

ESTUDO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE ÍONS Al^{3+} COM 8-HOx E FASE ÚNICA DOS SOLVENTES ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO

EDUARDO SANTOS ALMEIDA¹, SEBASTIÃO DE PAULA EIRAS^{1*}

RESUMO

Um procedimento para possível determinação de íons Al^{3+} em águas empregando 8-Hidroxiquinolina como agente complexante e uma mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio é apresentado. A mistura ternária homogênea empregada é composta por 15,0 mL de água, 12,5 mL de etanol e 1,0 mL de clorofórmio. O íon Al^{3+} é introduzido pela porção aquosa e o complexante pelo clorofórmio. A curva de calibração para a determinação espectrofotométrica a 390 nm, após a extração do íon com 30,0 mL de solução $NaNO_3$ $8,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} a pH 6,0 e temperatura de 20 °C, e leitura direta na fase orgânica, é dada por $\Delta Abs = 0,592C_{Al^{3+}} + 0,004$ ($r^2=0,999$). Os íons Zn^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} , são interferentes, exigindo o uso de uma solução mascarante composta por $NH_{3(conc)}$ e solução de KSCN 0,1% m/v.

PALAVRAS CHAVE: Espectrometria de absorção molecular, 8-Hidroxiquinolina, alumínio, mistura ternária de solventes, extração.

ABSTRACT

A procedure for the determination of Al^{3+} ions in water using to 8- Hydroxyquinoline as complexing agent and the ternary solvent system water-ethanol-chloroform is presented. The ternary solvent system is composed by 5.0 mL of water, 10.0 mL of ethanol and 5.0 mL chloroform. The Al^{3+} ions are introduced by the aqueous portion and the complexing by the chloroform portion. The calibration curve for the spectrophotometric determination at 390 nm, after aluminum extraction with 30,0 mL of 8.0×10^{-3} mol L^{-1} $NaNO_3$ solution at pH 6,0 and at 20 ° C, and the direct reading in the organic phase is given by $\Delta Abs = 0,592C_{Al^{3+}} + 0,004$ ($r^2=0,999$). The Zn^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} ions are interfering species, and then the use of a masking solution consisting of $NH_{3(conc)}$ and 0,1% m/v KSCN solution.

KEYWORDS: Molecular absorption spectroscopy, 8-Hidroxyquinoline, aluminum, ternary solvent system, extraction.

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, Bloco 1D, Uberlândia-MG, CEP: 38.400-902. *speiras@ufu.br

1) INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para a existência da vida. Foi na água que a vida se desenvolveu, e seria difícil imaginar a existência de qualquer forma de vida na ausência deste recurso vital. A água tem sido de extrema importância para o homem desde a descoberta de que a produção de alimentos dependia da oferta de água usada no cultivo. Devido a isso as grandes cidades egípcias (5.000 a.C.) se desenvolveram próximos a rios que atendessem as suas demandas domésticas e agrícolas.

A qualidade da água é tão importante quanto a sua disponibilidade. Em muitas regiões a contaminação dos recursos hídricos, em consequência da falha em separar os efluentes dos cursos de abastecimento de água, torna-a imprópria para o consumo humano. Com o intuito de preservar esse recurso tão importante, órgãos como o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (RESOLUÇÃO Nº 357, 17 DE MARÇO DE 2005) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (PORTARIA Nº 36/MS/GM, 19 DE JANEIRO DE 1990) estabelecem padrões orgânicos e inorgânicos para o controle de qualidade da água.

Um dos parâmetros inorgânicos é a quantidade de alumínio dissolvido nas águas naturais, que assume um papel importante devido à sua participação nas reações de intemperismo, na diagênese de sedimentos, na sua toxidez, quando em altas concentrações, para animais, plantas e ao homem, além de ser amplamente utilizado no tratamento de águas (JACINTHO, et al.; 1989).

O alumínio, terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, é encontrado em diversas formas como: silicatos (feldspatos, micas, caulim, argila), topázio ($\text{Al}_2[(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4]$), coríndon (Al_2O_3), rubi (Al_2O_3 com inclusão de Cr_2O_3), safira (Al_2O_3 com inclusão de TiO_2 e Fe_2O_3), e bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que é seu principal minério de extração (CARVALHO & GONÇALVES, 2001). Nessas formas o alumínio não apresenta nenhum risco em potencial na contaminação de águas naturais, ocorrendo em concentrações menores que $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo a concentração tolerável de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, no entanto, em águas com baixo pH ($< 4,0$) a concentração de cátions livre (Al^{3+}) aumenta significativamente (MARQUES, 2006), podendo chegar a valores de $14,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Valores anômalos de íon alumínio podem afetar todo o ecossistema de uma região. Um alto teor desse íon dissolvido em águas naturais ácidas faz com que a maioria das espécies de peixes seja vulnerável a essa condição, pois o íon alumínio pode precipitar na forma de gel quando entra em contato com as brânquias, menos ácidas, dos peixes sufocando-

os (BAIRD, 2002). Além disso, o íon alumínio pode afetar a fisiologia reprodutiva de algumas espécies de peixes (CORREIA, 2008).

Nos solos, as principais interações da água são determinadas em grande parte pelos equilíbrios ácido-base estabelecidos por regimes tamponados que variam conforme o tipo de solo. A água acidificada, muito das vezes derivada de ações antropogênicas, passa através do solo, onde é neutralizada pelo calcário ou por minerais de argila. Esse equilíbrio natural é perturbado quando há uma acidificação excessiva, resultado de entradas ácidas que excedem a capacidade tamponante do solo (SPIRO & STIGLIANI, 2008).

Em algumas reações de intemperismo, o cátion Al^{3+} é liberado da estrutura dos aluminossilicatos das argilas. Como o $Al(OH)_3$ possui solubilidade muito baixa ele se precipita sob valores de pH acima de 4,0 e permanece ligado às partículas do solo. Se a acidificação do solo ultrapassar a capacidade de neutralização, de modo que quase todos os cátions de base do solo sejam substituídos por prótons, então o pH cairá abaixo de 4,0 e o alumínio será solubilizado (SPIRO & STIGLIANI, 2008).

A toxidez causada por excesso de alumínio no solo é considerada um dos fatores que limitam o crescimento e/ou desenvolvimento de diversas culturas. Esse excesso de alumínio pode ser devido a fatores do próprio solo, como os latossolos brasileiros ricos em óxidos de ferro e alumínio (CARVALHO & LIMA, 2000) ou por contaminação de águas ácidas, diminuindo o pH do solo abaixo de 5,0 (SPIRO & STIGLIANI, 2008). No solo o alumínio trocável, ou seja, alumínio na forma de íons livre, quando em altas concentrações, se torna fitotóxico interferindo na absorção e movimentação de nutrientes como nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio, potássio, zinco, boro e cobre prejudicando o crescimento do sistema radicular da planta reduzindo a capacidade de retenção de água no solo (ANDRADE, et al., 2005) e ainda podendo inibir a divisão celular; alterar a síntese de DNA e afetar a rigidez da parede celular (BASSO et al., 2003). Dentre os cultivares afetados por excesso de alumínio no solo estão cana-de-açúcar (SOBRAL & GUIMARÃES, 1992), sorgo (ANDRADE, et al., 2005; CAMBRAIA, 1990), trigo (CAMARGO, et al., 1999), eucalipto (BASSO et al., 2003), arroz (VICENTE, et al., 1998), café (BRACCINI, et al., 2000) e forrageiras como branquiária (SOARES, et al., 2007). Porém, o acúmulo de alumínio em algumas espécies, denominadas de acumuladoras de alumínio, como a *Dimorphandra mollis*, popularmente conhecida como fava d'anta encontrada no cerrado brasileiro, se mostrou benéfico, tendo uma correlação positiva entre o acúmulo do íon e absorção de nutrientes por essas espécies (CALDERA JUNIOR, et al., 2007).

Silva & Xavier (2008), mostraram que o sulfato de alumínio utilizado nas estações de tratamento de água (ETA) para a coagulação das matérias orgânicas, que vem junto com a água bruta, quando descartado junto ao lodo formado dentro dos floculadores para o esgoto e posteriormente despejado nos efluentes, aumentam expressivamente o teor de íons alumínio no curso de água. Mesmo já havendo comprovação experimental de que o cloreto férrico tem um desempenho superior ao sulfato de alumínio, principalmente nas velocidades de sedimentação das partículas coaguladas (CONSTANTINO, 2008), o sulfato de alumínio ainda é muito utilizado, pois proporciona uma coloração mais límpida a água tratada. Os sais de alumínio ainda são utilizados em estações de tratamento de esgoto (MAGALHÃES & CARVALHO, 2008) e efluentes (VENDRUSCO & MARTINS, 2008). Uma alternativa econômica e ecologicamente viável é a substituição desses sais pelo lodo, ricos em sais de alumínio, gerado nas ETAs (SILVA, 2005).

Foi relatado (SANTOS, 2003) que a água armazenada em cisternas de placas, localizadas no município de Araçuaí – MG, estava com alumínio acima do valor máximo estabelecido pela legislação (RESOLUÇÃO Nº 357, 17 DE MARÇO DE 2005), que é de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$. O alto teor de alumínio nas placas, juntamente com o baixo pH da água da chuva, potencializou a solubilização do alumínio na água. Com o objetivo de modificar algumas propriedades especiais de certos compósitos – que são materiais em cuja composição entram dois ou mais tipos de materiais diferentes. Alguns exemplos são metais e polímeros, metais e cerâmicas ou polímeros e cerâmicas - como abaixamento da densidade, aumento da dureza, resistência mecânica e abrasão superficial é adicionado na sua fabricação um metal fundido ou compostos como o caulim, que é silicato de alumínio hidratado (FREITAS, 2005). Isso pode explicar o elevado teor de alumínio nas placas utilizadas no calçamento das cisternas. Outro caso de irregularidade na água potável aconteceu em Florianópolis – SC (ENCHEVENGUÁ, 2011), onde foi encontrada uma concentração de alumínio cinco vezes acima do valor máximo pela legislação que segundo a CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento) foi devido a problemas de corrosão na tubulação.

Como o alumínio é um padrão de qualidade organoléptico, normalmente as análises da concentração desse íon na água são realizadas mensalmente, na maioria das ETAs, por laboratórios terceirizados, devido à falta de instrumentação. No entanto, o aumento do nível de íons alumínio no organismo pode causar problemas como hipertensão arterial (OLIVEIRA, 2005), distúrbios neurológicos (GARCIA, et al.; 1997), deficiência no metabolismo de cálcio e fosfato (PICCIN & FATIBELO-FILHO, 2004). Além de seu acúmulo estar associado a

doenças como câncer de mama (MOURA, et al.; 2007), osteomalacia e Mal de Alzheimer (ANAP, 2011).

Para a determinação de íons alumínio em diversas matrizes, são encontradas variadas técnicas na literatura, tais como: titulometria indireta (CARVALHO & GONÇALVES, 2001), espectrometria de absorção atômica com chama (MOURA, et al.; 2007), em forno de grafite (OLIVEIRA, 2005; SOUZA, et al., 2006), com chama após etapa de pré-concentração (GARCIA, et al.; 1997), com atomização eletrotérmica em filamento de W (GODOI, et al., 2005); eletrodos íon-seletivo (PICCIN & FATIBELO-FILHO, 2004); ICP OES (COSTA et al., 2005); voltametria (DEL-FABRO, 2007); gravimetria (BACCAN et al., 2001).

A espectrofotometria de absorção molecular utilizando agentes complexantes (DANTAS, et al.; 2000), recorre a algumas técnicas que são utilizadas para ganho de sensibilidade como: pré-concentração em fluxo (JACINTHO, et al.; 1989; PEREIRA & REIS, 2002) e resinas catiônicas (SILVA, et al.; 2000).

Com a finalidade de desenvolver uma técnica espectrofotométrica para a determinação de íons alumínio em águas naturais, que fosse economicamente viável e apresentasse boa sensibilidade, escolheu-se como referência a técnica de extração líquido-líquido por fase única inicialmente proposta por Martins (MARTINS, 1974; SILVA & MARTINS, 1992). Nesta técnica íons metálicos são extraídos com agentes complexantes, empregando o processo de formação de uma única fase líquida, denominada solução fase única (F.U), formada por uma fase aquosa, onde é inserido o íon metálico de interesse, um líquido orgânico imiscível em água, o qual leva o complexante, e um terceiro líquido orgânico miscível em ambos.

Após ocorrer a reação de complexação entre o íon metálico e o complexante, na solução fase única, rompe-se o equilíbrio das fases pela adição de um excesso de água, separando-as em duas fases líquidas distintas, uma aquosa e outra orgânica, extraindo assim, da fase orgânica, o complexo formado, Figura 1.

Somando-se a técnica de extração líquido-líquido, o emprego de sistemas ternários homogêneos de solventes para a determinação de íons metálicos com complexantes tem mostrado alta sensibilidade, simplicidade operacional e considerável rapidez.

A extração de um composto do meio aquoso para um solvente orgânico, geralmente permite um aumento de sensibilidade na detecção de um elemento. O aumento na sensibilidade se deve primeiro, a um aumento na concentração da substância de interesse já que está sendo extraída de um volume grande (fase aquosa) para um volume menor (fase orgânica) e, segundo, ao efeito do próprio solvente, que ocasiona uma mudança na intensidade de cor e algumas vezes da própria cor do composto que esta sendo extraído

(BACCAN, et al., 1997). Soluções fase única já foram empregadas com sucesso em extrações quantitativas, e posterior determinação, de íons metálicos, tais como: cádmio (FREITAS, 2005), mercúrio (BARBOSA, 2002), chumbo (GONÇALVES, 2001).

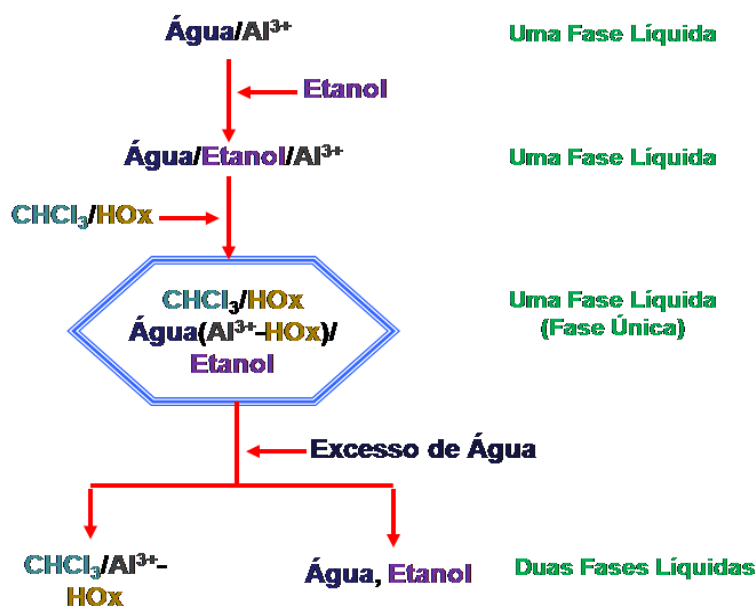


Figura 1: Esquema extração líquido-líquido por fase única.

Na escolha da solução fase única deve ser considerado algumas propriedades essenciais para o início do desenvolvimento do trabalho, as quais se destacam; não reagir com o complexante (no caso do consoluta) e solubilizá-lo bem (no caso do solvente extrator). Visto que o complexante escolhido foi a 8-Hidroxiquinolina, por apresentar uma melhor sensibilidade na determinação dos íons Al^{3+} , dentre os testados, a solução fase única escolhida foi a dos solventes água – etanol – clorofórmio.

A 8-Hidroxiquinolina – HOx - (SERON, 1981; SANDELL & ONISH, 1978) é um composto cristalino branco, de massa molecular $145,15 \text{ g.mol}^{-1}$ e ponto de fusão $73-74 \text{ }^\circ\text{C}$. Pertencente ao grupo das oxinas é muito usado na determinação, por via espectrofotométrica ou fluorimétrica, e extração de metais. Também já foi utilizada imobilizada em suportes sólidos para a pré-concentração de íons metálicos (AZEREDO & AZEREDO, 1996).

É sensível à luz e sua solução deve ser guardada em frascos escuros. A maioria dos oxinatos metálicos são extremamente solúveis em clorofórmio e podem ser extraídos com esse solvente, que é o mais indicado, formando soluções amarelas. A solubilidade do HOx em clorofórmio é de $2,63 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 2.

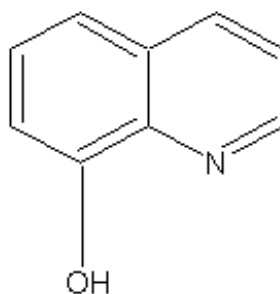


Figura 2: Estrutura molecular do complexante 8-Hidroxiquinolina.

O complexante 8-Hidroxiquinolina possui um átomo de hidrogênio que pode ser deslocado por um metal, e um átomo de nitrogênio heterocíclico que forma com este metal um anel de 5 membros, conforme ilustrado na Figura 3.

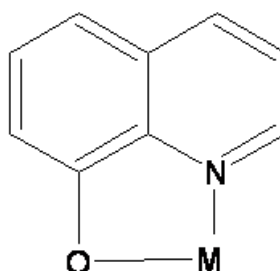


Figura 3: Anel de 5 membros formado entre o complexante HOx e o íon metálico.

A oxina é um composto anfótero. Em soluções ácidas o N do anel é protonado formando o íon oxinium (HOx.H^+) ou 8-Hidroxiquinolinium, o que desfavorece a reação para formação do complexo. Já em soluções básicas predomina o íon oxinato (Ox^-), o que favorece a formação do complexo entre o HOx e o íon metálico, Figura 4.

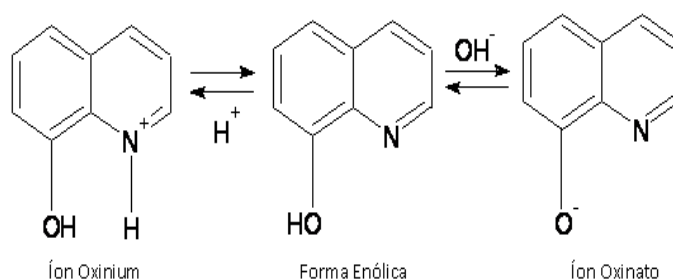


Figura 4: Equilíbrio ácido-base do complexante HOx.

A Figura 5 representa a reação de complexação entre a 8-Hidroxiquinolina e os íons Al^{3+} (LEE, 1999; JOHANSSON, 1999).

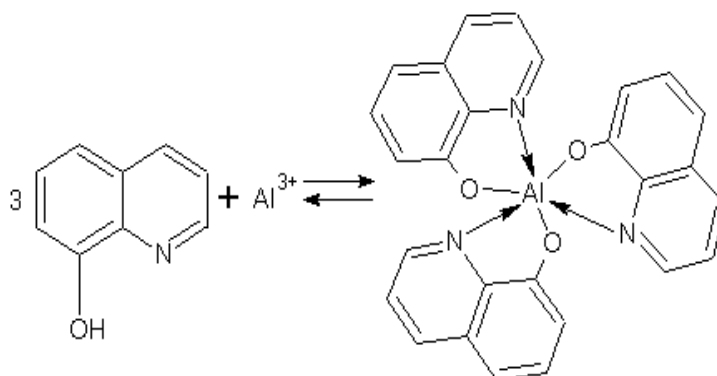


Figura 5: Estrutura do complexo tris(8-Hidroxiquinolina)AlumínioIII, (AlOx_3).

2) OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é avaliar a possibilidade de determinar íons Al^{3+} , após sua pré-concentração através de um procedimento de extração por fase única com o complexante 8-Hidroxiquinolina usando como meio reacional uma mistura homogênea dos solventes água, etanol e clorofórmio, e detecção espectrofotométrica do complexo formado na região do visível.

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Materiais e reagentes

3.1.1) *Materiais e equipamentos*

- Espectrofotômetro METERTECH SP-850;
- Espectrofotômetro HACH DR4000U;
- Balança analítica OHAUS, modelo AS-120, precisão de $\pm 0,1$ mg;
- pHmetro ANALYSER, com eletrodo combinado de Ag/AgCl;
- Banho ultratermostizado – MARCONI, modelo BTC – 9090, precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$;
- As vidrarias foram reservadas para o trabalho e, quando necessário, calibradas.

3.1.2) Reagentes

- Etanol, A.C.S DINÂMICA, 99,8%;
- Clorofórmio, VETEC, 99,8%;
- Empregou-se sempre água deionizada do sistema *Gehara* (resistividade 18,8 M Ω .cm, condutividade 0,06 μ S/mm).
- 8-Hidroxiquinolina, VETEC, 99,0%;
- Solução padrão de alumínio, TEC-LAB, 1000 μ g.mL⁻¹;
- Ácido Nítrico, VETEC 65%;
- Hidróxido de Amônia, ISOFAR 24%;
- Nitrato de Sódio, VETEC, 99,0%;
- Tiocianato de Potássio, VETEC, 99,0 %.

3.1) Influência da composição da solução fase única na formação do complexo

Neste estudo fez-se um planejamento de misturas na região monofásica dos solventes água-etanol-clorofórmio com 10 misturas ternárias recomendadas (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001) para este tipo de estudo, que estão representadas na Figura 6.

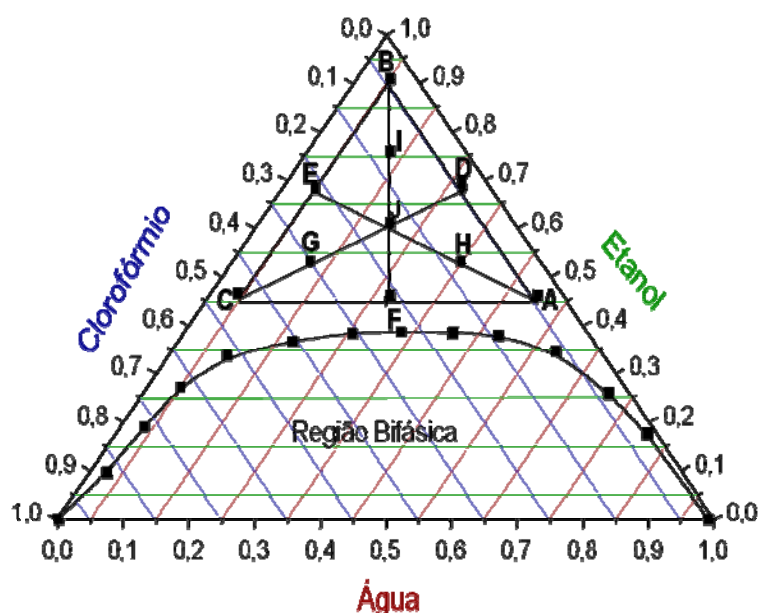


Figura 6: Diagrama ternário com os pontos do planejamento experimental das misturas homogêneas.

Para o preparo das misturas homogêneas manteve-se constante na porção aquosa da solução fase única a concentração de íons Al^{3+} em $6,25 \text{ mg L}^{-1}$; a concentração de 8-Hidroxiquinolina em clorofórmio a $0,03\% \text{ m/v}$.

O tempo de reação de 10 minutos, a temperatura de 20°C e o pH da porção aquosa em 5,0, já otimizadas em estudos anteriores (ALMEIDA & EIRAS, 2008), foram mantidos constantes. Obtiveram-se as medidas de absorvância em 390 nm.

3.2) Curva analítica de calibração

Empregando a mistura dos solventes água-etanol-clorofórmio na proporção de $57,0 : 37,5 : 5,5 \text{ \%m/m}$, respectivamente, obteve-se uma curva analítica de calibração tendo um branco de reagentes como referência. Para isto, manteve-se o pH da porção aquosa em 5,0, o tempo de reação de 10 minutos, a temperatura de 20°C , a concentração do complexante em $0,9\% \text{ m/v}$ e variou-se a concentração de íons Al^{3+} na porção aquosa da solução fase única.

3.3) Otimização da água de separação

Com base em trabalho desenvolvido anteriormente (TEIXEIRA & EIRAS, 1999), foram realizados testes pré-eliminatórios nas formas de extração, para diminuir a emulsão formada na quebra do equilíbrio da solução fase única. Foi testada a forma de adição; fase única sobre a água de separação ($\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) ou água de separação sobre a fase única ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FU}$); adotando a forma de adição $\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ e o recipiente para a extração; a) coluna, b) funil de bromo e c) funil aberto, Figura 7, sendo o funil aberto o que apresentou melhor resultado. Visando uma pré-concentração de 15 vezes dos íons Al^{3+} , adotou-se a mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio em $57,0 : 37,5 : 5,5 \text{ \%m/m}$ ou $15,0 : 12,5 : 1,0 \text{ v/v}$, respectivamente.

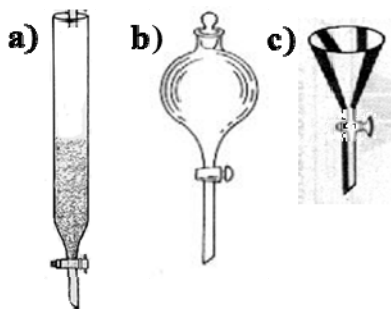


Figura 7: Vidrarias utilizadas na otimização da extração dos íons Al^{3+} com HOx .

3.3.1) Estudo da influência do volume e da temperatura da água de separação

Para verificar a influência do volume e da temperatura da água de separação na extração do complexo $AlOx_3$ formado, empregou-se um estudo quimiométrico de análise de superfície resposta (BARROS NETO, et al.; 2001), sendo a resposta avaliada a absorvância do complexo extraído na fase orgânica. Adotou-se como nível baixo (-) e alto (+) do planejamento fatorial 2^2 tipo estrela, com ponto central os respectivos valores para volume e temperatura da água de separação: 30,0 mL - 40,0 mL e $10^\circ C$ - $20^\circ C$.

Neste estudo manteve-se constante os solventes água-etanol-clorofórmio na proporção citada acima, concentração do HOx em 0,9% m/v, concentração de íons Al^{3+} na porção aquosa da solução fase única em $4,0 \mu g mL^{-1}$, tempo de reação de 10 minutos e temperatura de $20^\circ C$. O pH da porção aquosa da solução fase única e da água de separação foram mantidos constantes em 5,0.

Após o rompimento das fases da solução fase única empregada, recolheu-se a fase orgânica, reconstituindo a composição original da solução fase única (57 : 37,5 : 5,5 %m/m) através da adição de 15,0 mL de água deionizada no pH 5,0 e 12,5 ml de etanol.

Fez-se então as leituras de absorvância da solução fase única reconstruída, a 390 nm, tendo referência à solução fase única pura.

3.3.2) Estudo da influência do pH e do eletrólito $NaNO_3$ da água de separação

Com o volume da água de separação definido em 30 mL, a temperatura em $20^\circ C$ e mantendo as mesmas condições da proporção dos solventes e reagentes definidos no item anterior, fez se um novo estudo de otimização quimiométrica nos mesmos moldes do anterior. As variáveis escolhidas foram pH e concentração do eletrólito $NaNO_3$ em substituição à água de separação para o rompimento do equilíbrio das fases da solução fase única. Adotou-se como nível baixo (-) e alto (+) os respectivos valores para pH e eletrólito da água de separação: 5,0 - 6,0 e $1,0 \times 10^{-3}$ – $1,0 \times 10^{-2}$. Após o recolhimento da fase orgânica seguiu-se conforme discutido no item anterior.

3.4) Estudo dos interferentes

Para avaliar o comportamento dos interferentes presentes na solução aquosa de íons Al^{3+} , admitiu-se uma possível aplicação do procedimento proposto para a determinação do Al^{3+} em águas para consumo segundo o CONAMA (RESOLUÇÃO Nº 357, 17 DE MARÇO DE 2005) e então, definiu-se os interferentes a serem estudados. Optou-se pelo fator de interferência (ANDRADE, et al.; 1998) e escolheu-se as concentrações de $0-0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0-0,13 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0-5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0-0,033 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,20 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,025 \mu\text{g mL}^{-1}$, para os íons Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

3.5) Curvas analíticas de calibração obtida diretamente na fase orgânica após a extração

Para soluções fase única (F.U), compostas respectivamente por 15,0:12,5:1,0 v/v de água-etanol-clorofórmio, mantendo as condições otimizadas anteriormente (ALMEIDA & EIRAS, 2008) e variando a concentração dos íons Al^{3+} na fase aquosa da F.U, obteve-se quatro curvas analíticas de calibração.

I – Diretamente na F.U sem rompimento do equilíbrio das fases desta solução.

II – Diretamente na F.U sem rompimento do equilíbrio das fases desta solução, com tratamento dos interferentes.

III – Diretamente na fase orgânica (F.O), obtida após o rompimento do equilíbrio das fases da solução F.U.

IV - Diretamente na F.O, obtida após o rompimento do equilíbrio das fases as solução F.U, com tratamento dos interferentes.

Para o rompimento do equilíbrio das fases das soluções F.U utilizada para a obtenção das curvas analíticas de calibração III e IV, verteu-se estas soluções F.U, separadamente, sobre 30,0 mL de solução de NaNO_3 $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH} = 6,0$ e temperatura de 20°C , num funil de separação conforme apresentado no item 3.3.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Influência da composição da solução fase única na formação do complexo

Sabe-se que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e não pela sua quantidade total (BARROS NETO, et al.; 2001). Procurou-

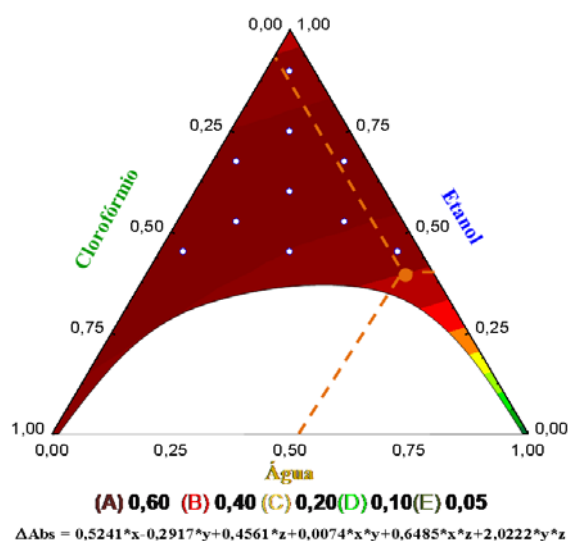
se então uma variação da composição dos solventes água, etanol e clorofórmio na solução fase única, que oferecesse a pré-concentração desejada, com fator de 15 vezes, sem perda na sensibilidade de determinação dos íons Al^{3+} , tal qual empregada por Gonçalves (2001), em estudos para chumbo. O planejamento fatorial com os 10 pontos da região monofásica do diagrama ternário dos solventes água-etanol-clorofórmio, utilizados nesse estudo, está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento de Misturas.

Fase Única	Porcentagem em Massa			Resposta
	Pontos*	Água	Etanol	Clorofórmio
A	50	45	5	0,550
B	5	90	5	0,558
C	5	45	50	0,655
D	27,5	64,5	5	0,644
E	5	67,5	27,5	0,635
F	27,5	45	27,5	0,608
G	12,5	52,5	35	0,644
H	35	52,5	12,5	0,603
I	12,5	75	12,5	0,630
J	20	60	20	0,631

*Definidos na Figura 6.

Empregando os valores de absorvância e o programa de regressão múltipla, obteve-se as linhas de contorno, Figura 8, que descreve o comportamento da sensibilidade do sistema e a composição da mistura.



- Composição da solução fase única adotada para prosseguirmos os estudos.

Figura 8: Linhas de contorno da superfície resposta.

4.2) Curva analítica de calibração

Mantendo constante todas as condições que poderiam influenciar na formação do complexo e definidas suas condições de ótimo, tais como, pH para a máxima formação do complexo igual 5,0; concentração do complexante de 0,9% m/v em clorofórmio; tempo de reação de 10 minutos; temperatura de 20°C e selecionada a região de pré-concentração mais favorável obteve-se a curva analítica de calibração apresentada na Figura 9 e determinou-se então suas figuras de mérito.

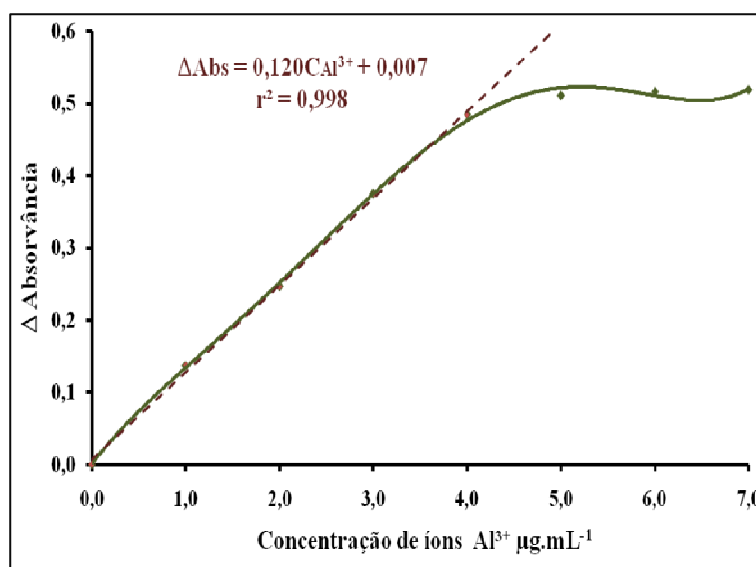


Figura 9: Curva analítica de calibração de íons Al^{3+} na porção aquosa da solução fase única.

A curva analítica de calibração apresentada na Figura 9, é descrita pela equação $\Delta Abs = 0,120C_{Al^{3+}} - 0,007$ ($r^2 = 0,998$) e apresenta-se linear até 4,0 $mg L^{-1}$. Apresenta um limite de detecção de 0,06 $mg L^{-1}$ e de quantificação de 0,36 $mg L^{-1}$, calculados em relação ao desvio padrão do branco. As características desta curva analítica de calibração, principalmente sensibilidade, foram adotadas como referência para possíveis modificações no sistema em estudo, visando aumentar essa sensibilidade na determinação de íons Al^{3+} .

4.2.1) Comparação das curvas de calibração: referência x extração

Antes de seguirmos para o próximo estudo, testes de extração pré-eliminarem foram efetuados com o intuito de verificar a porcentagem de extração do complexo $AlOx_3$. As

condições foram as mesmas descritas para o estudo anterior, empregando 40,0 mL de água a pH 5,0 a 10°C para as separação das fases da solução fase única e reconstrução a partir da fase orgânica com 15,0 mL de água e 12,5 mL de etanol. Na Figura 10 está a comparação entre as duas curvas obtidas. Todos os parâmetros foram idênticos aos utilizados na construção da curva anterior.

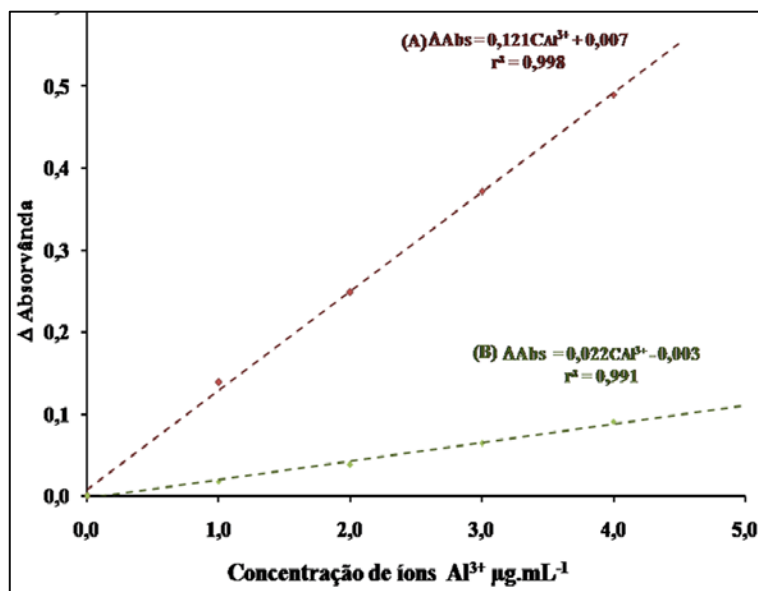


Figura 10: Curva analítica de calibração de íons Al³⁺ na porção aquosa da solução fase única.

(A) Curva analítica referencial.

(B) Curva analítica obtida após a extração e reconstrução da F.U.

4.3) Otimização da água de separação

4.3.1) Estudo da influência do volume e da temperatura da água de separação

Para obtenção de uma maior eficiência na extração do complexo AlOx₃ verificou-se a influência das variáveis volume e temperatura da água de separação usada a fim de promover o rompimento das fases da solução fase única. Para isso utilizou-se o planejamento fatorial 2², tipo estrela, com ponto central que esta apresentado na Tabela 2.

As condições utilizadas foram as mesmas utilizadas na construção da comparação das curvas de calibração e a concentração de Al³⁺ foi mantida constante em 4,0 mg L⁻¹.

Tabela 2: Planejamento Fatorial para avaliar a influência do volume e da temperatura da água de separação para a extração do AlOx_3 .

Variáveis		Níveis	
		(-)	(+)
Volume (mL) - V		30	40
Temperatura (°C) - T		10	20
Ordem de Execução	Variáveis	Escalonadas	Resposta
	V	T	Abs AlOx_3
3	-1	-1	0,387
2	+1	-1	0,397
10	-1	+1	0,415
9	+1	+1	0,384
11	0	$+\sqrt{2}$	0,388
1	0	$-\sqrt{2}$	0,387
5	$+\sqrt{2}$	0	0,383
8	$-\sqrt{2}$	0	0,401
6	0	0	0,389
7	0	0	0,391

As equações de auto-escalonamento para volume e temperatura da água de separação são respectivamente:

$$x = \frac{V - 35}{5} \quad y = \frac{T - 10}{5} \quad \text{Equações 1 e 2.}$$

De posse dos valores de absorvância do AlOx_3 e dos valores escalonados das variáveis, obteve-se o modelo matemático, Equação 3, a superfície resposta com suas linhas de contorno, conforme apresentado na Figura 11, empregando um programa de regressão.

$$\text{Abs AlOx}_3 = 0,190 - 0,008x + 0,004y + 0,003x^2 + 0,009xy - 0,001y^2 \quad \text{Equação 3}$$

Na Figura 11-B, observa-se que em valores de temperatura maiores e volumes menores há um aumento na extração do complexo. Sendo assim, escolhemos a temperatura de 20°C e o volume de 30 mL para prosseguirmos nosso estudo.

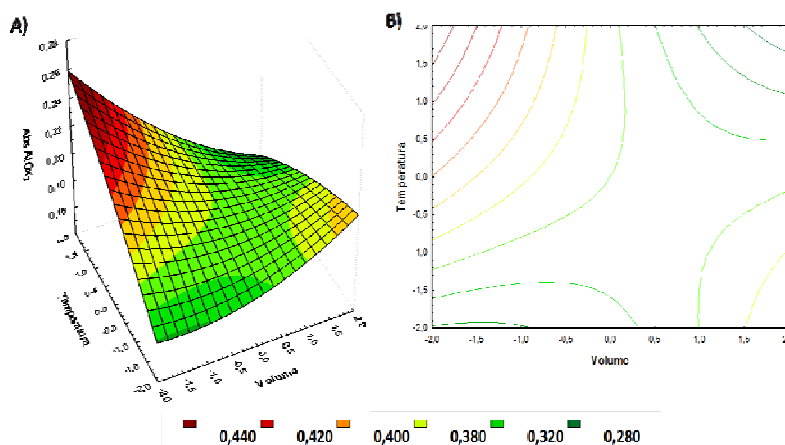


Figura 11: Influência do volume e da temperatura da água de separação.

A) Superfície resposta.

B) Linhas de contorno da superfície resposta.

4.3.2) Estudo da influência do pH e do eletrólito NaNO_3 da água de separação

Ainda visando obter uma maior extração do complexo, fez-se um novo estudo quimiométrico com planejamento fatorial 2^2 , tipo estrela, com ponto central das variáveis pH e concentração do eletrólito NaNO_3 da água de separação das fases da solução fase única.

Na Tabela 3, estão apresentadas as condições estudadas e os resultados obtidos em função da absorvância do complexo AlOx_3 . Todos os parâmetros mantidos constantes foram idênticos aos utilizados no estudo de otimização anterior.

Através dos valores de absorvância do AlOx_3 e das variáveis escalonadas, Tabela 3, obtêm-se o modelo matemático que descreve o sistema, Equação 4.

$$\text{Abs AlOx}_3 = 0,237 - 0,003x + 0,031y + 0,008x^2 - 0,005xy - 0,026y^2 \quad \text{Equação 4}$$

A partir desta equação construiu-se a representação gráfica e suas linhas de contorno, os quais estão representados na Figura 12.

Tabela 3: Planejamento Fatorial para avaliar a influência do pH e concentração do eletrólito da água de separação para a extração do AlOx_3 .

Variáveis		Níveis	
		(-)	(+)
pH		5,0	6,0
$[\text{NaNO}_3]$	mol L^{-1}	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
Ordem de Execução	Variáveis	Escalonadas	Resposta
	pH	$[\text{NaNO}_3]$	Abs AlOx_3
3	-1	-1	0,399
2	+1	-1	0,377
10	-1	+1	0,465
9	+1	+1	0,423
11	0	$+\sqrt{2}$	0,435
1	0	$-1,1^{\S}$	0,339
5	$+\sqrt{2}$	0	0,469
8	$-\sqrt{2}$	0	0,440
6	0	0	0,438
7	0	0	0,435

\S Concentrações reais de eletrólito abaixo deste valor dão negativas.

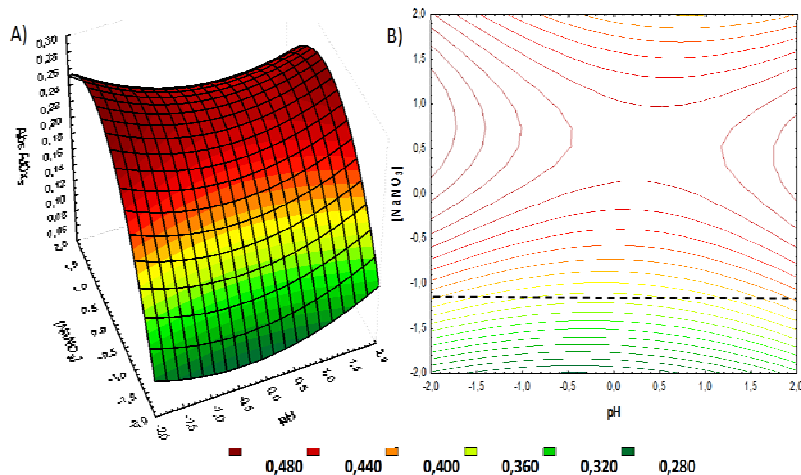
As equações de auto-escalonamento para pH e concentração do eletrólito são respectivamente:

$$x = \frac{\text{pH} - 5,5}{0,5} \quad y = \frac{[\text{NaNO}_3] - 5,5 \times 10^{-3}}{4,5 \times 10^{-3}} \quad \text{Equações 5 e 6.}$$

Analisando as linhas de contorno da Figura 12-B e os coeficientes da Equação 6, verifica-se que a variável pH tem menor influência na extração do complexo AlOx_3 do que a variável concentração de eletrólito. Assim, foram efetuados dois caminhos de ascensão ao máximo, Figura 12:

- (a) diminuindo o valor de pH e aumentando a concentração do eletrólito;
- (b) aumentando o valor de pH e concentração do eletrólito.

Na Figura 13, o caminho (a) teve início no ponto escalonado -1,0 e 0,4 para pH e concentração de eletrólito, respectivamente e o caminho (b) 1,0 e 0,2 para pH e concentração de eletrólito, respectivamente.

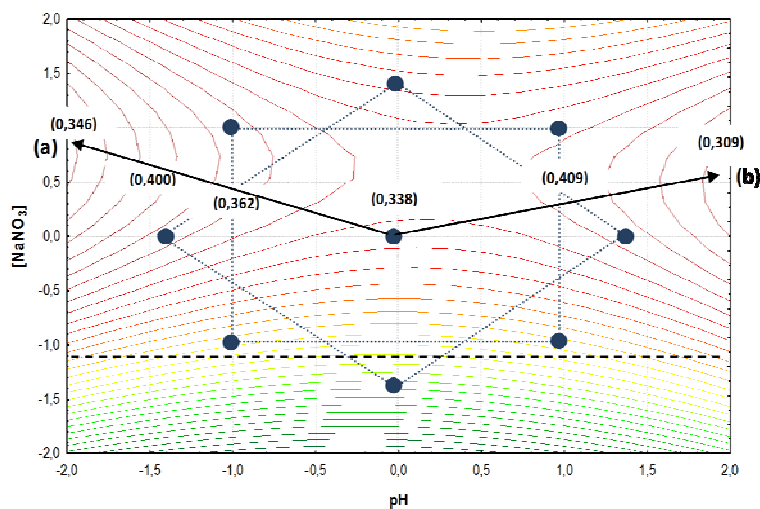


---- Abaixo da linha pontilhada as concentrações do eletrólito são negativas.

Figura 12: Influência do pH e da concentração do eletrólito da água de separação.

A) Superfície resposta.

B) Linhas de contorno da superfície resposta.



---- Abaixo da linha pontilhada não houve estudo, pois a concentração do eletrólito se torna negativa.

Figura 13: Linhas de contorno da superfície com caminho de ascensão ao máximo.

Pontos de partida: (a) $X = -1,0$ e $Y = 0,4$

(b) $X = 1,0$ e $Y = 0,2$.

Os valores de absorvância do $AlOx_3$ estão apresentados na figura entre parênteses.

Os pontos dos vértices do quadrado e do losango representam os experimentos do planejamento fatorial.

Verificou-se que, de todos os passos em direção ao máximo, tanto do caminho (a) como do (b), o segundo passo do caminho (b) forneceu o maior valor absorvância de todos. Deste modo optou-se por esse ponto para definir a condição de ótimo com pH igual $6,0 \pm 1$ e concentração do eletrólito NaNO_3 igual a $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.5) Curvas analíticas de calibração: referência x reconstruída x otimizada

Na Figura 14, apresentamos três curvas analíticas de calibração obtidas para o complexo AlOx_3 formado na reação química, Figura 4.

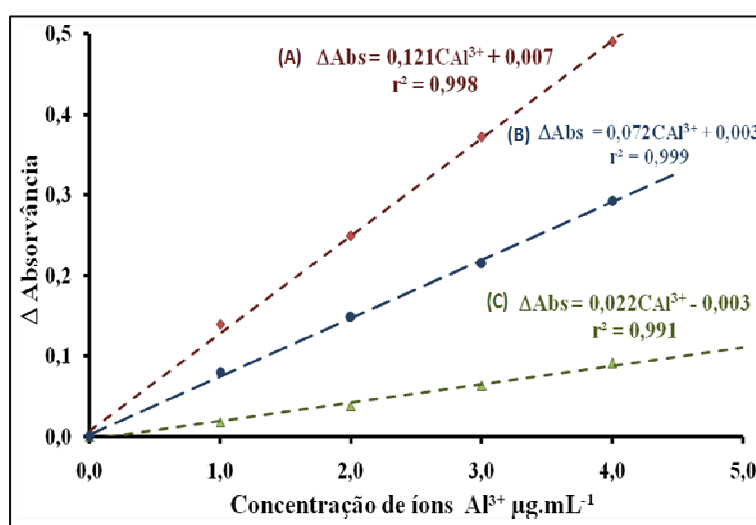


Figura 14: Curva analítica de calibração de íons Al^{3+} na porção aquosa da solução fase única.

(A) Curva de calibração referência.

(B) Curva de calibração obtida após a extração com água de separação otimizada.

(C) Curva de calibração obtida após a extração com água de separação não otimizada.

A curva **A** foi obtida pela leitura do sinal analítico diretamente na solução fase única (curva referência). A curva **B** foi obtida extraíndo a fase orgânica com 40,0 mL de água pH 5,0 a 10°C , reconstruída a solução fase única, com 15,0 mL de água e 12,5 de etanol. Já a curva **C** foi obtida após reconstruir a solução fase única, com 15,0 mL de água e 12,5 de etanol, partindo da fase orgânica após extração com 30,0 mL de uma solução pH $6,0 \pm 1$ de NaNO_3 $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 20°C .

As condições utilizadas para construção dessas curvas foram idênticas as da construção da curva da Figura 9.

Comparando-se as curvas analíticas de calibração, tendo como referência a curva A, nota-se que a uma ganho percentual de 70% da curva B em relação à curva C, na extração do complexo $AlOx_3$. No entanto, a extração ainda não é quantitativa e está em torno de 60%.

4.6) Estudo dos Interferentes

Aceitando esse percentual de extração como ótimo, partimos então para o estudo dos interferentes. Os íons interferentes a serem estudados foram escolhidos baseados em limites toleráveis em águas da Classe II, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA.

Tomou-se como interferentes o grupo de íons também formam complexos estáveis com o HOx na faixa de pH de 5,0 e comprimento de onda próximo de 390 nm (SANDELL & ONISH, 1978), Tabela 4.

Tabela 4: Prováveis íons interferentes determinados pela classe II do CONAMA .

Íons	VMP ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	pH para complexação	Absorvância do complexo
Al^{3+}	0,2	-----	-----
Cu^{2+}	0,013	4,5-10,5	410-420 nm
Zn^{2+}	5,0	4,0-5,0	380-400 nm
Pb^{2+}	3,0	6,0-10,0	400 nm
Co^{2+}	0,20	3,2-8,0	420 nm
Mn^{2+}	0,50	5,0-7,0	380-385 nm
Ni^{2+}	0,025	4,0-10,0	390 nm

VMP = Valores máximos permitidos segundo a resolução do CONAMA.

Assim avaliou-se o comportamento do sinal analítico íon Al^{3+} em função da presença dos íons dos interferentes, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} aplicação do Fator de Interferência (F.I). Os resultados estão na Tabela 5.

O Fator de Interferência (F.I) (de Andrade, J. C., et al.; 1985) é obtido pelo quociente entre o valor do sinal analítico (no caso absorvância) para a solução aquosa de Al^{3+} contendo o interferente a ser avaliado e o sinal analítico para a solução aquosa contendo apenas o Al^{3+} .

Tabela 5: Interferentes na determinação de Al^{3+} com HOx.

Interferente/ Al^{3+}	Fator de Interferência (%)	
	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LN ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
$\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	-1,1	2,4
$\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	29,3	26,1
$\text{Pb}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	-3,0	2,5
$\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	12,6	4,2
$\text{Mn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	10,4	3,3
$\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	-2,1	1,0
Coquetel	36,6	39,5

LQ = Concentração de alumínio próximo ao limite de quantificação.

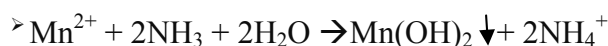
LN = Concentração de alumínio próximo a linearidade.

Um F.I igual a 1,0 significa que o interferente estudado não perturba o sistema em estudo nas condições de concentrações estudadas. Um F.I maior que 1,0 significa que o interferente provoca um aumento no sinal analítico esperado, já um F.I menor que 1,0 significa que o interferente provoca uma diminuição no sinal analítico esperado.

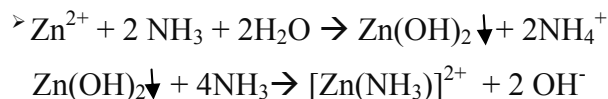
Portanto, observa-se que o F.I é significativo ($> \pm 5,0\%$) para a presença de Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , e no coquetel. Observa-se, também, que Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} não interferem na determinação de Al^{3+} . Sendo assim foi necessário o uso de um mascarante para eliminar essa interferência.

O mascarante (PERRIN, 1970) usado foi uma combinação de $\text{NH}_3(\text{conc})$ e uma solução de KSCN . Para se verificar o efeito do mascarante proposto, simulou-se amostras de água com todos os íons interferentes nas concentrações dos VMP's e os íons Al^{3+} com concentrações próximas ao LQ e próximos a linearidade.

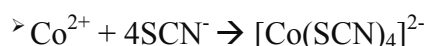
Quando otimizado, o melhor resultado foi obtido quando se adicionou uma gota de $\text{NH}_3(\text{conc})$ a 50,0 mL de amostra simulada, e 0,1 mL de KSCN 0,1% m/v a uma alíquota de 25,0 mL da amostra simulada já tratada com uma gota de $\text{NH}_3(\text{conc})$. Nestas condições a interferência observada na mistura de todos os prováveis interferentes, de aproximadamente 35% para um valor menor que 5,0%, tanto no LQ quanto na região próxima a linearidade. As reações de prováveis para o mascaramento dos íons interferentes são as seguintes (VOGEL, 1981), Equações 7,8 e 9.



Equação 7: Precipitação dos íons Mn^{2+} por adição do $\text{NH}_3(\text{conc})$.



Equação 8: Formação do complexo dos íons Zn^{2+} com o amônio.



Equação 9: Formação do complexo dos íons Co^{2+} com o tiocianato.

Construiu-se então, curvas de calibração para verificar os resultados obtidos ao longo da curva analítica de calibração, Figura 15.

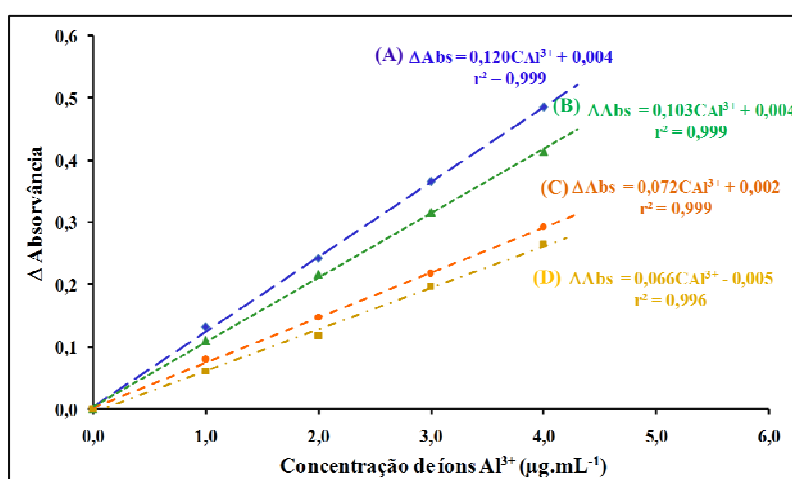


Figura 15: Curva analítica de calibração de íons Al^{3+} na porção aquosa da solução fase única.

(A) Curva de calibração referência

(B) Curva de calibração referência com tratamento dos interferentes

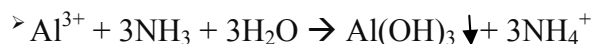
(C) Curva de calibração com extração e remontagem da F.U.

(D) Curva de calibração com tratamento dos interferentes, extração e remontagem da F.U.

Comparando as curvas A, B, C e D da Figura 15, nota-se que o tratamento dos interferentes causa uma queda de sinal analítico (absorvância) na determinação dos íons Al^{3+} ,

sendo 14% entre as curvas A e B (curvas sem extração) e de 8% entre as curvas C e D (curvas com extração e remontagem da F.U).

Essa perda de sinal ocorre, provavelmente, devido a uma pequena precipitação dos íons Al^{3+} quando a solução é alcalinizada pela adição do $NH_{3(conc)}$, Equação 10 (VOGEL, 1981), que compete com a reação de complexação dos íons Al^{3+} com o HOx.



Equação 10: *Precipitação dos íons Al^{3+} por adição de $NH_{3(conc)}$.*

4.7) Curvas analíticas de calibração: referência x leitura direta na F.O.

Considerando aceitável essa perda de sinal, verificamos a possibilidade de determinação dos íons Al^{3+} pela leitura direta na fase orgânica (F.O.), após a separação das fases pela adição da água de separação. Na Figura 16, apresentam-se quatro curvas de calibração analítica.

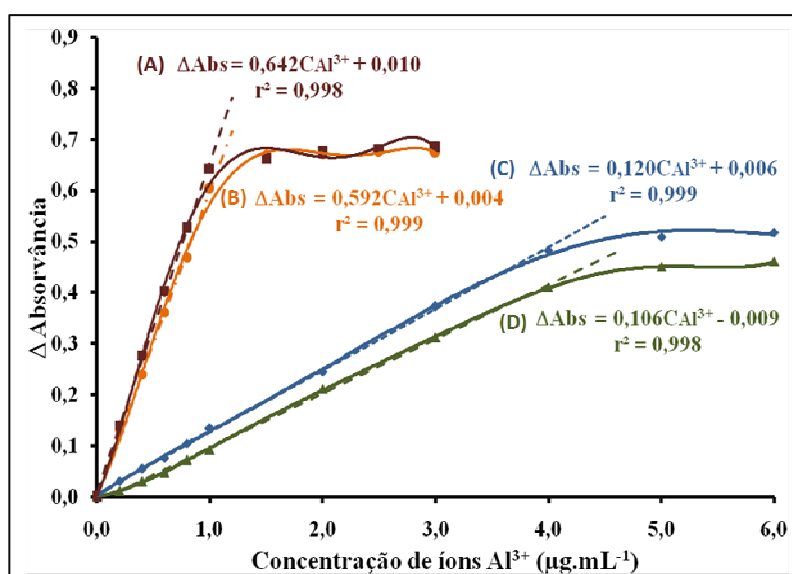


Figura 16: Curva analítica de calibração de íons Al^{3+} na porção aquosa da solução fase única.

(A) *Curva analítica de calibração com extração e leitura direta na F.O.*

(B) *Curva analítica de calibração com tratamento dos interferentes, extração e leitura direta na F.O.*

(C) *Curva analítica de calibração referência.*

(D) *Curva analítica de calibração referência com tratamento dos interferentes.*

A curva A foi obtida a partir da curva C (curva referência), após a extração e a leitura direta na fase orgânica (F.O). Já a curva B foi obtida com leitura direta na F.O, mas a partir da curva D (curva com tratamento dos interferentes).

Nota-se, Tabela 6, que mesmo com uma extração não quantitativa há uma pré-concentração dos íons Al^{3+} nas curvas de calibração obtidas diretamente na F.O há um aumento de sensibilidade de 80%. Esse ganho de sensibilidade foi calculado em relação aos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), ambos calculados em relação a 3 e 10 vezes o desvio padrão do branco, respectivamente, para as 4 curvas.

Uma ênfase deve ser dada para as curvas com tratamento dos interferentes (curvas B e D), pois são as que interessam para um desenvolvimento de método.

Tabela 6: LD e LQ das curvas de calibração A, B, C e D.

Curva	LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
A	0,017	0,093
B	0,029	0,111
C	0,075	0,366
D	0,081	0,048

Comparando então os limites de quantificação das curvas B e D, há um ganho considerável de sensibilidade, em torno de 4 vezes, podendo vir a ser aplicado para a determinação de íons Al^{3+} em águas da classe II do CONAMA. Para isso pretendemos futuramente avaliar a exatidão, precisão e robustez do método.

5) CONCLUSÕES

Utilizando a composição dos solventes água – etanol - clorofórmio na proporção de 15,0 : 12,5 : 1,0, respectivamente, nas condições de reação; com pH da porção aquosa em 5,0, tempo de reação de 10 minutos, temperatura de 20°C, concentração do complexante HOx em 0,9% m/v, anteriormente otimizados, obtêm se uma extração de 60% dos íons Al^{3+} da fase única (F.U) para a fase orgânica(F.O), utilizando a água de separação nas condições otimizadas; volume de 30,0 mL, pH igual a 6,0, concentração do eletrólito $NaNO_3$ em $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 20°C. Essa extração da F.U para a F.O, e leitura direta nesta, gera um ganho de sensibilidade de aproximadamente 80%, o que reflete em uma possibilidade

de aplicação do método na determinação do íon em águas naturais da classe II do CONAMA, após a verificação da sua exatidão e precisão.

6) AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq/UFU pela concessão da bolsa de IC.

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Portaria N° 36/Ms/Gm, De 19 De Janeiro De 1990, disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/36_90.pdf. Acesso em 28/09/11.

ALMEIDA, E.S.; EIRAS, S.P.; *Avaliação do emprego de 8-Hidroxiquinolina e mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio para a determinação de íons Al³⁺*. VII Encontro Interno e XII Seminário de Iniciação Científica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2008.

AZEREDO, L. C., AZEREDO, M. A. A.; *Utilização da 8-Hidróxiquinolina em técnicas de pré-concentração de íons metálicos em colunas*. Química Nova, Vol. 19, N° 4, Pag. 383-386, 1996.

ANDRADE, J. C., CUELBAS, C.J., EIRAS, S.P.; *Spectrophotometric determination of Mo(VI) in stell using a homogeneous ternary solvent after single-phase extraction*. Talanta, Vol. 47, Pag. 719-727, 1998.

ANDRADE JUNIOR, V. C., MOTA, J. H., CASTRO, N. E. A.; *Avaliação da tolerância a alumínio de dois genótipos de sorgo*. Revista Científica Eletrônica de Agronomia, Ano IV, N° 7, 2005.

BARBOSA, A. B.; *Pré-concentração e determinação Hg(II) com ditizona empregando sistema ternário homogêneo de solventes*. Tese de Mestrado em Química na área de Química Analítica/Instituto de Química/UFU, Uberlândia - MG, 2002.

BACCAN, et al.; *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. 7ª Edição, Editora da Unicamp, Campinas - SP, 1997.

BACCAN, N., et al.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo - SP, 2001.

BAIRD, C.; *Química Ambiental*. 2ª Edição, Editora Brookman, Porto Alegre – RS, 2002.

BASSO, L. H. M., et al.; *Efeito do alumínio no crescimento de brotações de Eucalyptus grandis x E. urophylla cultivadas in vitro*. Scientia Forestalis, N° 63, Pag. 167-177, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e indústria*. Editora Unicamp, Campinas – SP, 2001.

BRACCINI, M. C. L., MARTINEZ, H. E. P., BRACINNI, A. L.; *Avaliação de linhagens de cafeeiros quanto á tolerância ao alumínio pelo método do papel-solução*. Bragantia, Vol. 59, N° 2, Pag. 221-226, 2000.

CALDEIRA JUNIOR, ET AL.; *Absorção de alumínio, fósforo, cálcio e magnésio por Dimorphandra mollis Benth*. Revista Brasileira de Biociências, Vol. 5, N° 2, Pag. 555-557, 2007.

CAMBRAIA, J. C., GOMES, M. M. S., SANT'ANNA, R., ESTEVÃO, M. M.; *Efeito de diferentes níveis de alumínio na solução nutritiva sobre a composição da fração nitrogenada em sorgo*. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, Vol.2, N° 2, Pag. 47-52, 1990.

CAMARGO, C. E. O., et al.; *Linhagens diaplóides de trigo: produção de grãos, características agrônômicas e tolerância à toxicidade de alumínio*. Bragantia, Vol. 58, N° 2, Pag. 235 – 246, 1999.

CARVALHO, D. A., GONÇALVES, G. O.; *Determinação de alumínio em rochas por titulometria indireta*. Livro de Resumos: 9ª Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro – RJ, 2001.

CARVALHO, J. M., LIMA, L. A.; *Influência da adição de hidróxido de sódio na retenção de água de um latossolo vermelho-escuro*. Ciência Agrotécnica, Vol. 24, N° 2, Pag. 450–457, 2000.

ANAP - Associação Amigos da Natureza da Alta Paulista - Disponível em:

<http://www.amigosdanatureza.org.br/?s=glossario&a=listar&letra=V>. Acesso em 28/09/11.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução N° 357, De 17 de Março de 2005, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 28/09/11.

CONSTANTINO, L. T.; *Ruptura e recrescimento de flocos e água com substâncias húmicas aquáticas coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico*. Tese de Mestrado em Hidráulica e Saneamento na Escola de Engenharia de São Carlos/USP, São Carlos – SP, 2008.

CORREIA, T. G.; *Influência do alumínio e do pH ácido sobre a fisiologia reprodutiva de peixes teleósteos continentais*. Tese de Mestrado em Ciência na área de Fisiologia/Instituto de Biociências/ Departamento de Fisiologia/USP, São Paulo – SP, 2008.

COSTA, E. M., et al.; *Perfil da migração do alumínio de embalagens para a carne bovina e frango durante o armazenamento empregando ICP OES.* Livro de Resumos: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 19 a 22 de maio de 2005.

DANTAS, F. A.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C.; *Uso de violeta de alizarina N (AVN) como agente espectrofotométrico na determinação de alumínio.* Química Nova, Vol. 23, Nº 2, Pag. 155-159, 2000.

DE ANDRADE, J. C., ROCHA, J. C., BACCAN, N.; *Sequential spectrophotometric determination of chromium(III) and chromium(VI) using flow injection analysis.* Analyst, Vol. 110, Pag. 197-199, 1985.

DEL-FABRO, L. D.; *Determinação de alumínio e ferro em fluidos pós-hemodiálise empregando voltametria e decomposição de amostras com radiação ultravioleta.* Tese de Doutorado em Química na área de Química Analítica/UFSM, Santa Maria – RS, 2007.

ENCHEVENGUÁ, A.; *Eco & Ação.* Disponível em http://www.ecoeacao.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=9587&Itemid=39. Acesso em 28/09/11.

FREITAS, N.; *Influência da concentração de caulim campo alegre nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de carbetto de silício/alumínio.* Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais/UEPG, Ponta Grossa – PR, 2007.

FREITAS, H. C.; *Estudo da determinação e extração de cádmio (II) empregando o 1-(2-piridilazo)-2-naftol e a mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio.* Tese de mestrado em Química na área de Química Analítica/Instituto de Química/UFU, Uberlândia - MG, 2005.

GARCIA, S. C.; GIODA, A.; NASCIMENTO, D. B.; *O problema da contaminação na determinação de traços de alumínio.* Química Nova, Vol.20, Pag. 407-411, 1997.

GODOI, Q., et al.; *Avaliação da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento W para determinação de alumínio.* Livro de Resumos: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 19 a 22 de maio de 2005.

GONÇALVES, F. F.; *Extração por fase única: estudo da influência da composição da mistura água - etanol - clorofórmio na extração de chumbo com ditizona.* Tese de Mestrado em Química na área de Química Analítica/Instituto de Química/UFU, Uberlândia – MG, 2001.

JACINTHO, A. O., RUFINI I. A., ANTONIO R. F.; *Determinação espectrofotométrica de alumínio solúvel em águas naturais empregando sistema de injeção em fluxo.* Química Nova, Vol. 12, Pag. 5–9, 1989.

JOHANSSON, N., et al.; *Electronic structure of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium thin films in the pristine and reduced states.* Journal of chemical physics, Vol. 11, Nº 5, Pag. 2157-2161, 1999.

LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa.* 5ª Edição, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo – SP, 1999.

MARQUES, E. D.; *Hidrogeoquímica nas cavas de extração de areia na região de Bairro Piranema – Distrito Areeiro de Seropédica – Itaguaí – RJ.* Tese de Mestrado em Geociência na área de Geoquímica Ambiental/UFF, Niterói – RJ, 2006.

MARTINS, J. W.; *Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona no sistema água – etanol - ciclohexano (ou benzeno).* Tese de Doutorado em Química na área de Química Analítica/Instituto de Química/UNICAMP, Campinas – SP, 1974.

MOORE, W. J.; *Physical Chemistry.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1959.

MAGALHÃES, F. O. C., CARVALHO, E. H.; *Estudo da viabilidade técnica e econômica do tratamento primário quimicamente assistido da ETE Goiânia substituindo sulfato férrico ou cloreto férrico por policloreto de alumínio.* Livro de Resumos: 48º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro – RJ, 29 de setembro a 03 de outubro de 2008.

MOURA, P. A. S., SILVA, M. J. S. F., NASCENTES, C. C.; *Estudo comparativo de métodos para a determinação de alumínio em antitranspirantes por espectrometria de absorção atômica com chama.* Livro de Resumos: 21º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Uberlândia – MG, 1 a 4 de novembro de 2007.

OLIVEIRA, S. M. R., et al.; *Nível sérico de alumínio: influência da água e de alimentos ingeridos por pacientes com insuficiência renal crônica mantidos em hemodiálise.* Jornal Brasileiro de Nefrologia, Vol.27, Pag. 101-109, 2005.

PERRIN, D.D.; *Masking and demasking of chemical reactions.* Interscience Publishers Ltd. New York, 1970.

PEREIRA, M. S. S.; REIS, B. F.; *Determinação espectrofotométrica de alumínio em concentrados salinos utilizados em hemodiálise empregando pré-concentração em fluxo.* Química Nova, Vol. 25, Nº 6, Pag. 931-934, 2002.

PICCIN, E.; FATIBELLO-FILHO, O.; *Eletrodo íon-seletivo para a determinação de alumínio(III) em meio de fluoreto.* Química Nova, Vol. 27, Pag. 901-934, 2004.

SOARES, A. R., et al.; *Efeito da toxidez por alumínio no crescimento e no perfil protéico dos genótipos de *Brahchiaria brizantha**. Livro de Resumos: 21º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG, Uberlândia – MG, 1 a 4 de Novembro de 2007.

SOBRAL, A. F., GUIMARÃES, V. O. S.; *Relação entre a toxidez do alumínio e produção de cana-de-açúcar (*saccharum ssp.*)*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol. 27, Nº 2, Pag.287 – 292, 1992.

SPIRO, T. G., STIGLIANI, T. G.; *Química Ambiental*. 2ª Edição, Editora Pearson Prentice Hall, São Paulo – SP, 2008.

VICENTE, F. M. P., ROSSIELLO, R. O. P., PEREIRA, M. B.; *Características indicativas de sensibilidade ao alumínio em arroz*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Vol.33, Nº 1, Pag. 9 – 15, 1998.

VOGEL, A.; *Química Analítica Qualitativa*. 5ª Edição, Editora Mestre Jou, São Paulo – SP, 1981.