Sharma, **Solid-Phase Extraction of Trace Metals Ions Using Low-Melting Extractants**, *Microchem. J.*, 51, (1995), 289-311.

/25/ - B.K. Puri, K.W. Jackson and M. Katyal, **Analytical Applications of the Technique of Solid-Liquid Separation after Liquid-Liquid Extraction**, *Microchem. J.*, **36** (1987), 135-158.

/26/ - T. Fuginaga, T. Kuwamoto and E. Nakayama, **Solid-Liquid Separation After Liquid-Liquid Extraction**, *Talanta*, **16**, (1969), 1225-1226.

/27/ - A. Kurmar and R.K. Shukla, **Spectrophotometric Determination of Zinc and Cadmium After Coprecipitation of Their Piperidinedithiocarbamates onto Microcrystalline Naphthalene and Replacement With Copper**, *J. A. Chem. URSS*, (1990), 221-225.

/28/ - A. Kumar, N. Mathur, P. Mathur and S.P. Mathur, **Spectrophotometric Determination of Vanadium (V) by Adsorption of its N-p-bromophenyl Thiobenzolhydroxamic Acid Complex on Crystalline Naphthalene**, *Revue Roum. de Chim.*, **43**:(1), (1998), 3-5. *Apud Anal. Abstr. ISSN number 0035-3930, 1998.*

/29/ - R.K. Dubey, S. Puri, M.K. Gupta and B.K. Puri, **Preconcentration of Indium(III) from Complex Materials After Adsorption of its Morpholine-4-dithiocarbamate on naphthalene or Using Morpholine-4-dithiocarbamate-cetyltrimethylammonium Bromide-naphthalene Adsorbent**, *Anal. Lett.*, **31**:(15), (1998), 2729-2746.

/30/ - J. Gao, G. Hu, J. Kang and G. Bai, **1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) as Extractant in Solid-Liquid Extraction of Some Trivalent Rare Earth Elements**, *Talanta*, 40, (1993), 195-200.

/31/ - M.A. Taher, S. Puri, M.K. Gupta, B.K. Puri, **Preconcentration of Thallium with 2-nitroso-1-naphthol-4sulfonic Acid and Tetradecyldimethylbenzylammonium Chloride on Microcrystalline Naphthalene and its Determination by DPP**, *Indian J. Chem.*, 36A, (1997), 913-916.

/32/ - R.K. Dubey, A. Bhalotra A., M.K. Gupta and B.K. Puri, **Differential Pulse Polarographic Determination of Uranium (VI) in Standard and Synthetic Samples After Adsorption of its Quinoli-8-olate on Microcrystalline Naphthalene**, *Annali di Chimica*, 88:(9-10), (1998), 719-729. *Apud Anal. Abstr. ISSN number 0003-4592*, 1998.

/33/ - V. Bhagavathy, M.L.P. Reddy, P.T. Rao and A.D. Damodaram, **Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Determination of Lanthanides after Preconcentration on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Modified Naphthalene**, *J. Rad. Nucl. Chem.*, 149, (1991), 35-40.

/34/ - T. Nagahiro, B.K. Puri, M. Katyal and M. Satake, **Determination of Nickel by Flame Atomic-Absorption Spectrophotometric After Separation by Adsorption of its Nioxime Complex on Microcrystalline Naphthalene**, *Talanta*, 31, (1984), 1008-1009.

/35/ - M.C. Mehra, B.K. Puri, K. Iwasaka and M. Satake, **Determination of palladium by Atomic-Absorption Spectrophotometry After Adsorption of its Acenaphthenequinone Dioxime Complex on Microcrystalline Naphthalene**, *Analyst*, 110, (1985), 791-793.

/36/ - J.L. Lin, **Determination of Metals After Collection of Their Acenaphthenequinone Dioxime Complexes on Microcrystalline Naphthalene**, *Analyst*, 113, (1988), 423-427.

/37/ - M. Satake, K. Ishida, B.K. Puri and S. Usami, **Preconcentration of Copper in Water Samples with 2-Mercaptobenzothiazole on Naphthalene**, *Anal. Chem.*, 58, (1986), 2502-2504.

/38/ - A.P. Anjos, **Determinação de Traços de Manganês por Espectrofotometria de Absorção Atômica Após Pré-Concentração Seletiva em Coluna Contendo 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol (PAN) Adsorvido em Naftaleno Microcristalino**, Dissertação de mestrado, IQ/ Unicamp, Campinas, 1992.

/39/ - L.D.P. Cornejo Ponce, **Determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama, Após Procedimento de Extração Líquido-Sólido Utilizando Naftaleno Modificado com PAN**, Tese de Doutorado, IQ/ Unicamp, Campinas, 1995.

/40/ - J. Miura, S. Arima and M. Satake, **Tetradecyldimethylbenzylammonium Thiocyanate Adsorbent Supported on Naphthalene for the Preconcentration and Determination of Cobalt in Aluminium Alloys and Steels Using Atomic Absorption Spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, 237, (1990), 201-206.

/41/ - M. Satake, J.R. Lee, B.K. Puri and M. Katyal, **Column Preconcentration of Copper with Ion-Pair of 2-Nitroso-1-Naphthol-4-Sulfonic Acid and Tetradecyldimethylbenzylammonium Chloride Supported on Naphthalene prior to Dissolution and Copper Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry**, *Analisis*, 20, (1992), 49-53.

/42/ - M. Satake, T. Nagahiro and B.K. Puri, **Column Preconcentration of Cobalt in Alloys and Pepperbush Using 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol and Ammonium Tetrphenylborate Adsorbent Supported on Naphalene with Subsequent Determination Using Atomic Absorption Spectrometry**, *Analyst*, 118, (1993), 85-88.

/43/ - J.P. Pancras, B.K. Puri, M.A. Taher, A.M. and A. Sheibani, **Preconcentration of Trace Cobalt With the Ion Pair of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and Tetrphenylborate onto microcrystalline naphthalene or Column Method and its Determination by Derivative Spectrophotometry**, *Talanta*, 46:(5), (1998), 1107-1113.

/44/ - M.A. Taher, S. Puri, M.K. Gupta and B.K. Puri, **First Derivative Spectrophotometric Determination of Palladium After Column Preconcentration With 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Supported on Naphthalene**, *Ind. J. Chem. Techn.*, 5:(5), (1998), 321-326.

/45/ - M.A. Taher, **Application of The Ion Pair of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and Ammonium Tetrphenylborate onto Microcrystalline Naphthalene. A Column Method for Preconcentration of Trace Palladium and Determination by Third Derivative Spectrophotometry**, *Anal. Lett.*, 31:(12), (1998), 2115-2131.

/46/ - M.A. Taher, B.K. Puri, **Differential Pulse Polarographic Determination of Tin in Alloys and Environmental Samples After Preconcentration With the Ion Pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulphonic acid and Tetradecyldimethylbenzylammonium Chloride onto Microcrystalline or by Column Method**, *Talanta*, 48:(2), (1999), 355-362.

/47/ - E. Matoso, N. Bacchan e S. Cadore, **Separação e Pré-concentração de Cobalto em Águas Naturais Usando Espectrometria de Absorção Atômica por chama Após Adsorção do Complexo com 2-nitroso-1-naftol em Naftaleno Microcristalino**, Trabalho apresentado na 19<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ – Poços de Caldas/ 1996.

/48/ - E. Matoso, N. Baccan e S. Cadore, **Determinação Simultânea de Cobre e Níquel com PAN (piridilazo-azo-naftol) Adsorvido em Naftaleno Microcristalino e Detecção por Absorção Atômica por Chama**, Trabalho apresentado no 9<sup>o</sup> Encontro Nacional de Química Analítica/ ENQA – USP/ São Carlos/ 1997.

/49/ - F.C.M. Silva, N. Baccan e S. Cadore, **Determinação de Bismuto por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama Após Separação por Adsorção do Complexo com Nioxima em Naftaleno Microcristalino**, Trabalho apresentado na 20<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ/ Poços de Caldas/ 1997.

/50/ - M. Baccan, N. Baccan e S. Cadore, **Determinação de Ferro em Chás Usando Espectrometria de Absorção Atômica com Chama Após Pré-concentração com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) Adsorvido em Naftaleno Microcristalino**, Trabalho Apresentado no VI Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos/ ITAL/ Campinas/ 1998.

/51/ - L.T.M. Moraes, S. Cadore e N. Baccan, **Separação e Determinação de Níquel em Chá Usando Espectrometria de Absorção Atômica por Chama e Adsorção do Complexo com Ciclohexanodiona Dioxima (Nioxima) em Naftaleno Microcristalino**, Trabalho Apresentado no VI Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos/ ITAL/ Campinas/ 1998.

/52/ - H.G. Seiler and H. Sigel, **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds**, Marcel Dekker, 1988.

/53/ - V. Sargentelli, A.E. Mauro e A.C. Massabni, **Aspectos do Metabolismo do Cobre no Homem**, *Química Nova*, 19, (1996), 290-293.

/54/ - R.C. de Angelis, **Fisiologia da Nutrição**, 3<sup>a</sup> Ed., Ed. Livraria Nobel S. A., São Paulo, 1986.

/55/ - Resolução CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986, D.O. União 30/07/86.

/56/ - W. Mertz, **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, Vol. 1, Cap. 10, 5<sup>a</sup> Ed., Academic Press, San Diego, 1987.

/57/ - B. Holynska, B. Ostachowicz and D. Wegrzynek, **Simple Method of Determination of Copper, Mercury and Lead in Potable Water With Preliminary Pre-concentration by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry**, *Spectrochim. Acta Part B*, 51, (1996), 769-773.

/58/ - K. Cundeva, T. Stafilov and S. Atanasov, **Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper and Manganese After a Preconcentration by Precipitate Flotation**, *Analisis*, 24, (1996), 371-374.

/59/ - M. Soylak, I. Narin and M. Dogan, **Trace Enrichment and Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead, Copper, Cadmium and Nickel in Drinking Water Samples by Use of an Activated Carbon Column**, *Anal. Lett.*, 30 (15), (1997), 2801-2810.

/60/ - N.N. Meeravali and S.J. Kumar, **Rapid Slurry Atomization Using Transverse Heated Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Cadmium, Copper, Manganese and Lead in Biological Reference Materials**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, (1998), 647-652.

/61/ - T. Blanco, N. Maniasso, M.F. Giné and A.O. Jacinto, **Liquid-Liquid Extraction in Flow Injection Analysis Using an Open-phase Separator for the Spectrophotometric Determination of Copper in Plants Digests**, *Analyst*, 123, (1998), 191-193.

/62/ - H. Alemu and B.S. Chandravanshi, **Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper(II) With N-phenylcinnamohydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrodes**, *Anal. Chim. Acta*, 368, (1998), 165-173.

/63/ - W. Mertz, **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, Vol. 1, Cap. 8, 5<sup>a</sup> Ed., Academic Press, San Diego, 1987.

/64/ - K. Kruger, **Organic Reagents in Metal Analysis**, Pergamon Press, New York, 1973.

/65/ - R.B. Singh, B.S. Garg and R.P. Singh, **Oximes as Spectrometric Reagents - A Review**, *Talanta*, 26, (1979), 425-444.

/66/ - P.B.S. Reddy and B. Rao, **Extraction of Mn (II) with Salicylaldoxime - Synergic effect of Pyridine**, *J. Ind. Chem. Soc.*, 57, (1980), 346-347.

/67/ - M.K. Sherif, S.M. Khalifa, R.M. Mahfooz and H.F. Aly, **Effect of Solvent Extraction of Co(II) by Salicylaldoxime**, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 47, (1981), 11-18.

/68/ - T. Takeuchi, M. Susuki and M. Yanaginawa, **Some Observations on the Determination of Metals by AAS Combined with Extraction**, *Anal. Chim. Acta*, 36, (1966), 258.

/69/ - I. Dahl, **The Application of Salicylaldoxime in Solvent Extraction**, *Anal. Chim. Acta*, 41, (1968), 9-14.

/70/ - J. Aznárez, J.C. Vidal and J.M. Rabadán, **Anodic-stripping Voltammetry of Metal Complexes in Non-Aqueous Media After Extraction: Determination of Copper with Salicylaldoxime**, *Analyst*, 111, (1986), 619-624.

/71/ - M. Sarkar, **Conductimetric Determination of Some Metal Ions Using Salicylaldoxime as the Reagent**, *Analyst*, 116, (1991), 537-539.

/72/ - M.L.A.M. Campos and C.M.G. Van Der Berg, **Determination of Copper Complexation in Sea Water by Cathodic Stripping Voltammetry and Ligand Competition with Salicylaldoxime**, *Anal. Chim. Acta*, 284, (1994), 481-496.

/73/ - A.E. Martell and R.M. Smith, **Critical Stability Constants**, Vol. 3 Plenum Press, New York, 1977.

/74/ - L. Ebdon, **An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy**, Heyden, London, 1982, p.18.

/75/ - P. Andersson and J.Ingri, **A Rapid Preconcentration Method for Multielement Analysis of Natural Freshwaters**, *Water Res.*, 25:(5), (1991), 617-620.

/76/ - H.C. Eshelman and J.E. Dean, **Extraction and Flame Spectrophotometric Determination of Nickel**, *Anal. Chem.*, 33, (1961), 1339.

/77/ - S.R. Poulson, J.I. Drever, **Aqueous Complexing of Nickel and Zinc With 3-(N-morpholino)propanesulfonic Acid and the Solubility Produces of Nickel and Zinc Hydroxides**, *Talanta*, 43:(11), (1996), 1975-1981.

/78/ - Analytical Methods Comittee, **Recomendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit**, *Analyst*, 112:(2), (1987), 199-204.

---

/79/ - G.D. Christian, **Analytical Chemistry**, 5<sup>a</sup> Ed., Wiley, 1994, p.25.