

## AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DAS FORMAS $\text{Cr}^{+3}$ , $\text{CrO}_4^{-2}$ E $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$

Leonardo de Sá Costa; Francisco Régis da Silva Pereira; Robson Fernandes de Farias;  
Francisco Claudece Pereira(\*)

Departamento de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Brasil  
C P 1524, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil.  
E-mail: claucece@ufrnet.br (\*)

**Resumo:** Um estudo espectrofotométrico de especiação das formas  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  foi realizado em amplo intervalo de pH de 2,0 a 12,0 em solução tampão Britton-Robinson. Os espectros de absorção das regiões ultra-violeta e visível são bem caracterizados, apresentando bandas nas duas regiões espectrais. A relação de absorvância versus concentração, para cada espécie química, permitiu conhecer o coeficiente de absorvância molar das entidades químicas.

**Palavras-chaves:** cromo, cromato, dicromato e coeficientes de absorvância molar.

### Introdução

O cromo foi descoberto em 1765 por P. S. Pallas, porém, somente foi isolado em 1797 pelo químico francês, Louis Nicolas Vauquelin, através de ensaios com o mineral crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ), facilmente encontrado na Rússia, e constituinte da crosta terrestre com participação de cerca de 0,012%; o metal é o sétimo mais abundante no planeta [1]. O nome do elemento deriva da palavra grega *chroma*, que significa aquilo que apresenta cor [2]. Possivelmente esta denominação faz referência às distintas colorações das soluções do metal, que podem apresentar-se na cor verde, azul, amarelo, laranja, dependendo de seu estado de oxidação [1, 3]. Efeito similar pode ser observado em algumas pedras preciosas, tais como a esmeralda, o rubi, a safira, a jade, dentre outras, que devem suas exuberâncias à presença deste metal em suas composições [1].

Dentre as distintas forma de manifestação do metal, a cromita  $\{\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\}$  é o mineral mais abundante na natureza tendo, a África do Sul, o

país que apresenta as maiores reservas e responsável por 43,7% da produção mundial. Somente no ano de 1999, o Brasil produziu 420.000 toneladas de cromita, sendo, quase a metade, destinada a atender a demanda interna [4].

Através de intervenções químicas, a cromita pode ser convertida em vários produtos utilizados em curtumes, pigmentos, preservativos para madeira, síntese orgânica, ensaios catalíticos, fotossensibilizantes, dentre outros. Aplicações mais corriqueiras utilizam cromo na indústria metalúrgica, a fim de obter ligas metálicas e estruturas para a construção civil. Outros empregos incluem soldagem, inibidor de corrosão, cerâmicas refratárias, borrachas, etc [1, 5, 6].

Na maioria dos alimentos o Cr existe em baixas concentrações. Dentre os alimentos mais ricos estão o peixe, a lagosta, o frango e o levedo de cerveja. Nestas matrizes, o teor máximo permitido pela legislação nacional é de  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  para  $\text{Cr}^{+3}$  e  $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$  para  $\text{Cr}^{+6}$  [1, 7-9].

Para o homem e os animais, o  $\text{Cr}^{+3}$  é um nutriente essencial que desempenha papel impor-

tante no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas [5]. Apresenta atividade biológica relevante na interação com a insulina; como receptor celular através da formação do complexo dinicotinado de cromo–glutaciona, comumente chamado de fator de tolerância à glicose (FTG) [10]. Por outro lado, a sua deficiência pode provocar neuropatia periférica, perda de peso e disfunção do metabolismo da glicose, hiperglicemia, níveis elevados de colesterol, aterosclerose, opacidade da córnea, dentre outras moléstias [1, 11-13].

O Cr (III) forma complexos bastante inertes quimicamente. Seus espectros apresentam fracas bandas de absorção e, esta propriedade, associada ao fato do metal ligar-se fortemente a nucleotídeos e outras moléculas biológicas, permite investigar a ação de certas enzimas e o esclarecimento dos sítios de ligação das proteínas e outras macromoléculas. Este entendimento possibilita a compreensão de certos processos enzimáticos complexos, uma vez que, esta entidade química, pode substituir ativadores ou inibidores de algumas enzimas [14, 15].

A toxicocinética dos compostos de Cr depende do estado de oxidação do metal e da natureza da ligação química. Em geral, os compostos de ocorrência natural apresentam o metal no estado trivalente, enquanto àqueles produzidos industrialmente no estado hexavalente. O  $\text{Cr}^{+6}$  penetra facilmente nas células, enquanto o  $\text{Cr}^{+3}$  pode ser absorvido por difusão passiva ou fagocitose [1, 11, 16]. Uma vez absorvido, o Cr é transportado pelo sangue para vários órgão e tecidos. O  $\text{Cr}^{+3}$  liga-se as proteínas séricas, enquanto o  $\text{Cr}^{+6}$  é prontamente incorporado pelos eritrócitos através de difusão passiva nas células, com posterior ligação com a globina [1]. O Cr transportado pelo sangue concentra-se, principalmente, no fígado, rins, baço e pulmões [9].

A população em geral está exposta ao Cr pela inalação do ar ambiental, ingestão de água e alimentos contaminados e exposição ocupacional. O espectro dos efeitos tóxicos promovidos pelos Cr(VI) inclui a sua ação carcinogênica para o homem, atribuídas às dermatoses, ulcerações, perfuração do septo-nasal, rinite atrófica e lesões renais. Por outro lado, o Cr(III) atua no metabolismo do colesterol, de ácidos graxos e da glicose.

Assim, e considerando a importância no estudo das distintas formas do Cr, o presente trabalho descreve os resultados espectrofotométricos realizados com o  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ , a fim de investigar seus comportamentos com as variações de pH e extrair o coeficiente de absorvidade molar para cada sistema.

### Materiais e métodos

### Equipamentos

Espectrofotômetro UV-VIS 1650 PC da marca Shimadzu. Todos os experimentos foram conduzidos com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Para a preparação das soluções de trabalho foi empregada uma balança analítica da marca Marte Mict. Todos os valores de pH das soluções utilizadas foram ajustados com um pHmetro da marca Marconi PA200, modelo RS232. Antes de seu uso, o eletrodo combinando de vidro foi previamente calibrado.

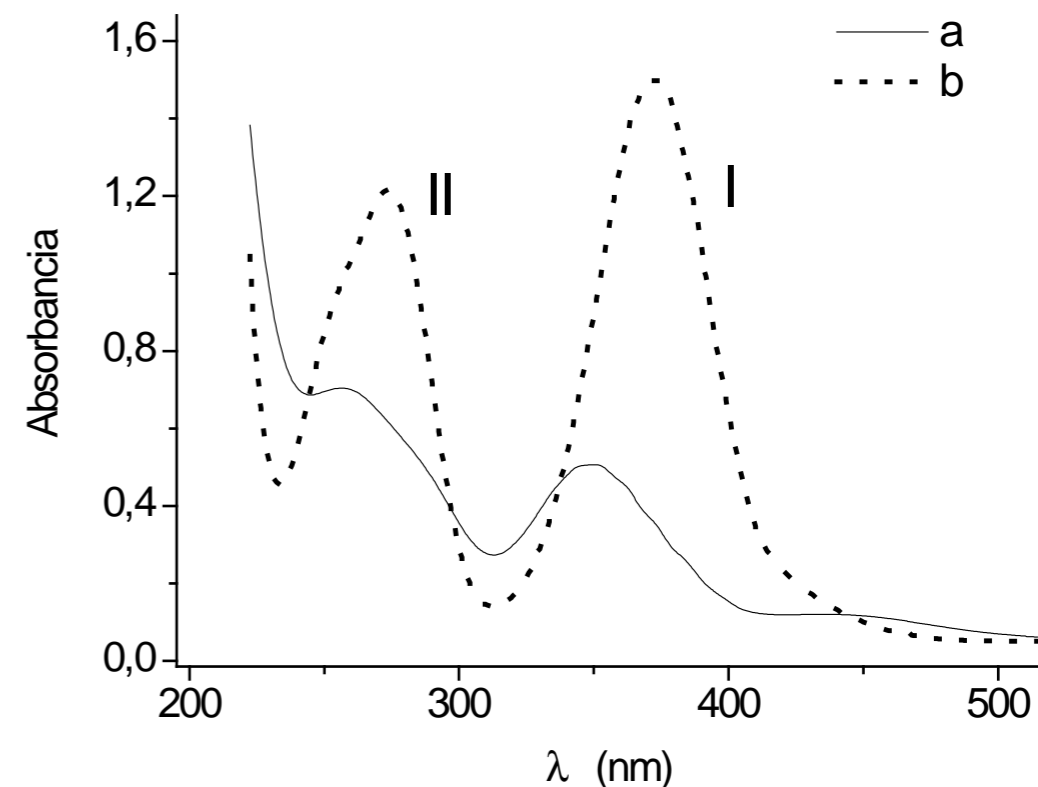
### Reagentes e procedimentos experimentais

Os reagentes utilizados foram ácido acético, ácido fosfórico, ácido bórico, hidróxido de sódio, cloreto de cromo (III) e cromato de potássio. Todos de grau analítico.

Soluções tampão Britton e Robinson (B-R) foram obtidas através da mistura dos ácidos acético, fosfórico e bórico. O pH das soluções, no intervalo de 2 a 12, foi ajustado pela adição de hidróxido de sódio. Soluções de  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{CrO}_4^{-2}$  foram obtidas através da dissolução dos sais diretamente em água. Todas as soluções foram geradas utilizando água de alta pureza.

### Resultados e discussão

O comportamento espectrofotométrico do sistema  $\text{CrO}_4^{-2}$  /  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  foi inicialmente investigado para soluções de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  em solução tampão B-R no intervalo de pH entre 2 a 12,0 entre comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 800 a 190 nm.. A Figura 1 mostra a influencia da mudança de pH nos valores de 2,0 e 12,0 sobre o sinal do sistema.



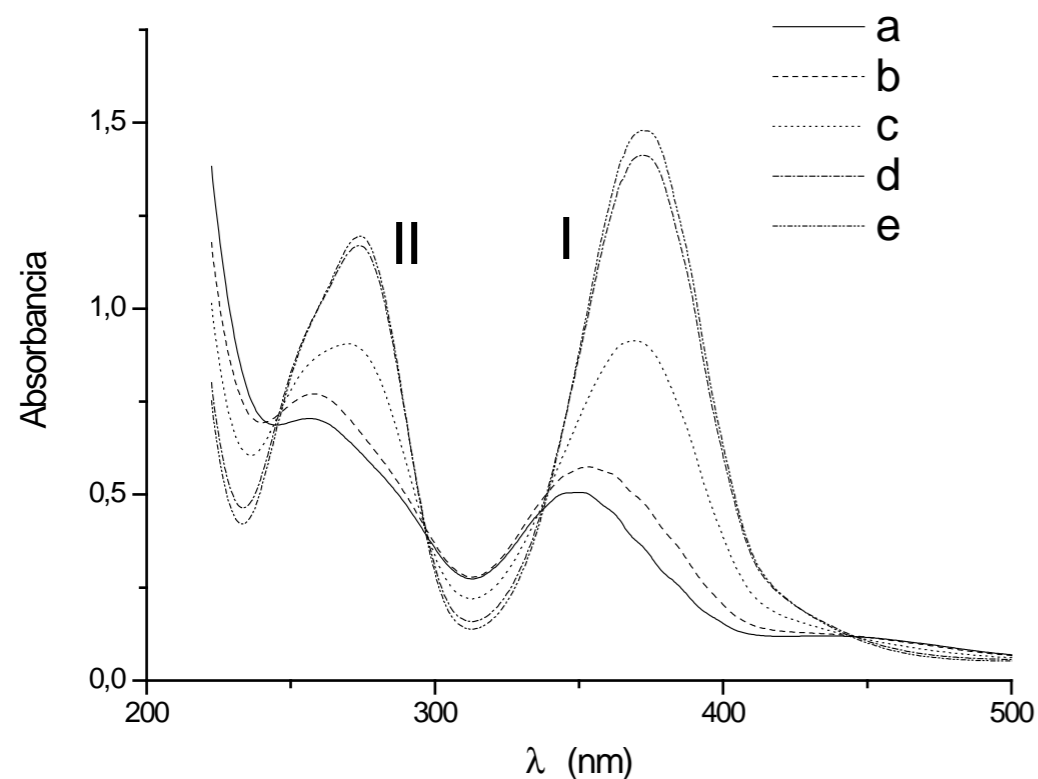
**Figura 1.** Espectros de absorção UV-Vis de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{CrO}_4^{-2}$  em solução tampão B-R. Curva (a) pH 2,0 e (b) pH 12,0.

A curva espectrofotométrica para o íon em pH 2,0 é caracterizada por apresentar um par de picos bem definidos em valores de  $\lambda$  350 nm (pico I) e 256 nm (pico II). Em valor de pH 12,0 o pico (I) desloca-se para comprimentos de onda mais longos ( $\lambda$  373 nm); efeito similar também é observado para o pico (II) no qual o deslocamento ocorre para  $\lambda$  273 nm. Em adição, três pontos isoabsortivos são observados em  $\lambda$  337 nm, 297 nm e 244 nm. Este comportamento é indicativo de um processo de conversão entre dois sistemas [17].

Esta conversão envolve os íons cromato e o dicromato, e pode ser representada pela expressão [18]:

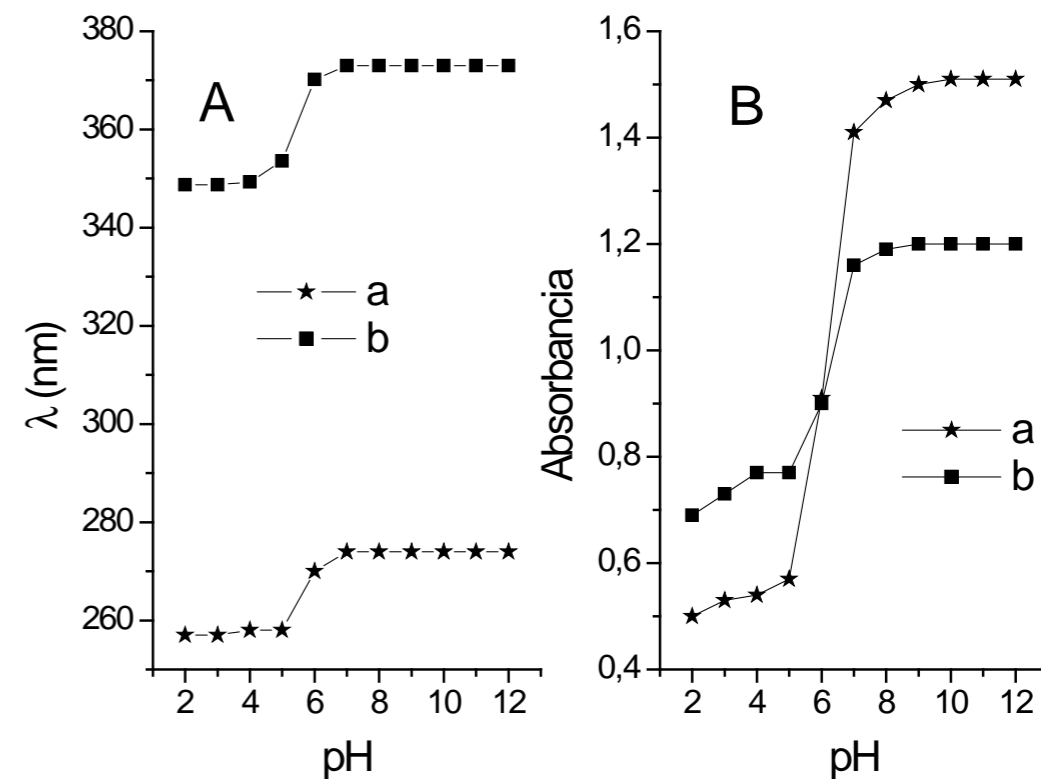
$$2\text{CrO}_4^{-2} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{O}(\text{I}).$$

Os espectros UV-Vis obtidos em amplo intervalo de pH para  $1,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{CrO}_4^{-2}$  em solução tampão B-R são mostrados na Figura 2.



**Figura 2.** Espectros de absorção UV-Vis de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  de  $CrO_4^{2-}$  em solução tampão B-R. Curva (a) pH 2,0; curva (b) pH 5,0; curva (c) pH 6,0; curva (d) pH 7,0 e curva (e) pH 8,0.

Os resultados evidenciam que, a conversão entre os dois íons, inicia-se em valor de pH 5,0 e finda em valor de pH 8,0, sendo preponderante em valores de pH entre 5,0 a 7,0. Assim, em  $pH < 5,0$  predomina a espécie  $Cr_2O_7^{2-}$ , enquanto na região de  $pH \approx 7,0$  a espécie presente é o  $CrO_4^{2-}$ . No intervalo entre  $5,0 < pH < 7,0$  é a região de conversão entre os dois sistemas. Esta relação pode ser melhor visualizada na Figura 3.

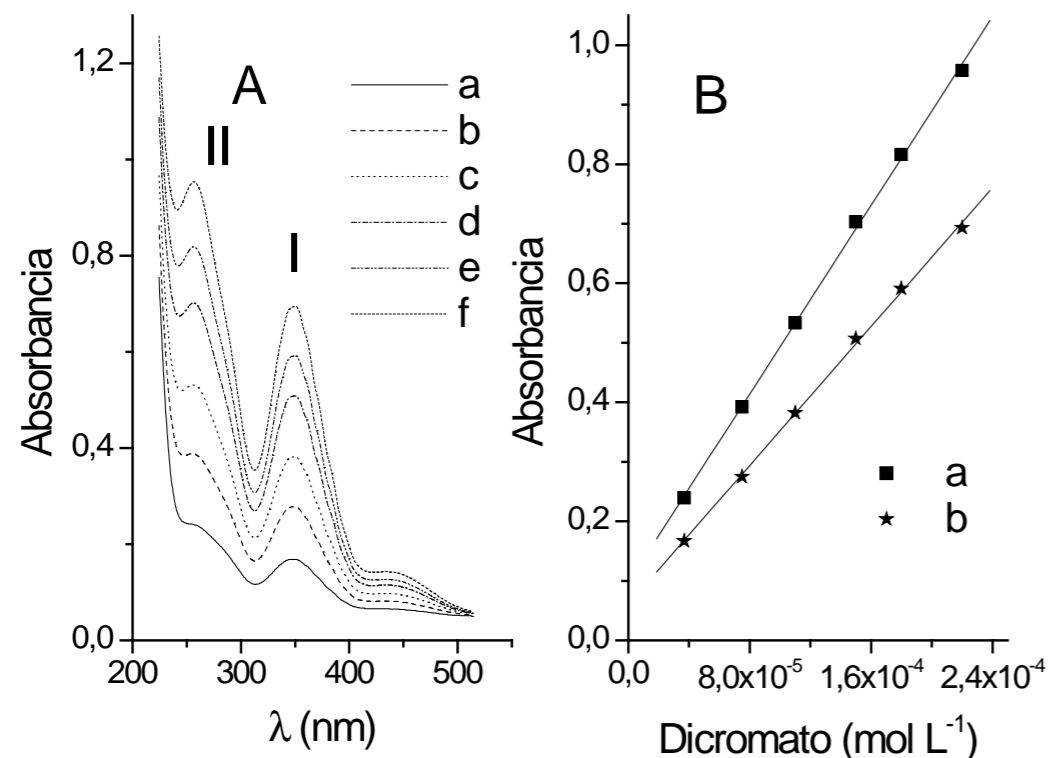


**Figura 3 (A).** Relação entre comprimento de onda e pH. Curva (a): pico II e (b): pico I. Figura 3 (B): Relação entre absorbância em função das variações do pH. Curva (a): pico I e (b): pico II.

A Figura 3A mostra que o deslocamento das bandas de absorção, para  $\lambda$  de menor energia em função das mudanças nos valores de pH, principia em pH 5,0 e apresenta estabilidade em valores de  $pH \approx 7,0$ . Em outra mão, as leituras de absorbância em função das variações de pH (Figura 3B) mostram crescimento entre  $2,0 < pH < 8,0$ , seguido de um patamar. Observa-se, ainda, que a altura dos picos I e II são coincidentes em valor de pH 6,0. Com o aumento no pH constata-se que o pico I aumenta significativamente em relação ao pico II.

#### Sistema dicromato

Assim, e considerando que a variação de pH é um parâmetro de conversão entre as espécies  $Cr_2O_7^{2-}$  e  $CrO_4^{2-}$ , a seguir, investigou-se a influência das mudanças na concentração de  $CrO_4^{2-}$  sobre os sinais espectrofotométricos de cada uma das entidades químicas. Para este estudo escolheu-se avaliar esta influência em valores de pH 2,0 e 9,0, respectivamente. A Figura 4 mostra os resultados obtidos para pH 2,0.



**Figura 4 (A).** Espectros de absorção UV-Vis para  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  obtidos em solução tampão B-R pH 2,0. Curvas: (a)  $3,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; (d)  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (f)  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Figura 4(B): Relações entre sinal x  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  obtidas a partir de 4(A). Curvas: (a) pico II e (b) pico I.

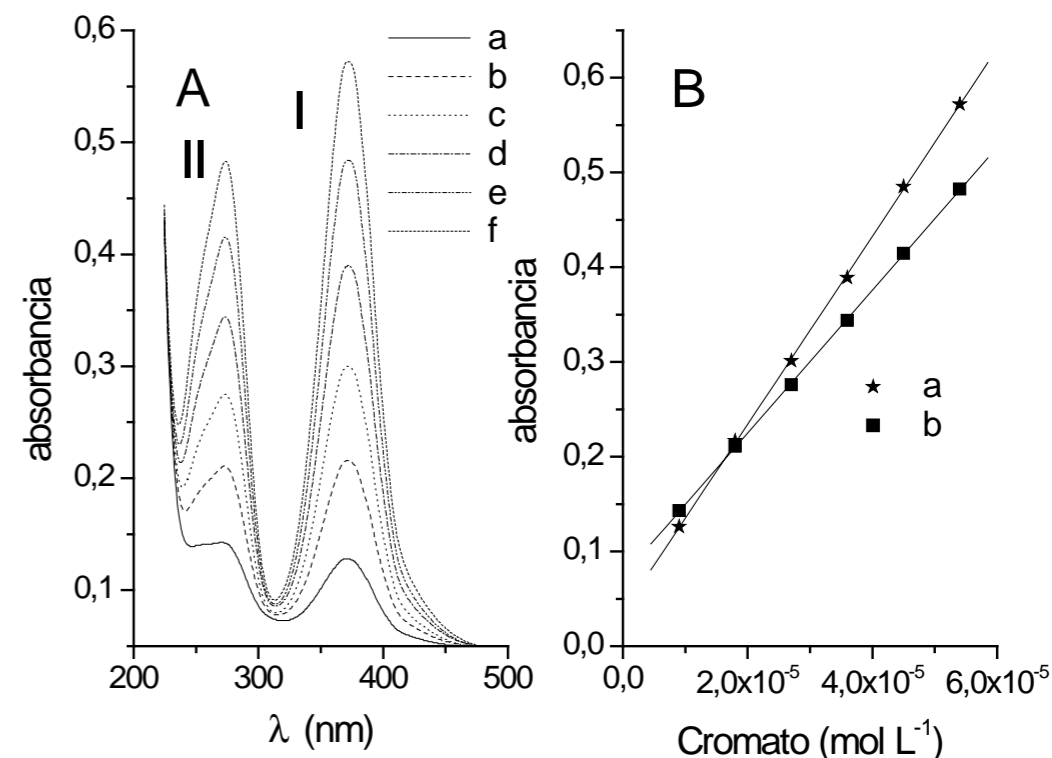
Em valor de pH 2,0 os dois sinais (picos I e II) aumentam em função do aumento na concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  em toda a região de concentração investigada, sem apresentar deslocamento nos  $\lambda$  monitorados.

A regressão linear dos dados correspondentes ao pico II pode ser representada pela expressão:  $A = 9,7 \times 10^{-2} + 3,9 \times 10^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ ,  $R = 0,9995$ ,  $n = 6$ , onde A = absorbância; 0,097 = coeficiente linear;  $3,9 \times 10^3$  = coeficiente angular;  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  = concentração de dicromato ( $\text{mol L}^{-1}$ ); n = número de medidas e R = coeficiente de correlação. A regressão linear para o pico I mostra as seguintes parâmetros:  $A = 6,0 \times 10^{-2} + 2,9 \times 10^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ ,  $R = 0,9994$ ,  $n = 6$ , onde, cada termo tem as mesmas denominações anteriores.

Através destas relações é possível estimar os coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para o íon  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  em pH 2,0 nos dois valores de comprimento de onda. Assim, para  $\lambda$  em 256 nm,  $\epsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ , enquanto para  $\lambda$  em 350 nm,  $\epsilon = 2,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ .

#### Sistema cromato

Estas mesmas relações foram estudadas em pH 9,0 onde predomina a espécie  $\text{CrO}_4^{2-}$ . A Figura 5 mostra os resultados.



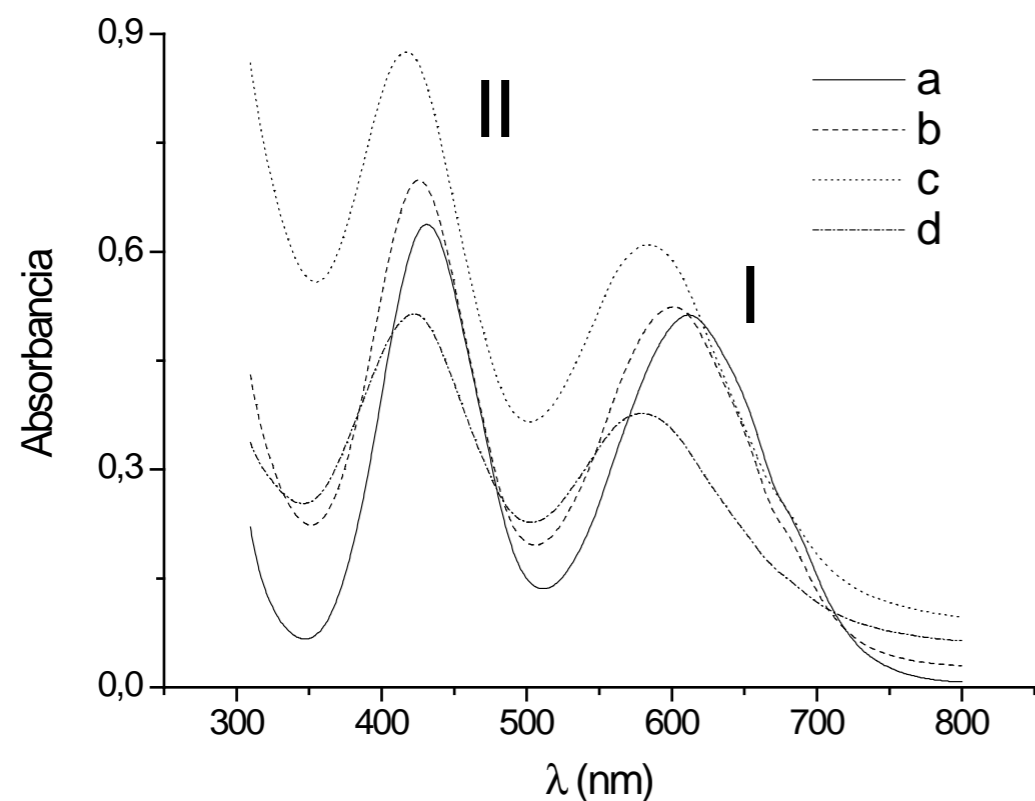
**Figura 5 (A).** Espectros de absorção UV-Vis para  $\text{CrO}_4^{2-}$  obtidos em solução tampão B-R pH 9,0. Curvas: (a)  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (d)  $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (f)  $5,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Figura 5(B): Relações entre sinal x  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  obtidas a partir de 5(A). Curvas: (a) pico I e (b) pico II.

Os registros gerados para  $\text{CrO}_4^{2-}$  em pH 9,0 são bem definidos e os sinais aumentam em função do aumento na concentração da espécie, para ambos picos. A regressão linear dos dados de absorbância em função da concentração de  $\text{CrO}_4^{2-}$  mostra as seguintes relações: (pico em 273 nm)  $Y = 0,074 + 7,5 \times 10^3 [\text{CrO}_4^{2-}]$ ,  $R = 0,9999$ ,  $n = 6$ , onde  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ; R e n têm as mesmas definições já apresentadas. Para o pico ( $\lambda$  371 nm),  $Y = 0,036 + 9,9 \times 10^3 [\text{CrO}_4^{2-}]$ ,  $R = 0,9998$ ,  $n = 6$ .

Através destas relações, os valores de  $\epsilon$  ( $\lambda$  273 nm) =  $7,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$  e  $\epsilon$  ( $\lambda$  371 nm) =  $9,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ , em pH 9,0.

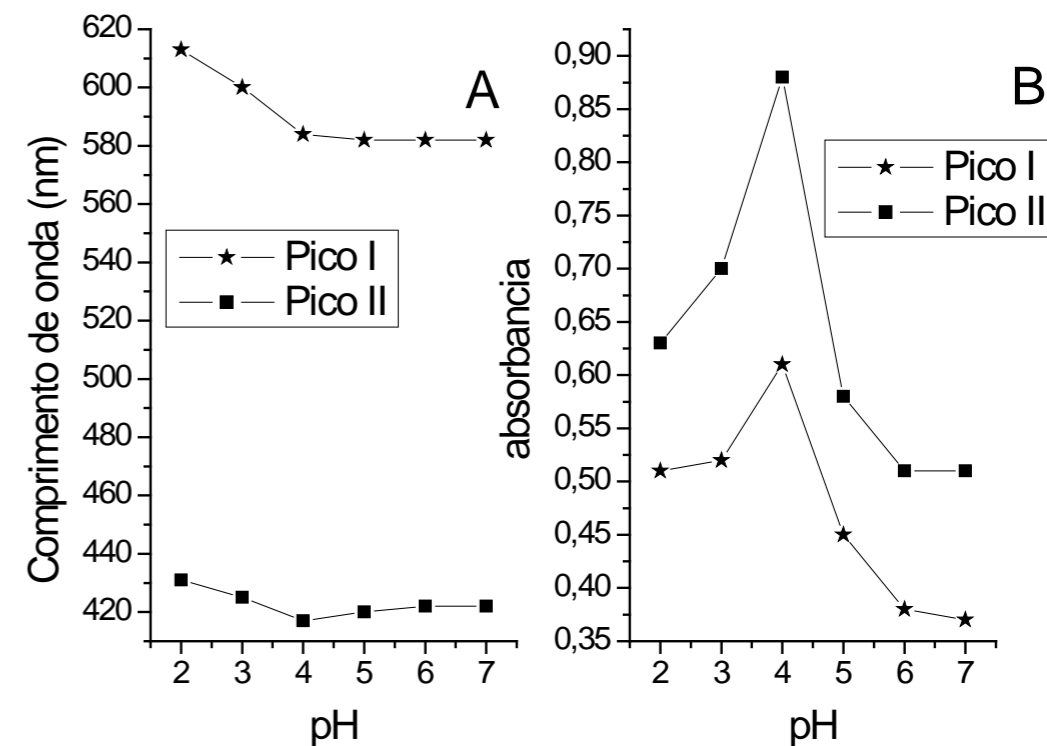
#### Sistema Cr(III)

O comportamento espectrofotométrico do  $\text{Cr}^{3+}$  foi avaliado em solução tampão B-R em concentração fixa de  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados são mostrados na Figura 6.



**Figura 6.** Espectros de absorção UV-Vis para  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{+3}$  em solução tampão B-R. Curvas: (a) pH 2,0; (b) pH 3,0; (c) pH 4,0 e (d) pH 7,0.

Os espectros apresentam 2 picos de absorção em  $\lambda$  610 nm e  $\lambda$  430 nm (picos I e II), respectivamente. Ambos se deslocam para comprimentos de onda menor em função do avanço nos valores de pH, seguido de diminuição do sinal em valor de  $\text{pH} > 4,0$ . Estas relações são melhor observadas na Figura 7.

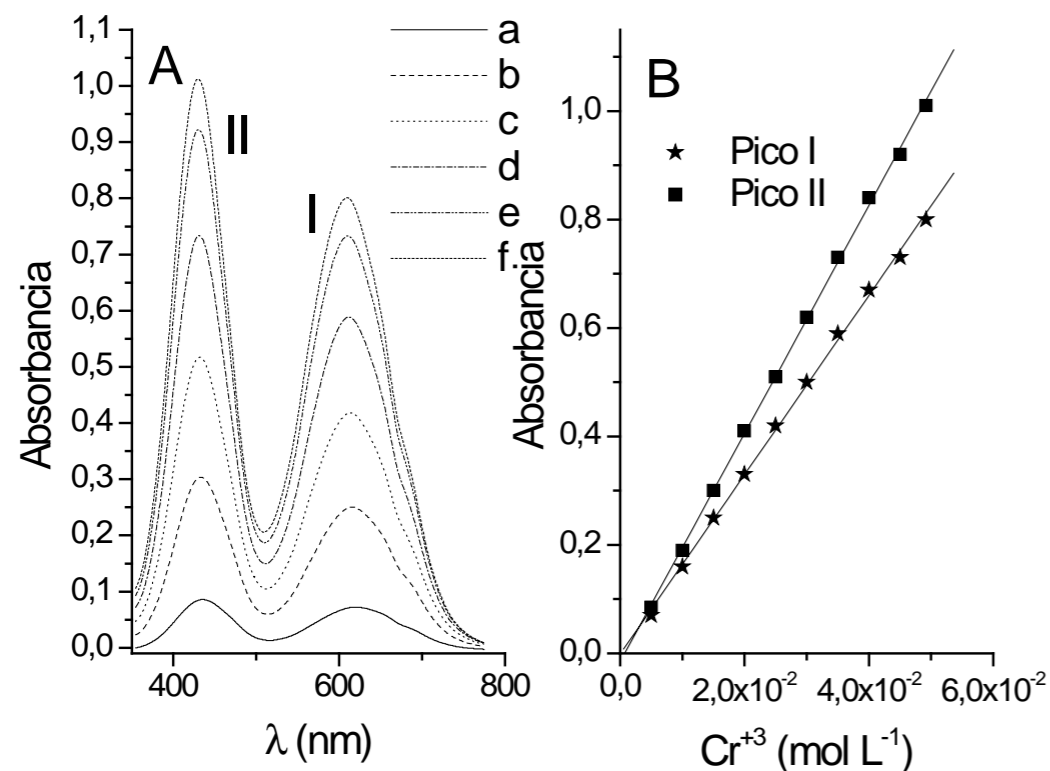


**Figura 7 (A).** Relações entre  $\lambda$  versus pH e (B): absorbância versus pH obtidas para  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{+3}$  em solução tampão B-R.

O comportamento observado para o sistema é típico de processo espontâneo de conversão do  $\text{Cr}^{+3}$  para  $\text{Cr}^{+2}$  com formação do precipitado de hidróxido de cromo em função do aumento nos valores de pH [18].

Considerando a pronta conversão do  $\text{Cr}^{+3}$  para  $\text{Cr}^{+2}$  em valores de  $\text{pH} > 2,0$ , efetuou-se um estudo cinético da espécie  $\text{Cr}^{+3}$  em pH 2,0, a fim de determinar a estabilidade da forma  $\text{Cr}^{+3}$  neste valor de pH. Os resultados apontaram que a espécie é estável em pH 2,0 por um período de até 1,5h.

Considerando a estabilidade desta entidade química neste valor de pH, a seguir investigou-se a relação do aumento na concentração de  $\text{Cr}^{+3}$  sobre os sinais de absorbância. Os resultados são mostrados na Figura 8.



**Figura 8(A).** Espectros de absorção UV-Vis para  $\text{Cr}^{+3}$  obtidos em solução tampão B-R pH 2,0. Curvas: (a)  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; (c)  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; (d)  $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e (f)  $4,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 8(B).** Relações entre sinal x  $[\text{Cr}^{+3}]$  obtidos a partir de 8(A).

De acordo com a relação de Beer [19], os sinais do  $\text{Cr}^{+3}$  aumentam em função dos incrementos na concentração do metal. As regressões lineares das curvas mostradas na Figura 8B são: pico (I)  $Y = -0,001 + 16,5 [\text{Cr}^{+3}]$ ,  $R = 0,9993$ ,  $n = 10$ . Pico (II):  $Y = -0,015 + 21,04 [\text{Cr}^{+3}]$ ,  $R = 0,9997$ ,  $n = 10$ , onde  $[\text{Cr}^{+3}] =$  concentração de  $\text{Cr}^{+3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $R$  e  $n$  têm os mesmos significados anteriores.

Assim, os valores de  $\epsilon$  ( $\lambda$  610 nm = pico I) =  $16,5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$  e  $\epsilon$  ( $\lambda$  430 nm = pico II) =  $21,04 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ , em pH 2,0.

Os resultados destas avaliações são resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores de  $\epsilon$  para cada um dos sistemas estudados.

Sistemas	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ )	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (pH 2,0)	$\lambda$ (256 nm) = $3,9 \times 10^3$	$\lambda$ (350 nm) = $2,9 \times 10^3$
$\text{CrO}_4^{-2}$ (pH 9,0)	$\lambda$ (273 nm) = $7,5 \times 10^3$	$\lambda$ (371 nm) = $9,9 \times 10^3$
$\text{Cr}^{+3}$ (pH 2,0)	$\lambda$ (430 nm) = 21,04	$\lambda$ (610 nm) = 16,5

## Conclusões

Os resultados mostraram que, alterações nos valores de pH do meio reacional, provocam a conversão entre as espécies cromato e dicromato. Para inibir o processo entre  $\text{Cr}^{+3}$  a  $\text{Cr}^{+2}$  é necessário que as medidas sejam realizadas em pH bastante ácido.

Os valores de  $\epsilon$ , para estas espécies, mostram-se distintos para cada  $\lambda$  monitorado e, valores mais elevados, foram observados para a forma  $\text{CrO}_4^{-2}$ .

Neste caso, para uma análise quantitativa de Cr em uma matriz qualquer, o sistema mais sensível é a sua conversão na forma  $\text{CrO}_4^{-2}$ , com monitoramento do pico I.

**Abstract:** A spectrophotometric study of the speciation of the chemical forms  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  was carried out on a wide interval of pH (from 2,0 to 12,0) in a Britton-Robinson buffer solution. The absorption spectra of the ultraviolet and visible regions are well defined and show bands in the two spectral regions. The relation between absorbance versus concentration for each chemical species allowed us to know the molar absorption coefficients of the chemical entities.

**Keywords:** chromate, chromium, dichromate, molar absorption coefficients.

## Referencias

- [1] C. S. Silva, M. F. M. Pedroso, *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*, Caderno de referencia ambiental, vol. 5, centro de Recursos Ambientais, Salvador, BA, 2001.
- [2] D. S. Vaitsman, J. C. Afonso, P. B. Dutra, *Para que servem os elementos químicos*, Interciencia, Rio de Janeiro, 2001.
- [3] J. D. Lee, *Química inorgânica*, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, SP, 1980.
- [4] Departamento Nacional de Produção Mineral. *Informe mineral*. Brasília: Diretoria de desenvolvimento e economia mineral / Divisão de economia mineral, 1999.
- [5] J. R. Memon, S. Q. Memon, M. I. Bhangar, M. Y. Khuhawar, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 511.
- [6] L. Deng, Y. Zhang, J. Qin, X. Wang, X. Zhu, *Minerals Engineering*, 22 (2009) 372.
- [7] C. S. Silva, *Determinação de cromo hexavalente no ambiente de trabalho de galvanoplastia e em fluidos biológicos de trabalhadores*, 1991, dissertação de mestrado, Instituto de química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [8] G. Miriam, R. Rodríguez, V. Mendoza, H. Puebla, S. A. Martínez, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 1221.
- [9] M. A. Gondal, T. Hussain, Z. H. Yamani, M. A. Baig, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 1265.
- [10] L. Hua, Y. C. Chan, Y. P. Wu, B. Y. Wu, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 1360.
- [11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological profile for chromium*, Syracuse: U.S. departamet of health & Human Service, 2000.
- [12] R. Chand, K. Narimura, H. Kawakita, K. Ohto, T. Watari, K. Inoue, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 245.

[13] E. Pehlivan, S. Cetin, *Journal of Hazardous Materials* 163, (2009) 448.

[14] D. E. Metzler, *Biochemistry the chemical reactions of living cells*, Academic Press, 1977, Apud: J. Felcman, *Elementos químicos importantes para a vida*, Cromo, Rebizza S.A Gráfica e Editora, São Paulo, SP, 1988.

[15] J. Felcman, *Elementos químicos importantes para a vida*, Cromo, Rebizza S.A Gráfica e Editora, São Paulo, SP, 1988.

[16] A. P. S. Batista, L. P. C. Romão, M. L. P. M. Arguelho, C. A. B. Garcia, J. P. H. Alves, E. A. Passos, A. H. Rosa, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 517.

[17] D. C. HARRIS, *Análise Química Quantitativa*, LTC editora, Rio de Janeiro RJ, 2001.

[18] G. Svehla, *Vogel's qualitative inorganic analysis*, 7ª ed., Pearson Education Limited, Singapore, 1996.

[19] D. A. SKOOG, F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN, *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, Porto Alegre, RS, 2002.