Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo espectrofotométrico do sistema
cobalto(II)/tiocianato e seu aproveitamento analítico”**

Ana Paula de Oliveira Sader

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências,
Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo espectrofotométrico do sistema
cobalto(II)/tiocianato e seu aproveitamento analítico”**

Ana Paula de Oliveira Sader

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo,
como parte das exigências para a obtenção
do título de Mestre em Ciências, Área:
Química

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Andrade

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

A LIÇÃO DA BORBOLETA

Um dia uma pequena abertura apareceu em um casulo. Um homem sentou e observou a borboleta por várias horas, conforme ela se esforçava para fazer com que seu corpo passasse através daquele pequeno buraco.

Notou que ela havia parado de fazer qualquer progresso, que tinha ido o mais longe que podia, e não conseguia ir mais. Então, o homem decidiu ajudar a borboleta: pegou uma tesoura e cortou o restante do casulo. Assim, a borboleta saiu facilmente mas, seu corpo estava murcho, era pequeno e tinha as asas amassadas.

O homem continuou a observá-la porque esperava que, a qualquer momento, as asas dela se abrissem e esticassem para serem capazes de suportar o corpo que iria se afirmar com o tempo.

Nada aconteceu! Na verdade, a borboleta passou o resto da sua vida rastejando com um corpo murcho e as asas encolhidas. Ela nunca foi capaz de voar.

O que o homem, em sua gentileza e vontade de ajudar não compreendia, era que o casulo apertado e o esforço necessário à borboleta para passar através da pequena abertura, era a maneira com que *Deus* fazia para que o fluido de seu corpo fosse para as suas asas, de modo que ela estaria pronta para voar, uma vez que estivesse livre do casulo.

Algumas vezes, o esforço é justamente o que precisamos em nossa vida. Se *Deus* nos permitisse passar através de nossas vidas sem quaisquer obstáculos, ele nos deixaria aleijados. Nós não iríamos ser tão fortes como poderíamos ter sido.

Eu pedi *força*...e recebi *dificuldades* para me fazer forte.

Eu pedi *sabedoria*...e recebi *problemas* para resolver.

Eu pedi *prosperidade*...e recebi *cérebro e músculos* para trabalhar.

Eu pedi *coragem*...e recebi *perigo* para superar.

Eu pedi *amor*...e recebi *pessoas com problemas* para ajudar.

Eu pedi *favores*...e recebi *oportunidades*.

Eu não recebi nada do que pedi...*Mas eu recebi tudo de que precisava...*

Dedico este trabalho aos meus pais,
JAMIL e **MAGUITA**, a quem realmente
devo tudo o que hoje sou...Obrigada pelo
apoio incondicional e pelas oportunidades
que na vida me proporcionaram.

Dedico também aos meus irmãos,
CRISTIANE e PAULO TADEU que,
juntamente com meus cunhados NETO e
REGINA, alegraram ainda mais a minha
vida dando-me os mais belos e amados
sobrinhos...

Ao **Prof. José Fernando de Andrade**,
acima de tudo, pela confiança e
disposição em me orientar. Meu
reconhecimento e mais sincera gratidão...

Agradeço...

Aos funcionários: *Lâmia, Bel, D. Maria, Emerson, Dias, Inês, Denise* e demais funcionários do Departamento de Química e Faculdade de Filosofia, por todos os serviços prestados.

Ao *Prof. Pedro Nowosad* e à *Profa. Maria Aparecida Bená*, pela inestimável ajuda nas questões da determinação simultânea.

Ao pessoal do laboratório: *Fernando, Cíntia, Leandro, Olímpia* e *Cristina*, pela oportunidade de nos aproximarmos...Em especial ao *Adriano*, que não mediu esforços em me socorrer nos problemas pertinentes à determinação simultânea e, aos ajustes finais da dissertação. Também ao *Valdir*, pela preciosa ajuda nas padronizações potenciométricas e leituras na absorção atômica. A *Denise*, pela amizade e afinidade, por compartilharmos das mesmas dificuldades e ideais.

A minha querida *tia Magali* e, minha grande amiga *Maria Helena*, que me confiaram as chaves de seus apartamentos.

Às amigas de sempre, *Juliane* e *Flávia*, pelo carinho com as correções e valiosas sugestões.

Agradeço...

À diretoria da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP – Câmpus de Jaboticabal, nas pessoas do diretor *Prof. Dr. José Antônio Marques*, do vice-diretor *Prof. Dr. Roberval Daiton Vieira* e, do *Prof. Dr. Joji Arikí* (ex-chefe do Departamento de Zootecnia), pela oportunidade concedida.

À *Profa. Telma Teresinha Berchielli Moreno* que, acreditando na importância deste “empreendimento”, me consentiu a chance de recomeçar os estudos.

Ao *Prof. Paulo Affonso Bellingieri*, cuja estória de vida serviu-me como exemplo, me encorajando a conciliar este curso de pós-graduação com o trabalho, levando adiante meus ideais.

À fiel amiga *Mônica*, pelos conselhos preciosos e sábias palavras nos momentos de aflição e, nos mais alegres também.

A todos os amigos do Laboratório de Nutrição Animal, pela compreensão nas vezes em que tive que me ausentar e, pelos momentos divertidos e descontraídos que compartilhamos em nosso dia a dia.

Ao amigo *Rodrigo Matheus Pereira* pela ajuda na formatação deste arquivo.

SUMÁRIO

	página
Lista de Símbolos e Abreviaturas	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract	Xi
 I. INTRODUÇÃO	 1
I.1. Cobalto: Generalidades	1
I.2. Métodos para Determinação de Cobalto	9
I.3. O Sistema Cobalto(II)-Tiocianato	17
I.4. O Ligante Tiocianato	21
 II. OBJETIVOS	 24
 III. MATERIAIS E MÉTODOS	 25
III.1. Equipamentos	25
III.2. Reagentes e Soluções	25
III.3. Amostras – Procedimentos de preparação	28
III.3.1. Liga Odontológica	28
III.3.2. Vitamina B ₁₂	28
 IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 30
IV.1. Sondagem Espectrofotométrica do Sistema Cobalto(II)/Tiocianato	30

	página
IV.1.1. Sondagens Preliminares	30
IV.1.2. Influência da Natureza do Solvente	32
IV.1.3. Influência da Concentração do Ligante “livre”	36
IV.1.4. Influência da Acidez	38
IV.1.5. Influência da Concentração de Tetraidrofurano (THF)	41
IV.1.6. Obediência do Sistema à Lei de Beer	44
IV.1.7. Estudo de Estabilidade	49
IV.1.8. Estudo de Precisão	51
IV.1.9. Influência de Possíveis Interferentes	53
IV.2. Aplicação do Método	57
IV.2.1. Liga Odontológica	58
IV.2.2. Vitamina B ₁₂	61
IV.3. Influência do Níquel(II) na Análise de Cobalto(II)	66
IV.3.1. Lei de Beer Co(II), 258 nm	72
IV.3.2. Lei de Beer Ni(II), 258 nm	74
IV.3.3. Lei de Beer Ni(II), 316 nm	76
V. CONCLUSÕES	80
VI. BIBLIOGRAFIA	84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A₀	coeficiente linear
A	absorbância
$\overline{A}$	absorbância média
T	transmitância (%)
b	espessura óptica da célula espectrofotométrica
β	constante global de formação
C	concentração analítica
E_R (%)	erro relativo percentual
$\overline{\epsilon}$	absortividade molar média (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
mL	mililitro
L	litro
λ	comprimento de onda (nm)
λ_{máx}	comprimento de onda no máximo de absorção (nm)
nm	nanômetro (comprimento de onda)
mol L⁻¹ (M)	concentração molar (molaridade)
mmol L⁻¹ (mM)	milimolar (concentração)
μmol L⁻¹	micromolar (concentração)
ppm	partes por milhão (mg/L ; μg/mL)
pH	log negativo da concentração hidrogeniônica
m/m	concentração percentual (massa/massa)
% v/v	concentração percentual (volume/volume)
EDTA	ácido etilenodiamintetracético
DNA	ácido desoxirribonucleico
THF	tetraidrofurano
μg	micrograma
ng	nanograma
HIMH	isonitroso-5-metil-2-hexanona

PDC	dissulfeto de carbono
ANN	“artificial neural networks”
K_a	constante de dissociação do ácido
S	desvio padrão
μ	limite de confiança
°C	grau Celsius
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência
SCN⁻	íon tiocianato
r	coeficiente de correlação
UV	ultravioleta
min	minuto
$\bar{a}$	absortividade média

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1: Fórmula estrutural da cianocobalamina (vitamina B₁₂).	6
Figura 2: Espectros individuais dos diferentes reagentes envolvidos.	31
Figura 3: Influência de diferentes solventes orgânicos sobre a complexação do sistema cobalto(II)/tiocianato.	33
Figura 4: Efeito da variação da concentração de tiocianato de sódio sobre o espectro de absorção do sistema cobalto(II)/tiocianato, em meio de THF.	37
Figura 5: Efeito da variação da concentração analítica de ácido perclórico (pH) no meio reacional, sobre a complexação do sistema cobalto(II)/tiocianato.	40
Figura 6: Efeito da variação da concentração de tetraidrofurano no meio reacional sobre a complexação do sistema cobalto(II)/tiocianato.	42
Figura 7: Curva analítica para o sistema cobalto(II)/tiocianato a 316 nm.	45
Figura 8: Curva analítica para o sistema cobalto(II)/tiocianato a 622 nm.	47
Figura 9: Espectro de absorção da amostra de liga odontológica.	60
Figura 10: Espectro de absorção da amostra de vitamina B₁₂.	62
Figura 11: Espectros individuais e simultâneo para os metais cobalto(II) e níquel(II) nas condições otimizadas.	67

	página
Figura 12: Espectros individuais e simultâneo para os metais cobalto(II) e níquel(II) nas condições otimizadas (ampliado).	68
Figura13: Curva analítica para o sistema cobalto(II)/tiocianato a 258 nm.	72
Figura 14: Curva analítica para o sistema níquel(II)/tiocianato a 258 nm.	74
Figura 15: Curva analítica para o sistema níquel(II)/tiocianato a 316 nm.	76

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela I: Estudo sobre a influência de diferentes solventes orgânicos no espectro do sistema cobalto(II)/tiocianato	34
Tabela II: Estudo de estabilidade do sistema cobalto(II)/tiocianato	50
Tabela III: Estudo de repetitividade (precisão) das leituras	52
Tabela IV: Influência de diversos íons no sistema cobalto(II)/tiocianato	54
Tabela V: Resultados experimentais encontrados na análise espectrofotométrica das amostras reais	63
Tabela VI: Resultados experimentais obtidos por espectroscopia de absorção atômica das amostras reais (adição de padrão)	64
Tabela VII: Resultados da aditividade das absorbâncias das espécies metálicas no sistema Co(II) e Ni(II)/tiocianato	69
Tabela VIII: Resultados da análise espectrofotométrica simultânea de cobalto(II) e níquel(II) em uma amostra sintética	79

Estudos sobre a formação dos complexos de metais, seus equilíbrios e, também, o aproveitamento analítico desses diferentes sistemas constituem uma tradicional linha de pesquisa em Química. Mais especificamente, as espécies formadas entre os vários pseudo-haletos e outros ligantes, com muitos cátions dos metais de transição, vêm sendo sistematicamente investigadas em nossos laboratórios de Química Analítica.

Nesta linha, o emprego do íon tiocianato como ligante tem se destacado dentre os métodos analíticos para a determinação de cobalto, cuja procura tem sido crescente à medida que o homem, ao longo de sua evolução, descobre e produz novos materiais contendo esse metal.

Desta forma, tendo em vista algumas características típicas do sistema Co(II)/SCN^- , tal como sua intensa coloração, objetivou-se, nesta oportunidade, explorá-lo espectrofotometricamente com maior profundidade. Conseqüentemente, diversos parâmetros envolvidos na complexação dos íons cobalto (II) pelo tiocianato, tais como: a acidez do meio, a concentração disponível de ligante e a presença de solventes orgânicos no sistema, tiveram seus efeitos avaliados individualmente.

Com os resultados destes estudos, estabeleceram-se as condições experimentais otimizadas para a montagem do método analítico, visando a determinação de íons cobalto(II).

São elas:

$$C_{\text{HClO}_4} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 0,203 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$$

Através de estudos espectrofotométricos preliminares, observou-se que o sistema apresenta dois máximos de absorção nestas condições experimentais: 316 e 622 nm, sendo esta última banda, aquela normalmente utilizada neste tipo de trabalho.

Estudos de calibração nos dois comprimentos de onda indicaram que as leituras obedecem fielmente à lei de Beer em ambos os casos, porém com sensibilidade significativamente maior na região ultravioleta ($\bar{\epsilon}_{316} = 1,20 \times 10^4$ e $\bar{\epsilon}_{622} = 1,95 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Outros estudos sobre estabilidade, repetibilidade (precisão) e de possíveis interferentes também foram realizados, sendo os resultados bastante satisfatórios para fins analíticos. Observou-se interferência das espécies: I^- , Al^{3+} , IO_3^- , Mn^{2+} , NO_2^- , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Hg^{2+} , Cd^{2+} , quando presentes em concentrações cem vezes superiores à de cobalto(II). Entretanto, tal efeito desaparece quando estes íons acham-se em concentrações dez vezes maior do que a do metal de interesse.

Aplicações analíticas do método proposto foram testadas em um produto farmacêutico (vitamina B_{12}) e em uma liga odontológica, com resultados

plenamente satisfatórios, já que os erros percentuais obtidos ficaram dentro da faixa aceitável ($< 5\%$).

A técnica de espectroscopia de absorção atômica foi utilizada paralelamente nestas análises, para efeito comparativo, na qual a determinação de cobalto mostrou-se possível na liga odontológica, mas inadequada para o fármaco (erro da ordem de 20%), nas condições de abertura realizadas. A comparação dos resultados mostra a potencialidade do método proposto, tendo em conta a simplicidade, exatidão e custo das aparelhagens.

Finalizando, a possível influência do níquel (presente naturalmente em diversas amostras reais) na determinação de cobalto foi avaliada sob as condições experimentais estabelecidas para o método espectrofotométrico proposto. Observou-se que este “contaminante” natural exibe um pico de absorção em 245 nm e, através dos estudos, confirmou-se a aditividade das absorbâncias dos respectivos complexos (Co e Ni). Testou-se a possibilidade de determinação espectrofotométrica simultânea destes dois metais, através de leituras nos respectivos máximos (245 e 316 nm), empregando-se um sistema algébrico com duas equações simples, cujos resultados foram plenamente satisfatórios. As faixas úteis de trabalho, em termos de concentrações de cobalto e níquel foram, respectivamente: 0,94 a 4,04 mg L⁻¹ e 28,7 a 123,7 mg L⁻¹, respectivamente.

Studies about the formation of metallic complexes, their equilibria and also the analytical utilization of these different systems represent a traditional research line in Chemistry. More specifically, the species formed among the various pseudohalides and other ligands, with several cations of transition metals, have been systematically investigated in our Laboratories.

The use of the thiocyanate ion as ligand has been intensive from among the analytical methods for cobalt(II) determination, of which interest has increased more recently, according to the man discovers and production of new materials containing this metal.

Due some typical characteristics of the system Co(II)/SCN^- , such as its colored complexes, the principal purpose of this study was to explore it more carefully by visible-ultraviolet spectrophotometry. Consequently, several parameters involved in the cobalt(II)/thiocyanate complexes formation, such as acidity level, concentration of free ligand, and the percentage of organic solvents in the system, had their respective effects evaluated individually.

Through the results of these diverse studies, appropriate experimental conditions were established for the analytical methods, for the determination of the cobalt(II) ion.

They are:

$$C_{\text{HClO}_4} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 0.203 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$$

Preliminary spectrophotometry studies showed two absorption maxima (peaks) under these optimized experimental conditions: 316 and 622 nm, being this last visible band normally applied for this type of work (determination).

Calibration studies at these two wavelengths showed that the Beer's Law is obeyed in both cases, but a higher sensitivity was obtained in the ultraviolet region ($\bar{\epsilon}_{316} = 1.20 \times 10^4 \text{ e } \bar{\epsilon}_{622} = 1.95 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Other studies about stability, precision, accuracy and possible interferences were also performed, showing satisfactory results for the analytical purposes. It was observed some interference of the following species: I^- , Al^{3+} , IO_3^- , Mn^{2+} , NO_2^- , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Hg^{2+} and Cd^{2+} , when present in concentrations one hundred times higher than the cobalt(II). However, this effect disappears when these ions are presented on concentration just ten times higher.

Analytical applications of the proposed method were tested for a pharmaceutical product (B_{12} vitamin) and for an odontological alloy, with large success, since the percentage of error was within the tolerance range (<5%).

Atomic absorption spectroscopy was also used in this analysis for comparison, in which the cobalt determination was possible for the alloy but inadequate for the pharmaceutical product (error about 20%). Comparison of the

results shows the potentiality of this alternative spectrophotometric method, taking in account its simplicity, accuracy and equipments prices.

Finally, the influence of nickel (naturally present in several real samples) on the spectrophotometric cobalt determination was evaluated, under the optimized experimental conditions. It was observed that this natural “contaminating” exhibits an absorption peak at 245 nm. Other confirmatory studies show the additivities of the respective absorbances (nickel and cobalt/thiocyanate complexes), allowing the simultaneous spectrophotometric determination of these metals, using a matemathical system with two equations (peaks 245 and 316 nm). This attempt was well satisfactory and the useful concentration ranges for cobalt and nickel were, respectively, 0.94 to 4.04 mg L⁻¹ and 28.7 to 123.7 mg L⁻¹.

I.1. Cobalto: Generalidades

Descoberto e isolado em 1735⁽⁰¹⁾ pelo pesquisador sueco Georg Brandt sob forma impura, o novo metal foi chamado "cobalto"; do alemão "kobald", que significa espírito maligno, subterrâneo, secreto, do interior da Terra.

Relativamente raro, o cobalto é um elemento metálico natural, resistente, mais duro que o ferro, que não enferruja nem perde seu brilho, de cor branco-prateado e com propriedades ferromagnéticas; isto é, pode ser magnetizado de modo permanente, assim como o ferro e o níquel, sendo também semelhantes quanto à dureza e à ductilidade.

Encontra-se presente na natureza em minérios economicamente importantes, como: cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs_2), lineíta (Co_3S_4) e eritrita ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), os quais estão sempre associados com minérios de níquel e, às vezes, com os de ferro, zinco, cobre e chumbo; daí, sua principal fonte ser proveniente da sua obtenção como subproduto dos processos de extração destes metais e do tratamento de piritas cobaltíferas - $(\text{Co,Fe})\text{S}_2$ ⁽⁰²⁾.

Sua abundância chega a 23 ppm nas rochas ígneas (vulcânicas) da crosta terrestre e os principais produtores mundiais dos minérios de cobalto são: Zaire (22%), Canadá (17%), Zâmbia (15%), ex-URSS (15%) e Austrália (9%), com uma produção que, em 1992, atingiu cerca de trinta mil toneladas do metal. No Brasil, existem concentrações de óxidos de cobalto no município de Niquelândia-GO⁽⁰³⁾.

Pertencente ao grupo 9 da tabela periódica, o cobalto é um elemento de transição, de número atômico ímpar, e cujas principais propriedades físicas⁽⁰¹⁾, resumem-se em:

Número atômico.....	27
Massa atômica.....	58,93
Ponto de fusão.....	1.495 °C
Ponto de ebulição.....	3.100 °C
Densidade.....	8,90 g cm ⁻³

O cobalto pode ser encontrado nos estados de oxidação 0, I, II, III e IV⁽⁰²⁾. Todavia, compostos deste elemento nos estados (+II) e (+III) são, certamente, os mais comuns, estáveis e importantes entre as espécies de ocorrência confirmadas (I, II, III e IV).

O elemento no estado (+II) tende a ser o mais importante para a grande variedade de compostos simples existentes, sendo a maioria solúvel em água. Todos os seus sais hidratados são róseos ou vermelhos devido à presença do íon hexahidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Em contraste, os compostos simples contendo Co(III) dificilmente são encontrados, por serem considerados oxidantes e relativamente instáveis. Contudo, dada a acentuada estabilidade observada em seus numerosos

complexos, a química do Co^{3+} é dominada pela química dos compostos de coordenação.

Observa-se, através da diversidade de aplicações deste elemento, que os compostos de cobalto estão presentes em nosso dia a dia, seja na forma de complexos ou de compostos simples.

Industrialmente, o cobalto pode ser empregado como agente secante para tintas a óleo e na fabricação de pigmentos coloridos para as indústrias de tintas. Historicamente, óxido de cobalto tem sido usado como pigmento azul na indústria de cerâmica e na fabricação de vidro. Atualmente, é muito usado para mascarar a cor amarela do ferro e obter a cor branca.

Uma aplicação prática para o cloreto de cobalto(II) consiste em adicioná-lo ao agente dessecante “sílica-gel”, para atuar como indicador da presença de água⁽⁰²⁾. Este sal hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tem coloração rosa e é constituído por íons octaédricos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, os quais, sendo parcialmente desidratados por aquecimento, formarão o íon tetraédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, cuja cor é azul. Assim, quando o indicador na sílica-gel tiver coloração azul, o agente dessecante está ativo, mas deve ser substituído quando a coloração for rosa. De modo análogo, o íon octaédrico hidratado, ao reagir com excesso de cloreto, formará o íon tetraédrico de cor azul $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, segundo a reação reversível:

O mesmo fenômeno acontece no funcionamento dos chamados “galinhos de chuva”, que, pela sua coloração, podem nos indicar a umidade relativa do ar.

O elemento Co é considerado um constituinte essencial do solo fértil e, sendo assim, a fertilização das pastagens pode ser feita empregando-se um de seus principais sais, o CoSO_4 , que também possui aplicações em processos de galvanoplastia⁽⁰³⁾.

Cerca de um terço da produção deste metal tem sido muito utilizada na síntese de ligas que apresentam alto ponto de fusão, dureza e resistência à oxidação, como as superligas resistentes à corrosão. Estas, que também contêm cromo, níquel, tungstênio, tântalo, alumínio, titânio, zircônio e pequenas quantidades de outros metais, são utilizadas principalmente na produção de lâminas de corte. Estas lâminas permitem o emprego de altas velocidades nestas operações, pois as ferramentas conservam a sua dureza e fio mesmo quando aquecidas ao rubro. Já as ligas magnéticas contendo cobalto, níquel, alumínio, cobre e titânio são utilizadas fundamentalmente na indústria eletroeletrônica. Ligas de aço altamente resistentes ao calor são produzidas com cromo e cerca de 25-65% de cobalto⁽⁰⁴⁾.

Em implantes cirúrgicos, são usadas ligas que apresentam propriedades especiais obtidas de cromo, níquel, molibdênio e 65% de cobalto⁽⁰⁵⁾.

Em certas misturas com outros metais, o cobalto atua como ligante de diversos tipos de pós, permitindo a produção de aço, como o denominado aço

“metal duro”*, produzido por sinterização**, na qual o pó de Co (5-10%) é misturado, em proporção maior do que 80%, com carbeto de tungstênio e/ou titânio, tântalo, nióbio e molibdênio.

O isótopo artificial ^{60}Co , produzido pelo bombardeamento de átomos comuns de cobalto com nêutrons num reator nuclear, é radioativo, sofrendo decaimento β (meia vida de 5,2 anos) ao mesmo tempo em que libera grande quantidade de radiação γ de alta energia. Por esta razão, o cobalto também pode ser empregado, na medicina, no tratamento de alguns tipos de tumores cancerígenos, na cobaltoterapia, e, em casos de intoxicação por cianeto, sob a forma complexa Co-EDTA⁽⁰²⁾.

Biologicamente, tem efeito benéfico na saúde do homem, pois está presente em algumas enzimas e faz parte da molécula da vitamina B₁₂, também conhecida por ciano ou hidroxí-cobalamina, a mais complexa das vitaminas.

A vitamina B₁₂ foi isolada na forma cristalina em 1948 por E. Lester Smith (na Inglaterra) e por Edward Rickes e Karl Folkers (nos Estados Unidos). Entretanto, foram necessários mais de dez anos para o esclarecimento de sua estrutura (**Figura 1**)⁽⁰⁶⁾.

* “metal duro” é uma denominação genérica para metais que possuem propriedades de alta resistência ao calor e ao impacto⁽⁰⁷⁾.

** A sinterização consiste em um processo de produção de ligas em que o pó, com os constituintes definidos, é prensado e submetido a uma temperatura acima de 1.000 °C (1.500 °C para o Co). Estando a temperatura abaixo do ponto de fusão da liga, esta se formará sem que haja a fusão do material⁽⁰⁸⁾.

Figura 1: Fórmula estrutural da cianocobalamina (vitamina B₁₂).

A vitamina B₁₂ não é sintetizada por plantas ou animais, sendo sua síntese realizada por apenas algumas espécies de microrganismos. As bactérias do trato intestinal humano podem sintetizá-la em quantidade suficiente para a necessidade normal diária, uma vez que, nas pessoas saudáveis, é necessária em quantidades muito diminutas: apenas 3 µg por dia⁽⁹⁾.

A carência desta vitamina pode levar à anemia perniciosa, uma doença séria em que há deficiência de hemáceas, da formação de hemoglobina e uma séria lesão no sistema nervoso central. A causa da anemia não é propriamente

devida a uma deficiência de vitamina B₁₂, mas a uma falha na sua absorção pelo intestino, em função da secreção deficiente de uma glicoproteína no estômago: o fator intrínseco – necessário para a absorção da vitamina. A anemia perniciosa é tratada pela ingestão de grandes quantidades da vitamina, que pode contornar falhas na absorção.

O sítio de cobalto na molécula de cianocobalamina desempenha importantes funções no corpo humano, incluindo a síntese de DNA, a manutenção da função nervosa e a produção de células vermelhas no sangue, sendo, por esta razão, empregada no tratamento da anemia⁽⁰⁶⁾.

Embora não haja qualquer recomendação oficial para a ingestão diária de Co, exceto em termos de vitamina B₁₂, a dieta ainda representa a principal fonte de exposição ao cobalto para a população em geral. Produtos de origem animal, como fígado, rins, coração, cérebro, peixe, ovos e derivados do leite, constituem as principais fontes naturais desta vitamina, enquanto que os vegetais são praticamente desprovidos dela⁽¹⁰⁾.

Em um estudo realizado em diferentes regiões brasileiras, a faixa obtida para o Co nas dietas foi de 13-36 µg/dia⁽¹¹⁾ e, na água potável, foram encontradas concentrações de 0,1-5 µg L⁻¹⁽¹²⁾. No macroambiente, os valores encontram-se abaixo de 10 ng/m³⁽⁰⁴⁾.

Assim como qualquer substância que, em excesso, pode se tornar tóxica ao interagir com os seres vivos, a exposição a elevados níveis de cobalto no ar

pode ser prejudicial à saúde do homem, com efeitos nos pulmões, podendo causar asma, pneumonia e dificultar a respiração⁽¹³⁾.

O cobalto é um elemento cuja aplicação na indústria está em ascensão, esperando-se, com isso, que haja um aumento dos meios de interação entre tal metal e o homem. Como consequência, observa-se um crescimento na importância de sua identificação e dosagem, através da eleição de métodos quantitativos adequados para sua determinação em amostras de aço, produtos farmacêuticos e amostras biológicas, como urina e sangue⁽¹⁴⁾.

I.2. Métodos para Determinação de Cobalto

Um breve levantamento bibliográfico revela a existência de inúmeros métodos para determinar cobalto, os quais vão desde os mais elaborados métodos cromatográficos (15%) aos mais simplificados, fotométricos, que representam a grande maioria, com uma abrangência de 50%.

Em geral, os procedimentos cromatográficos para determinação de cobalto envolvem extensiva manipulação da amostra, pois o metal deve ser inicialmente complexado e extraído em uma pré-coluna, com auxílio de solventes apropriados, para que, finalmente, o eluato seja analisado por cromatografia líquida de alta eficiência⁽¹⁵⁾. Para esse tipo de determinação, é preciso que se disponha de fases estacionárias apropriadas e detectores compatíveis com o analito. Esses requisitos, somados ao elevado custo e manutenção de um cromatógrafo, fazem com que estas técnicas sejam pouco utilizadas.

A identificação e dosagem dos cátions Co(II), Co(III), Fe(II) e Fe(III), fazendo uso da técnica de HPLC, foi descrita por **Khuhawar e Lanjwani**⁽¹⁶⁾ **(1995)**. Este procedimento estabelece que o produto da reação entre tais cátions com o bis(salicilaldeído)tetrametiletilenodiimina seja eluído isocraticamente através de uma coluna ODS-Microsorb (3 µm), com metanol-água-acetonitrila (60:39:1; v/v/v). A curva de calibração foi obtida no intervalo de 0-125 µg/2mL de extrato. O método, com detecção espectrofotométrica em 270 nm, foi aplicado na

análise de produtos farmacêuticos e teve seus resultados comparados com os obtidos por espectroscopia de absorção atômica.

Métodos eletroanalíticos são empregados com resultados satisfatórios, mas, para isto, é preciso que o metal sofra complexação; ou seja, os métodos nem sempre são de determinação direta, havendo também a necessidade de tratamento matemático dos resultados obtidos⁽¹⁵⁾.

Métodos automatizados, baseados em sistemas de injeção em fluxo, foram também descritos, sendo a maioria destes fundamentada nas diferenças de velocidade de formação de complexos de cobalto e níquel com diversos agentes complexantes.

Taljaard e Van Staden⁽¹⁷⁾ (1998) descreveram um método de análise seqüencial para a determinação simultânea de cobalto(II) e níquel(II), em amostras de água e solo, com frequência de 11 amostras por hora. A determinação destes íons (em nível de traços) baseou-se nas diferentes razões de dissociação de pseudo-primeira ordem dos complexos de citrato de Co(II) e Ni(II) a pH 8,00. Em seguida, estes íons metálicos sofrem rápida reação com o reagente 4-(2-piridazol)resorcionol (PAR), formando complexos vermelhos, cujas absorbâncias são medidas a 510 nm. Os limites de detecção para a técnica são de 0,14 e 0,20 mg L⁻¹ para níquel e cobalto, respectivamente, sendo o desvio padrão relativo menor do que 1,2%.

As espectroscopias de absorção molecular, absorção atômica^(18,19) e plasma estão entre os métodos espectrométricos de análise mais utilizados para a determinação de cobalto⁽¹⁵⁾.

Amostras de sangue, soro, plantas e tecidos animais tiveram seus teores de cobalto determinados empregando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Limites de detecção da ordem de 1 ng mL^{-1} foram alcançados e a curva analítica apresentou-se linear até próximo de 50 ng mL^{-1} . Contudo, os baixos níveis de metal presentes nestas amostras e os acentuados efeitos de matriz tornam indispensáveis etapas de "pré-análise" de purificação e concentração. **Shapiro e Martin⁽¹⁸⁾ (1988)** descreveram métodos de digestão e de extração para estas amostras, empregando-se cromatografia em coluna.

Os métodos espectrofotométricos são indiscutivelmente os mais amplamente investigados, dada a versatilidade e a simplicidade da aparelhagem necessária para o seu desenvolvimento. Desta forma, encontra-se hoje, na literatura, uma grande variedade de reagentes empregados nas determinações colorimétricas deste elemento.

Um reagente bastante utilizado para esta finalidade é o 1-nitroso-2-naftol⁽²⁰⁾, o qual, na presença de íons cobalto, precipita formando o cobalto-1-nitroso-2-naftolato. Solúvel em clorofórmio, este complexo produz uma solução de coloração amarelo-laranja, a qual apresenta um máximo de absorção na região ultravioleta do espectro. Os efeitos da variação no tempo de formação e digestão do precipitado foram investigados, ficando o período satisfatório de "envelhecimento" estabelecido em 2 horas. Para essa determinação, foram estudados os efeitos causados pela presença de alguns íons e especial atenção foi dada à interferência provocada pelo ferro, que, quando presente em

concentração igual a 5 ppm, produz um erro de 45% na determinação espectrofotométrica de 1 ppm de cobalto. Mas isso pode ser evitado pela remoção deste interferente da amostra, através de uma extração preliminar com éter.

Com íons carbonato (CO_3^{2-}), forma um complexo esverdeado, o qual também pode ser usado como base para um método colorimétrico visando cobalto⁽²¹⁾. O triscarbonatocobaltato(III) apresenta um máximo de absorção na região ultravioleta, mais especificamente a 260 nm; porém, sua relativa instabilidade faz com que este reagente seja pouco vantajoso.

A determinação espectrofotométrica através da reação com íons malonato ($\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) também pode ser empregada com finalidades analíticas⁽²¹⁾, pois o complexo verde de trismalonatocobaltato(III) formado exibe dois máximos de absorção: 425 e 615 nm. Este sistema apresenta as vantagens de ter um ânion (trismalonatocobaltato(III)) estável e insensível à luz, embora sofra interferência das espécies de crômio(III), ferro(III), níquel, cobre e manganês.

Esta importante característica de estabilidade desse sistema não é observada, por exemplo, nas determinações de cobalto com oxalato⁽²¹⁾. Com um máximo de absorção em 605 nm, o complexo verde de trisoxalatocobaltato(III) é sensível à luz, o que caracteriza uma fonte de erro para as determinações analíticas.

Jadhav et al.⁽²²⁾ (2001), estabeleceram um método simples e seletivo para a determinação espectrofotométrica de Co(II), empregando-se o isonitroso-5-metil-2-hexanona(HIMH). O procedimento baseia-se na formação de um

complexo amarelo, que pode ser extraído com clorofórmio, apresentando um máximo de absorção em 400 nm ($\bar{\epsilon}=1,135 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). O sistema obedece à Lei de Beer e é viável para a determinação de cobalto no intervalo de concentração de 0,1 a $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ (ppm). Este método foi aplicado satisfatoriamente na análise de cobalto em misturas sintéticas, amostras farmacêuticas, biológicas e de aço.

Ditizona, quando dissolvido no solvente THF, se constitui em um reagente capaz de permitir a determinação espectrofotométrica simultânea de Co(II) e Ni(II). Descrito por **Oztürk et al.**⁽²³⁾ (2000), este método foi aplicado com sucesso em uma amostra de liga odontológica. A completa formação dos complexos (estáveis por pelo menos 2 horas) se dá, para ambos os metais, em 30 minutos. Para tanto, o pH deverá ser ajustado para 12,0 com solução aquosa de NH_3 . No comprimento de onda analítico (620 nm para Co e 740 nm para Ni), a análise individual de cobalto ($3 \mu\text{g L}^{-1}$) resultou em um desvio padrão relativo de 3,5%, mas, quando na presença de níquel ($3,5 \mu\text{g L}^{-1}$), o desvio foi igual a 2,5%.

Uma outra determinação espectrofotométrica de Co(II) foi elaborada por **Evans**⁽²⁴⁾ (1983), fundamentada na reação do metal com a o-fenantrolina, resultando na formação de um complexo amarelo de proporção 1:3, com máximos de absorção em 346, 332, 313 e 301 nm. De acordo com as curvas analíticas obtidas, o pico em 301 nm mostrou-se insensível a concentrações de cobalto inferiores a $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, nos demais comprimentos de onda, o complexo obedece perfeitamente à Lei de Beer no intervalo de $1\text{-}100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A reação do cobalto com a p-nitrofenilidrazona da diacetilmonoxima, em presença de etilenodiamina, resulta em um novo método para a análise espectrofotométrica do metal. **Pearson e Seim**⁽²⁵⁾ (1977) verificaram que o complexo formado exibe uma absorção máxima em 520 nm e que o desenvolvimento da cor se completa após 3 horas a 90 °C. A sensibilidade deste sistema, em que a Lei de Beer foi observada no intervalo de 0,05 a 0,6 mg L⁻¹, é cerca de três vezes maior do que a obtida com R-nitroso e, pelo menos, cinco vezes maior do que aquela obtida pela técnica de espectroscopia de absorção atômica. O método foi aplicado na análise rotineira de plantas contendo de 0,02 a 1,5 mg L⁻¹ do metal.

Outro método fotométrico usado para estimar cobalto a 655 nm baseia-se na formação de cor azul intensa de uma solução etanólica de cloreto de cobalto(II). Embora, neste sistema, a cor da solução se mantenha estável com o tempo, observou-se um aumento considerável da absorbância em função da elevação da temperatura; porém, este efeito é reversível. A faixa ideal para a determinação de cobalto, segundo **Ayres e Glanville**⁽²⁶⁾ (1949), está entre 100 e 400 mg L⁻¹, na qual as medidas têm uma precisão de 0,5%. Este mesmo sistema também pode ser empregado como método para estimar o teor de água em etanol, visto que a cor da solução etanólica de cloreto de cobalto se altera em função da quantidade de água presente no meio.

A determinação espectrofotométrica simultânea de cobalto(II) e níquel, fundamentada na reação entre estes cátions com pirolidina e dissulfeto de carbono (PDC), foi proposta por **Rezaei et al.**⁽²⁷⁾ (2001). Os complexos formados

foram extraídos com p-xileno e suas absorbâncias foram medidas no intervalo entre 325 e 370 nm. Observa-se que os máximos de absorção para os complexos Co-PDC e Ni-PDC estão, respectivamente, em 332 e 340 nm; porém, nota-se uma sobreposição das curvas. Sendo assim, o autor propõe o emprego de um modelo (“Artificial neural networks” (ANN)) para analisar o espectro de cada um dos complexos na mistura. Este procedimento, com limites de detecção, respectivamente, iguais a 0,005 e 0,006 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para cobalto e níquel, foi aplicado com boa precisão em amostras sintéticas e de ligas.

Em solução aquosa, a análise simultânea dos cátions bivalentes de cobalto, cobre, manganês, níquel e zinco com 4-(piridil-2-azo)resorcinol (PAR)⁽²⁸⁾ pode ser efetuada empregando-se um espectrofotômetro do tipo diode array. A mistura sintética, contendo quantidades inferiores a 1,5 mg L^{-1} dos cinco íons, foi tamponada para análise e os melhores resultados foram obtidos a pH 9,00.

Barakat et al.⁽²⁹⁾ (1997) propuseram a determinação espectrofotométrica de cobalto após sua extração como benziltributilamônio tetratiocianato cobaltato(II) em clorofórmio, a pH 7,00. O complexo absorve em 625 nm, ponto em que o coeficiente de absorvidade molar médio é 1327 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ e o limite de detecção, 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Este procedimento foi aplicado na determinação de cobalto (0,2–10% (m/m)) em ferramentas de aço de alta velocidade e em vitamina B₁₂.

Soluções aquosas contendo íons Co(II) e azida (N_3^-) formam espécies complexas de cor rosa-violeta, as quais absorvem no intervalo de 480-520 nm.

A exposição à luz acelera a transformação da cor desta solução para amarelo-marrom⁽³⁰⁾, devido à oxidação do Co(II) a Co(III). Tal fenômeno pode ser contornado com o emprego de ácido ascórbico⁽³¹⁾. Estudos mostram que, neste tipo de detecção por espectrofotometria, a adição de solventes orgânicos, como álcoois, dioxano ou, preferencialmente, acetona, irá possibilitar aumento de sensibilidade, além de mudanças na coloração da solução para azul.

Em uma solução aquosa de cobalto(II) e azoteto, detectou-se uma banda de absorção bastante definida, com máximo em 290 nm, decorrente da presença da espécie iônica CoN_3^+ , cuja constante de formação ($\beta_1 = 5,3 \pm 0,1$) foi determinada por **Senise e Godinho**⁽³²⁾ (1970).

Em decorrência da alta estabilidade demonstrada pelos íons cobalto (III), frente ao azoteto, **Silva**⁽³³⁾ (1984), em sua tese de doutoramento, estimou a constante global de formação deste sistema como sendo da ordem de 10^{16} .

Dentre os vários complexantes empregados na determinação espectrofotométrica do cobalto, há ainda que ser citada a clássica reação deste metal com o ligante tiocianato, conhecida como reação de Vogel,^(34,35) a qual vem sendo relatada desde o início do século XX, com aplicações em análises quantitativas, visando este metal de interesse.

I.3. O Sistema Cobalto(II)-Tiocianato

Na reação de Vogel^(34,35), a determinação do cobalto é possível devido à formação de um complexo azul, que absorve em 620 nm. Embora algumas teorias tenham sido postuladas com o objetivo de explicar a cor dessa reação, quando em presença de solventes orgânicos, não se dispõe ainda de uma que seja definitiva. Alguns autores propõem que seja devida à desidratação do íon complexo de hexaquo cobalto, enquanto outros atribuem-na à solvatação do complexo, visto que, com a diluição da solução, a cor rosa retorna.

A presença das espécies $[\text{Co}(\text{NCS})]^{+}$ e $[\text{Co}(\text{NCS})_6]^{4-}$, em meio aquoso e em sistemas mistos de solventes, foi comprovada⁽³⁴⁾. Nelas, o ligante coordenado tem uma atração preferencial pelas moléculas orgânicas do solvente e, com isso, uma atmosfera anidra irá se formar em torno do complexo, intensificando a cor azul, que é característica dos sais anidros de cobalto. Há em certos casos, uma correlação entre a constante dielétrica do solvente utilizado na reação e o desenvolvimento da cor. Porém, este fenômeno deve estar também associado a outros fatores, inclusive ao tamanho da molécula do solvente.

Muitas modificações na reação original de Vogel vêm sendo propostas^(20,34,36), com o intuito de melhorar a sensibilidade destes métodos, assim como o emprego de diferentes solventes orgânicos que possam intensificar a cor da solução e/ou através da escolha de íons alternativos que possam contribuir para a formação dos complexos coloridos.

Associações do tetratiocianocobaltato com vários íons vêm sendo empregadas com esta finalidade⁽³⁶⁾. O produto da associação entre a espécie complexa $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ e cloreto de neotetrazólio, quando extraído com isobutilmetilcetona, pode ser empregado na determinação fotométrica de Co a 620 nm, com sensibilidade superior à da maioria dos métodos conhecidos que empregam tiocianato.

Nestas reações do cobalto com o tiocianato, a cor azul do complexo vem sendo medida espectrofotometricamente em seu máximo de absorção (em torno de 620 nm). No entanto, pequenas variações neste procedimento provocam o aparecimento de uma banda de absorção na região ultravioleta, bem mais intensa que a anterior e analiticamente mais promissora. Uma destas variações consiste em adicionar acetona ao meio reacional⁽²⁰⁾ para diminuir a dissociação do complexo, o que intensifica a cor normalmente obtida em relação àquela em solução aquosa. Um outro procedimento envolve a extração do complexo com álcool isoamílico⁽²⁰⁾ para garantir a completa formação da cor, aumentando a estabilidade da espécie e permitindo que, após a extração, as absorbâncias possam ser medidas em 312 nm.

Em um estudo comparativo dos complexos de tiocianato de cobalto(II), em diferentes solventes orgânicos, **Katzin e Gebert**⁽³⁷⁾ (1950) constataram a presença, em soluções bastante diluídas de acetona, dos complexos de tri e tetratiocianato de cobalto(II), ao passo que soluções concentradas deste solvente promovem a formação de um complexo instável com um só íon tiocianato. Por

outro lado, em soluções diluídas de álcool isopropílico ou t-butílico, somente di e tritiocianatos foram observados.

Além dos estudos sobre as possibilidades de aproveitamento analítico do sistema complexo cobalto(II)-tiocianato, muitos trabalhos têm sido feitos visando a compreensão dos equilíbrios envolvidos em tal sistema^(35,38,39,40,41,42).

Silber e Murguia⁽⁴⁰⁾ (1985) definiram as constantes de formação dos complexos formados para este sistema, em diferentes meios. Observaram que, em água, os valores obtidos foram menores ($\beta_1 = 1,077 \pm 0,022$; $\beta_2 = 1,753 \pm 0,028$; $\beta_3 = 1,988 \pm 0,051$ e $\beta_4 = -0,0794$) do que aqueles alcançados em meio de metanol ($\beta_1 = 2,504 \pm 0,0095$; $\beta_2 = 5,720 \pm 0,017$; $\beta_3 = 7,021 \pm 0,134$ e $\beta_4 = 7,797 \pm 0,050$).

Através de investigação espectrofotométrica no ultravioleta próximo (273 nm), **Senise e Perrier⁽⁴¹⁾ (1958)** obteve a constante de formação do íon CoSCN^+ em solução aquosa. Para tal determinação, empregou dois métodos independentes, obtendo os valores de $10,09 \pm 0,12$ (método de McConnell) e $10,38 \pm 0,07$ (método das soluções correspondentes).

Em um estudo crítico de equilíbrios, **Velloso et al^(35,39) (1985, 1984)** determinaram as constantes de formação globais das espécies envolvidas no sistema cobalto(II)-tiocianato (meio aquoso), utilizando dois métodos distintos. Através do método espectrofotométrico, os valores obtidos para as constantes de formação foram: $\beta_1 = 6,9 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 28,9 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 12,1 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 1,30 \text{ M}^{-4}$. Sob as mesmas condições, o método potenciométrico indireto (usando o sistema

cádmio–tiocianato como indicador) forneceu valores concordantes com os obtidos da literatura ($\beta_1 = 21,51 \pm 0,09 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 123 \pm 1 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 130 \pm 3 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 173 \pm 1,2 \text{ M}^{-4}$).

Os resultados dos estudos feitos anteriormente por **Mendicelli⁽³⁸⁾ (1980)** sobre os equilíbrios acerca deste sistema em meio aquoso, mostraram a existência significativa de apenas dois complexos sucessivos de cobalto(II), com um e dois ligantes, cujas constantes de formação puderam ser determinadas ($\beta_1 = 6,2 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 8,9 \text{ M}^{-2}$). A pequena contribuição das espécies de três e quatro ligantes no sistema torna pouco confiáveis os valores obtidos para suas constantes ($\beta_3 = 0,22 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 1,2 \text{ M}^{-4}$). Verificou ainda que o emprego de acetona (% v/v) no meio favorece a formação das espécies, aumentando os valores das constantes de equilíbrio. Para as soluções contendo 10% de acetona, obteve: $\beta_1 = 6,9 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 12 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 0,14 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 1,2 \text{ M}^{-4}$. Aumentando-se para 20% a concentração de acetona no sistema, novos valores foram obtidos para as constantes: $\beta_1 = 6,4 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 16 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 0,0 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 3,6 \text{ M}^{-4}$.

As constantes de estabilidade dos tiocianato-complexos de cobalto(II) e níquel(II), em metanol, foram investigadas⁽⁴²⁾. Através desse estudo, observou-se, para o cobalto, uma banda de absorção em 300 nm, que se desloca para 220 nm com o aumento da concentração de ligante. Além desta, uma outra banda no visível, característica da coloração do sistema, foi observada em torno de 600 nm.

A formação de dois complexos mononucleares para o cobalto foi identificada por **Khan et al.**⁽⁴²⁾ (1999), que determinaram suas constantes ($\log \beta_1 = 1,6$; $\log \beta_2 = 2,7$), confirmando o fato de que, em meio orgânico, os valores destas são geralmente maiores do que em meio aquoso. Anteriormente, já havia sido relatada a presença de até quatro complexos de cobalto em meio aquoso, metanólico e de dimetilformamida. Especificamente nesse estudo, a ausência do terceiro e quarto complexos deveu-se, provavelmente, à limitação da concentração máxima de ligante em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Como agentes complexantes, os íons tiocianato, bem como o azoteto, anteriormente citado, são freqüentemente empregados em estudos de equilíbrios. Ambos pertencem a uma classe de ligantes que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes entre si e similar às dos haletos. São, por esta razão, classificados como pseudo-haletos, ou seja, ligantes insaturados com grande capacidade de formar complexos estáveis com a maioria dos metais de transição⁽⁴³⁾.

I.4. O Ligante Tiocianato

A utilização, em particular, do íon tiocianato (SCN^-) como agente complexante para vários cátions metálicos, tem sido investigada em diversos laboratórios de Química Analítica, objetivando a obtenção de dados sobre a sua

química de coordenação, bem como o desenvolvimento de vários métodos e aplicações analíticas.

O tiocianato pertence à classe dos pseudo-haletos ou halogenóides, os quais, segundo Browne, consistem em agregados químicos constituídos de dois ou mais átomos eletronegativos, que apresentam características semelhantes às dos halogênios e haletos, quando no estado molecular e iônico, respectivamente⁽⁴³⁾.

Algumas das propriedades físicas e químicas comuns entre haletos e pseudo-haletos foram enumeradas por **Moeller**⁽⁴⁴⁾, resumindo-se nas seguintes principais semelhanças:

- quando no estado livre, são, geralmente, substâncias voláteis;
- seus ânions, X^- , apresentam grande afinidade por metais, com os quais reagem diretamente, formando sais;
- seus sais de prata, mercúrio(I) e chumbo(II) são insolúveis em água;
- reagem entre si (tanto X^- como X_2), formando compostos como I_2Cl^- , $I_2Br_2Cl^-$, FN_3 , $ClCN$, CIN_3 , $(SeCN)_3^-$, $I(SCN)_2^-$, etc;
- formam complexos metálicos, podendo ser oxidados, mediante oxidante adequado, passando da forma X^- à forma X_2 ;
- seus ânions formam compostos covalentes do tipo RX , quando se ligam a radicais orgânicos (alquilas).

O emprego do tiocianato (SCN^-) nos estudos que envolvem a formação de complexos tem despertado especial interesse, pois este íon comporta-se

como ligante ponte, ou seja, pode ligar-se ao metal tanto através do átomo de enxofre como do de nitrogênio, resultando, respectivamente, em complexos de tiocianato e isotiocianato de grande estabilidade.

Segundo a clássica concepção de **Pearson**⁽⁴⁵⁾ (1963), a mudança de coordenação da forma M-SCN para M-NCS pode estar relacionada com o tipo de metal da classe *a* ou *b*, isto é, “ácidos duros ou moles”. No caso de “ácidos duros”, a ligação se estabeleceria através do N, formando os isotiocianatos e, através do S, no caso dos “ácidos moles”, dando lugar aos tiocianatos.

Estudos magnéticos e espectrais⁽⁴⁶⁾ revelaram que o Co(II) (ácido duro) encontra-se coordenado ao tiocianato através do nitrogênio (base dura), em complexos do tipo $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, concordando assim com a classificação de Pearson.

Bjerrum⁽⁴⁷⁾ (1990), ao explorar o sistema cobalto(II)-tiocianato, constatou, a partir de uma análise dos espectros, que os complexos de monotiocianatocobaltato(II) apresentam uma configuração octaédrica com ligação através do nitrogênio (—NCS).

Dando seqüência a uma linha de trabalho já clássica deste grupo de pesquisa, pretende-se, através de medidas espectrofotométricas, estudar e reunir as condições práticas ideais para a formação de complexos no sistema Co(II)/SCN^- , visando o seu melhor entendimento e exploração analítica. Neste propósito, objetiva-se avaliar os diferentes parâmetros que influenciam a complexação deste sistema, assim como: a acidez, a concentração de ligante e a presença de solventes orgânicos no meio reacional.

Otimizados estes parâmetros, pretende-se efetuar estudos de calibração, de estabilidade, de precisão e de seletividade (interferentes) do método espectrofotométrico proposto, bem como a viabilização de sua aplicação analítica em amostras de grande interesse, como ligas e vitaminas. Paralelamente, deve-se empregar a técnica de espectroscopia de absorção atômica para efetuar estudos comparativos dos resultados quantitativos obtidos por via espectrofotométrica, em amostras reais do cotidiano.

Em uma última etapa, objetiva-se avaliar um sistema de equações e as condições para a determinação quantitativa simultânea de cobalto e níquel em uma amostra sintética com estes metais, empregando-se um sistema simples de equações algébricas.

III.1. Equipamentos

O espectrofotômetro ultravioleta-visível empregado nas determinações de absorbância deste estudo foi da marca Beckman (EUA), modelo DU-70, composto por lâmpadas de deutério e tungstênio, sendo munido de cubetas de quartzo com 1,00 cm de caminho óptico. A aquisição dos dados foi feita em um computador acoplado ao equipamento. Pesquisadores do Departamento de Física desta Universidade forneceram um programa que permite a conversão dos dados do espectrofotômetro para serem usados no programa (*software*) “Origin”, versão 5.0.

Um espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu (Japão), modelo AA-680, foi utilizado para análises de referência, a fim de comparar estes resultados com aqueles obtidos através da análise espectrofotométrica proposta.

As medidas de pH e as padronizações das soluções estoque foram efetuadas em pH-metro e potenciômetro Minipa (Brasil), modelo MPH-207.

III.2. Reagentes e Soluções

A água utilizada durante o desenvolvimento do método foi purificada através de um sistema de deionização.

Os reagentes utilizados no preparo das soluções estoque e os solventes empregados neste estudo foram todos de pureza analítica.

Com o intuito de favorecer a complexação do metal, os solventes orgânicos: acetonitrila, acetona, etanol e tetraidrofurano (THF), foram empregados no estudo. Obtidos da Merck (Alemanha), estes solventes foram empregados sem qualquer tratamento prévio.

As soluções estoque preparadas foram todas padronizadas através de titulações potenciométricas. A solução de ácido perclórico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi padronizada empregando-se eletrodo combinado de vidro e solução de hidróxido de sódio, previamente padronizada com ftalato ácido de potássio.

A solução estoque de tiocianato de sódio, Mallinckrodt (EUA), preparada a uma concentração de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi padronizada empregando-se eletrodo de prata/cloreto de prata e solução de nitrato de prata padronizada.

A solução estoque de cobalto(II) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir do sal de perclorato de cobalto(II) hexaidratado, proveniente da Aldrich (EUA), tendo o seu pH sido ajustado para 3,0. Para a padronização desta solução, foram utilizados eletrodos de Ag/AgCl (referência) e de mercúrio (trabalho), contra uma solução de EDTA previamente padronizada com nitrato de zinco em meio tamponado (pH=10).

A solução estoque de níquel(II) foi preparada a partir do metal sob a forma de pó com 99,7% de pureza. Esta solução foi padronizada (em meio tamponado) contra uma solução de EDTA de concentração pré-determinada, empregando-se eletrodos de Ag/AgCl (referência) e de mercúrio (trabalho).

Diversas soluções salinas (**Tabela IV**) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas para serem empregadas como fontes de íons no estudo de interferência. Para tal, foram utilizados preferencialmente sais de sódio e nitrato, de pureza analítica e de marcas variadas, de acordo com a disponibilidade em nosso laboratório.

III.3. Amostras – Procedimentos de Preparação

III.3.1. Liga Odontológica *

A amostra de liga odontológica foi obtida na Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – FORP – USP, tendo em sua composição cobalto (64,6%), crômio (29%) e molibdênio (4,5%) como principais elementos.

Esta amostra foi dissolvida em banho-maria por tratamento com uma mistura de ácidos nítrico, fluorídrico e clorídrico (2:1:1). Com a dissolução de uma massa conhecida (0,3016 g) desta liga, a solução teve seu volume evaporado e posteriormente retomado em água deionizada para 50 mL, obtendo-se, assim, um extrato límpido, cuja concentração teórica de cobalto foi estimada a partir da composição da liga, ou seja, equivalente a $3,90 \times 10^3 \mu\text{g mL}^{-1}$.

III.3.2. Vitamina B₁₂ **

A amostra de vitamina B₁₂ (do tipo injetável) foi obtida em estabelecimento farmacêutico, apresentando, em sua formulação, $7.500 \mu\text{g mL}^{-1}$ de hidroxycobalamina (C₆₂H₈₉CoN₁₃O₁₅P), a qual contém 4,38% de cobalto.

* Dentaurem, Remanium® GM 380.

** Bristol-Myers Squibb Brasil, Rubranova®.

Um volume conhecido (1,85 mL) desta amostra foi inicialmente digerido à quente, na presença dos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados, até próximo à secura. Posteriormente, foram adicionadas sucessivas alíquotas de peróxido de hidrogênio (120 volumes), até que a cor da solução se tornasse clara. Finalmente, foi tratada com ácido clorídrico concentrado e a solução evaporada até próximo à secura. O resíduo foi dissolvido em água deionizada para 25 mL, fornecendo, assim, uma solução estoque com $24,3 \text{ mg L}^{-1}$ de cobalto.

Os processos de digestão das amostras de liga odontológica e de vitamina B₁₂ foram ambos efetuados em capela, com sistema de exaustão dos gases.

IV.1. Sondagem Espectrofotométrica do Sistema Co(II)/SCN⁻

Na primeira etapa deste trabalho, através de alguns estudos espectrofotométricos, foram avaliados alguns parâmetros experimentais, para estabelecermos as condições práticas ideais de complexação para o sistema cobalto(II)/tiocianato.

IV.1.1. Sondagens Preliminares

Em um estudo espectrofotométrico, é importante que se conheça o espectro individual de cada espécie a ser empregada nas misturas, para que eventuais absorbâncias apresentadas por parte destas soluções não sejam indevidamente atribuídas à formação de novas espécies. Desta forma, foram feitas, preliminarmente, medidas espectrofotométricas das soluções estoque de ácido perclórico, tiocianato de sódio e perclorato de cobalto(II), através da varredura no espectro de absorção das mesmas (regiões do ultravioleta-visível), para verificar seu comportamento. As concentrações preliminares aqui testadas foram estipuladas tomando-se por base outros estudos, de outros sistemas, já avaliados pelo grupo^(48,49).

A **Figura 2** mostra que estas soluções não absorvem luz individualmente e que, em meio aquoso, os complexos formados no sistema apresentam duas bandas de absorção em regiões distintas; ou seja, as absorções observadas no

ultravioleta e visível são exclusivamente atribuídas aos complexos de cobalto(II)/tiocianato resultantes.

Figura 2: Espectros individuais dos diferentes reagentes envolvidos.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 51 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 200 \text{ mmol L}^{-1}$.

Branco = a, b (ácido + água); c (água); d(ácido + ligante + água).

Amostra = a (ligante + branco); b (íons cobalto(II) + branco); c (ácido + branco); d (íons cobalto(II) + branco).

IV.1.2. Influência da Natureza do Solvente

Em meio aquoso, a formação dos complexos absorventes de cor rosa pode ser confirmada pelo aparecimento das bandas nas regiões visível e ultravioleta do espectro, conforme demonstra a curva azul da **Figura 2**. No entanto, a pequena absortividade nestas condições experimentais, fez com que houvesse a necessidade de pesquisar alternativas para aumentar a magnitude destes picos ou seja, aumentar a sensibilidade do método, visando a quantificação dos íons cobalto(II). A adição de solventes totalmente miscíveis em água tem sido interessante neste sentido, devido aos efeitos de solvatação, que possibilitam maior formação dos complexos e, conseqüentemente, bandas mais intensas de absorção.

Para a realização desse estudo, as soluções foram novamente preparadas em balões volumétricos de 25,00 mL, nos quais a concentração de cada um dos solventes testados (acetonitrila, acetona, etanol e tetraidrofurano) foi mantida constante (40%; v/v), assim como as demais condições anteriores, com exceção do metal, cuja concentração foi diminuída. Uma solução do complexo em meio totalmente aquoso foi utilizada como referência para comparação dos resultados obtidos na presença dos diferentes solventes avaliados.

A **Figura 3** e a **Tabela I** mostram os resultados do estudo da influência de diferentes solventes orgânicos nos espectros de absorção do sistema cobalto(II)/tiocianato.

Figura 3: Influência de diferentes solventes orgânicos sobre a complexação do sistema cobalto(II)/tiocianato.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 205 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 40\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Tabela I: Estudo sobre a influência de diferentes solventes orgânicos no espectro do sistema cobalto(II)/tiocianato

Solvente	Ultravioleta		Visível	
	$\lambda_{máx_1}$, nm	$A_{máx}$	$\lambda_{máx_2}$, nm	$A_{máx}$
Água	276	0,0186	---	---
Acetonitrila	316	0,3450	623	0,0564
Acetona	316	0,1830	623	0,0364
Etanol	302,5	0,0154	624,5	0,0036
THF	316	0,4319	622	0,0730

Condições: $C_{HClO_4} = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Co(II)} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{SCN^-} = 205 \text{ mmol L}^{-1}$;

$C_{\text{solvente}} = 40\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Embora a presença dos solventes orgânicos no meio reacional provoque ligeiro deslocamento nos comprimentos de onda de máxima absorção, observa-se que o seu uso promove um notável ganho de sensibilidade e isto pode ser atribuído à influência que estes solventes exercem na formação dos complexos, ao substituir as moléculas de água na esfera de coordenação. Este efeito, denominado solvatocromismo, pode ser visivelmente notado pela mudança na coloração da solução de rosa para azul. É causado pelas moléculas do solvente

e envolve mudanças de posição, intensidade e forma das bandas dos espectros de absorção.

O deslocamento do pico do ultravioleta ocorre no sentido do vermelho (efeito Batocrômico)⁽⁵⁰⁾, fixando-se em 316 nm, quando o solvente empregado é o tetraidrofurano. Em relação ao meio inteiramente aquoso, observa-se que este foi o solvente que apresentou os melhores resultados, tendo-se em vista o aumento significativo na absorção da banda. Por esta razão, resolveu-se empregar o THF nos estudos posteriores. A **Figura 3** permite-nos, ainda, reforçar o forte potencial analítico da banda do ultravioleta em relação àquela da região visível, por ser a primeira muito mais intensa e sensível. Interessante notar que a mudança de coloração (rosa para azul), observada para a solução, pouco afetou (em termos de deslocamento) a banda do visível, que, na teoria, estaria mais diretamente ligada à coloração.

IV.1.3. Influência da Concentração Analítica do Ligante “livre”

Um dos principais motivos para a escolha do tiocianato como ligante deve-se ao fato deste pseudo-haleta apresentar boa estabilidade química, o que irá proporcionar grande estabilidade de cor às espécies que se formarem. Isso não acontece com o sistema análogo (azoteto), segundo estudos anteriores⁽³¹⁾, o qual mostra lenta oxidação e variações de coloração. Assim sendo, tornou-se necessário estabelecer a concentração ideal do ligante no meio reacional, ou seja, a quantidade mínima suficiente para que se completem as reações sem excessos indesejáveis (desperdícios de reagente).

Para a avaliação deste parâmetro, fixaram-se as concentrações do íon cobalto(II) em 51 mg L^{-1} , de ácido perclórico em 100 mmol L^{-1} e de THF em 40% (v/v), fazendo-se variar a concentração de tiocianato de sódio em 50, 100, 200, 300 e 500 mmol L^{-1} . A **Figura 4** registra os resultados do efeito da variação da concentração de ligante.

Figura 4: Efeito da variação da concentração de tiocianato de sódio sobre o espectro de absorção do sistema cobalto(II)/tiocianato, em meio de THF.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 51 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{SCN}^-} = \text{variável (mmol L}^{-1}\text{)}$; $C_{\text{THF}} = 40\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Conforme a **Figura 4**, para valores de concentração de tiocianato superiores a 200 mmol L^{-1} , ocorre apenas ligeiro aumento nos valores de absorbância máxima nos picos, indicando a saturação do sistema e justificando a

escolha deste valor (200 mmol L^{-1}) como sendo o de concentração ideal para o ligante. Os resultados indicam ainda que a banda do ultravioleta continua se apresentando bem mais sensível, comparada àquela do visível, tendo-se em vista a proposição de um método analítico sensível para a determinação de cobalto, conforme os objetivos iniciais deste trabalho.

IV.1.4. Influência da Acidez

Vários metais podem reagir com a água (hidrólise) e reações paralelas deste tipo são sempre indesejáveis, uma vez que diminuem a quantidade de metal disponível à complexação, subestimando os resultados em uma análise quantitativa e, muitas vezes, turvando a solução ou provocando precipitações.

Para evitar a hidrólise do metal e levando-se em conta a ordem de sensibilidade dos ânions de ácidos inorgânicos comumente empregados ser escrita como: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$ ⁽⁵¹⁾, empregou-se o ácido perclórico como parte do sistema reacional. Sua escolha foi baseada no fato deste ácido possuir um ânion de baixo poder de coordenação, o que elimina o efeito competitivo e a conseqüente diminuição de sensibilidade.

Uma coordenação simultânea afetaria quantitativamente o valor das leituras ao diminuir a formação das espécies absorventes, cuja concentração é responsável diretamente pelas bandas no espectro ou, em outras palavras, a adição, ao meio reacional, de um ácido cujo ânion apresente elevado poder de

coordenação (Ex. H_2SO_4), poderia acarretar a complexação competitiva (paralela) do metal pelo ânion do ácido, ao invés do ligante principal, diminuindo assim, a formação das espécies complexas coloridas.

Após definir a natureza do ácido a ser empregado, deve-se também verificar o efeito da variação da concentração hidrogeniônica (pH) no meio de reação, cujos resultados estão na **Figura 5**. Para tal estudo, 3 balões volumétricos, de 25,00 mL cada, foram utilizados no preparo de soluções, de concentrações variadas de ácido perclórico (50, 100 e 200 mmol L^{-1}), mantendo-se constantes os demais parâmetros: cobalto(II), tiocianato de sódio e THF, respectivamente, em 50 mmol L^{-1} , 200 mmol L^{-1} e 40% (v/v).

Figura 5: Efeito da variação da concentração analítica de ácido perclórico (pH) no meio reacional, sobre a complexação do sistema cobalto(II)/tiocianato.

Condições: C_{HClO_4} = variável (mmol L^{-1}); $C_{\text{Co(II)}}$ = 51 mg L^{-1} ;

C_{SCN^-} = 200 mmol L^{-1} ; C_{THF} = 40% (v/v).

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

As bandas de absorção para as três diferentes concentrações de ácido estudadas mostram que a variação na intensidade de absorvância dos

complexos com a alteração do pH no meio é pouco significativa, e um aumento de acidez é até prejudicial, justificando a escolha do menor valor (50 mmol L^{-1}) como o de concentração ideal de ácido perclórico para os estudos subseqüentes.

Na **Figura 5**, não se observam mudanças nas características espectrais da espécie formada, mas apenas ligeira diminuição das bandas de absorção. Esta redução nos valores de absorbância em função da diminuição no pH poderia ser explicada pela menor disponibilidade de íons tiocianato livres, com a conseqüente formação do ácido tiociânico não dissociado, já que este não é um ácido considerado muito forte ($K_a = 63,1$)⁽⁵²⁾.

IV.1.5. Influência da Concentração de Tetraidrofurano (THF)

Tendo-se em vista que, em estudo anterior (**IV.1.2**), referente à influência da natureza de diferentes solventes orgânicos no meio reacional, o tetraidrofurano foi aquele que apresentou maior sensibilidade, resta-nos agora otimizar o valor ideal de concentração para este solvente. Para tal estudo, o teor do metal foi reduzido para $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo mantido constante neste valor, juntamente com a acidez do meio (50 mmol L^{-1}) e a concentração do ligante (203 mmol L^{-1}). Variou-se apenas a porcentagem (v/v) do tetraidrofurano presente no meio reacional. As informações pertinentes a este estudo estão contidas na **Figura 6**.

Figura 6: Efeito da variação da concentração de tetraidrofurano no meio reacional, sobre a complexação do sistema cobalto(II)/tiocianato.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{THF}} = \text{variável } (\%(\text{v/v}))$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Embora se possa observar, na **Figura 6**, um aumento da sensibilidade do sistema, através do aumento da concentração do solvente, escolheu-se 60% (v/v) como a concentração ideal de tetraidrofurano no meio de reação, pois

um aumento ainda maior na concentração do mesmo resultaria na inconveniente redução do espaço volumétrico livre disponível para a execução de estudos futuros (seletividade) eventualmente necessários. Trata-se, pois, de uma limitação de ordem prática. Observa-se, também, a partir desta figura, que a banda do ultravioleta continua mostrando-se mais sensível e promissora para fins analíticos do que a banda clássica do visível (622 nm).

Com os resultados deste estudo, acrescidos às informações obtidas nas sondagens anteriores, ficam estabelecidos os parâmetros analíticos ideais para a determinação espectrofotométrica de íons cobalto(II), conforme os objetivos iniciais deste trabalho.

Desta forma, o método analítico proposto para a determinação de íons cobalto(II) baseia-se nas seguintes condições experimentais, otimizadas:

$$C_{\text{HClO}_4} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{NaSCN}} = 0,203 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 316 \text{ nm}$$

IV.1.6. Obediência do Sistema à Lei de Beer

Reunidas as condições experimentais mais promissoras para a montagem do método, procedeu-se ao tratamento quantitativo deste, ou seja, a construção das curvas de calibração ou analíticas (Lei de Beer), as quais foram obtidas a partir de leituras de absorbância de 10 soluções de diferentes concentrações de cobalto(II).

A chamada Lei de Beer é a lei em que se baseia a análise quantitativa do fenômeno da fotometria de absorção⁽⁵³⁾. Estabelece que, para as radiações monocromáticas, a absorbância é diretamente proporcional ao comprimento do caminho **b** através do meio e à concentração **C** das espécies absorventes. Esta relação matemática é dada pela **Equação 1**, a seguir:

$$A = abC$$

Equação 1

onde **a** é uma constante de proporcionalidade, chamada de absortividade, e sua magnitude é claramente dependente das unidades usadas para **b** e **C**. Quando a concentração, nesta **Equação 1**, está expressa em mols por litro e a largura da célula em cm, a absortividade (**a**) é chamada de absortividade molar, dada pelo símbolo ϵ , cuja unidade é $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁽⁵⁴⁾.

Conforme demonstrado em figuras anteriores, em meio de THF, os complexos de cobalto(II)/tiocianato apresentam duas bandas de absorção bem

definidas, sendo uma na região do UV a 316 nm (maior sensibilidade) e outra, menos sensível, na região do visível (622 nm). Visando o completo aproveitamento dos resultados obtidos, as curvas analíticas foram construídas nestes dois comprimentos de onda, conforme podem ser vistas nas **Figuras 7 e 8**.

Figura 7: Curva analítica para o sistema cobalto(II)/tiocianato a 316 nm.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = \text{variável (mg L}^{-1}\text{)}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Através da reta apresentada na **Figura 7**, observa-se que a Lei de Beer é rigorosamente obedecida pelo sistema Co(II)/SCN^- e, através desta, pôde-se, então, calcular o coeficiente de absorvidade molar médio ($\bar{\epsilon}$) das espécies a 316 nm como $1,20 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A partir de cálculos de ajuste linear, obtiveram-se os seguintes parâmetros:

$$y = 0,01258 + 0,20348 x, \text{ na qual:}$$

$$A_0 = 0,01258$$

$$B = \bar{a} \cong 2,03 \times 10^{-1} \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1} (\bar{\epsilon} = 1,20 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

$$r = 0,99958$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,00925$$

Estabelecendo-se como faixa ideal de trabalho, para aparelhos convencionais (mais antigos), o intervalo de transmitância 15–65 %, pode-se determinar cobalto(II), no comprimento de onda de 316 nm, pelo método proposto, dentro da faixa de concentração aproximada de 0,94 a 4,04 mg L^{-1} ($1,59 \times 10^{-5}$ a $6,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Porém, como não se observou, nesta reta, qualquer desvio da linearidade até 5,0 mg L^{-1} (limite superior estudado), deduz-se que essa faixa de aplicação pode ser perfeitamente estendida quando se empregam espectrofotômetros modernos.

Figura 8: Curva analítica para o sistema cobalto(II)/tiocianato a 622 nm.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = \text{variável (mg L}^{-1}\text{)}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Para a curva de calibração construída a 622 nm, confirma-se a obediência do sistema à Lei de Beer e determina-se o coeficiente de

absortividade molar médio ($\bar{\epsilon}$) da espécie como $1,95 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A partir desta reta foi possível obter, via ajuste linear, os seguintes resultados:

$$y = 0,00251 + 0,03309 x, \text{ na qual:}$$

$$A_o = 0,00251$$

$$B = \bar{a} \cong 3,31 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1} (\bar{\epsilon} = 1,95 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

$$r = 0,99987$$

$$\text{Desvio padrão} = 8,27 \times 10^{-4}$$

Considerando-se novamente a faixa ideal de trabalho no intervalo 15–65% T, neste comprimento de onda (622 nm), o cobalto(II) pode ser determinado, com erro aceitável, de 5,74 a 24,8 mg L^{-1} ($9,62 \times 10^{-5}$ a $4,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Observa-se que, embora a faixa de aplicação para o método proposto tenha sido maior para esta região do espectro, a determinação de Co(II) a 316 nm apresenta, entre outras vantagens, um limite de detecção (limite inferior estudado) consideravelmente menor. Também confirma-se uma sensibilidade significativamente maior na banda da região do UV, pois o coeficiente de absortividade molar médio das espécies a 316 nm é cerca de seis vezes maior do que a 622 nm.

IV.1.7. Estudo de Estabilidade

Visando um melhor conhecimento sobre a estabilidade dos complexos formados no sistema Co(II)/SCN^- , foram determinadas e tabeladas, a seguir (**Tabela II**), medidas de absorvância do sistema em função do tempo, no intervalo de até 24 horas. Para este estudo, empregaram-se as mesmas condições experimentais otimizadas para o método analítico proposto, em que as concentrações de ácido perclórico, tiocianato de sódio e THF são iguais, respectivamente, a 50 mmol L^{-1} , 203 mmol L^{-1} e $60\%(v/v)$. Com relação à concentração de cobalto(II) empregada neste estudo, utilizou-se aquela que corresponde teoricamente à faixa de menor erro instrumental, ou seja, uma concentração de cobalto(II) correspondente a um valor de absorvância de aproximadamente 0,43 (37% T)⁽⁵³⁾. Assim sendo, de acordo com a Lei de Beer (**Figura 7**), a concentração ideal de íons cobalto(II) para tal estudo deveria ser da ordem de **$2,12 \text{ mg L}^{-1}$** , em 316 nm.

Tabela II: Estudo de estabilidade do sistema cobalto(II)/tiocianato

Tempo, min	A ₃₁₆	A ₆₂₂
0	0,471	0,0769
15	0,475	0,0780
30	0,476	0,0784
60	0,478	0,0787
120	0,480	0,0790
1080	0,477	0,0759
1320	0,477	0,0750
1440	0,477	0,0770

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$;

$C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

A constância observada nos valores de absorvância obtidos nos dois comprimentos de onda mostra que, no intervalo de tempo estudado, o sistema apresenta uma grande estabilidade, mesmo a 622 nm, onde os valores de absorvância são muito baixos e fora da faixa ideal de concentração de metal. Tal fato vem reforçar os aspectos promissores das condições experimentais empregadas e a potencialidade deste método, quando comparado, por exemplo,

ao sistema análogo Co(II)/N_3^- , em que a exposição à luz provoca a oxidação do cobalto divalente para o estado trivalente, a tal ponto de mudar a cor de rosa para amarelo⁽³¹⁾.

IV.1.8. Estudo de Precisão

A precisão é uma medida do erro e é definida como a concordância entre as replicatas das leituras efetuadas em uma mesma amostra, sob mesmas condições.

Nas condições experimentais em que foi feita a avaliação da estabilidade do sistema Co(II)/tiocianato , fez-se também este estudo de repetitividade, no qual 17 amostras foram igualmente preparadas e lidas. Os resultados das leituras de absorbância são apresentados na **Tabela III**.

A exemplo do estudo anterior, embora os valores medidos para a banda em 622 nm sejam muito baixos (fora da faixa), o que não acontece para o pico do UV, resultados muito concordantes⁽⁵⁵⁾ foram obtidos, conforme segue-se:

Tabela III: Estudo de repetitividade (precisão) das leituras

Amostra	A ₃₁₆ , nm	A ₆₂₂ , nm
1	0,450	0,0723
2	0,451	0,0726
3	0,453	0,0727
4	0,451	0,0724
5	0,459	0,0744
6	0,462	0,0729
7	0,448	0,0746
8	0,459	0,0739
9	0,453	0,0734
10	0,456	0,0724
11	0,462	0,0753
12	0,460	0,0746
13	0,430	0,0741
14	0,450	0,0733
15	0,450	0,0733
16	0,433	0,0741
17	0,475	0,0776

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$;

$C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

$$\overline{A}_{316} = 0,453$$

$$\text{Desvio médio absoluto} = 7,24 \times 10^{-3}$$

$$\text{Desvio padrão (s)} = 1,05 \times 10^{-2}$$

$$\text{Limite de confiança (95\%): } \mu = 0,453 \pm 0,005$$

$$\overline{A}_{622} = 0,0738$$

$$\text{Desvio médio absoluto} = 1,01 \times 10^{-3}$$

$$\text{Desvio padrão (s)} = 1,34 \times 10^{-3}$$

$$\text{Limite de confiança (95\%): } \mu = 0,0738 \pm 0,0007$$

IV.1.9. Influência de Possíveis Interferentes

Nas condições experimentais estabelecidas para o presente método analítico, realizou-se um estudo sobre a eventual influência de algumas espécies iônicas na determinação espectrofotométrica do íon cobalto(II). A importância deste estudo está associada à seletividade do método para a espécie iônica que se deseja analisar.

Para isso, foram utilizados os mesmos balões volumétricos de 25,00 mL contendo, além dos reagentes necessários à complexação do íon cobaltoso (nas condições ideais), uma série de diversos cátions e ânions “estranhos” (um por vez) no meio de reação. Estes “íons estranhos” foram adicionados em concentrações aproximadamente cem vezes maiores que a do metal de

interesse, e os resultados relativos aos efeitos que cada um causou sobre as leituras acham-se sumarizados na **Tabela IV**, tendo sido comparados contra uma amostra controle de $C_{Co(II)} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$. Convém relembrar que a fonte dos ânions, sempre que possível, foram sais de sódio. Analogamente, os sais empregados como fontes de cátions foram, preferencialmente, nitratos ou percloratos.

Tabela IV: Influência de diversos íons no sistema cobalto(II)/tiocianato

Possível interferente	$\lambda = 316 \text{ nm}$		$\lambda = 622 \text{ nm}$	
	$C_{Co(II)} \text{ encontrada (mg L}^{-1}\text{)}$	$E_R (\%)$	$C_{Co(II)} \text{ encontrada (mg L}^{-1}\text{)}$	$E_R (\%)$
Cl^-	2,40	4,38	2,42	4,57
SO_4^{2-}	2,33	1,48	2,36	2,04
Br^-	2,34	1,90	2,33	0,78
ClO_4^-	2,32	1,07	2,31	-0,1
I^-	4,73	105,45	2,29	-0,9
HCO_3^-	2,33	1,48	2,35	1,62
F^-	2,28	-1,00	2,33	0,78
NO_3^-	2,86	24,27	2,34	1,2
IO_3^-	22,01	856,85	3,03	31,1
NO_2^-	10,38	351,09	4,03	74,6
BrO_3^-	21,63	840,28	9,70	320
CO_3^{2-}	2,33	1,48	2,35	1,62
$C_2O_4^{2-}$	2,32	1,07	2,33	0,78
$S_2O_3^{2-}$	8,31	261,20	2,43	4,99
$S_2O_8^{2-}$	2,37	3,14	2,42	4,57
CH_3COO^-	2,34	1,90	2,39	3,3

Continuação da **Tabela IV**:

HOCOC ₆ H ₄ COO ⁻	2,14	-6,80	2,30	-0,5
HSO ₃ ⁻	9,51	313,39	2,33	0,78
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	2,27	-1,42	2,34	1,2
H ₂ PO ₄ ⁻	2,34	1,90	2,58	11,7
MoO ₄ ²⁻	*	*	*	*
SO ₃ ²⁻	13,05	467,48	2,32	0,35
NH ₄ ⁺	2,40	4,38	2,42	4,57
Li ⁺	2,31	0,24	2,35	1,62
Ca ²⁺	2,28	-1,00	2,29	-0,9
K ⁺	2,34	1,90	2,58	11,7
Zn ²⁺	2,32	1,07	2,33	0,78
Na ⁺	2,34	1,90	2,34	1,2
Mg ²⁺	2,33	1,48	2,33	0,78
Al ³⁺	2,86	24,27	2,34	1,2
Mn ²⁺	2,55	11,01	2,52	9,21
Hg ²⁺	16,67	624,89	2,29	-0,9
Cd ²⁺	2,42	5,21	2,42	4,57
Ba ²⁺	2,34	1,90	2,39	3,3
Sr ⁶⁺	2,31	0,24	2,37	2,46
Cu ²⁺	*	*	*	*
La ³⁺	2,29	-0,59	2,36	2,04

Condições: $C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mM}$; $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mM}$;

THF = 60%(v/v); $C_{\text{Interferente}} = 100 \times C_{\text{Co(II)}}$; Branco = ácido + ligante + THF.

Controle = branco + cobalto(II); Amostras = branco + cobalto(II) + interferente.

* As soluções coloridas produzidas na presença destas espécies, afetam de maneira significativa o sistema em estudo, a exemplo do que se esperaria de fortes oxidantes e redutores, agentes precipitantes e outros íons fortemente coloridos.

As médias das leituras de absorvância para a amostra controle, nos comprimentos de onda de 316 e 622 nm foram, respectivamente, iguais a 0,4659 e 0,0763 o que, segundo os valores médios de absorvidade molar dos complexos de Co(II)/SCN^- , equivalem a concentrações de cobalto(II) aproximadamente iguais a 2,30 e 2,31 mg L^{-1} .

Converteram-se as leituras de absorvância das soluções de cada um dos prováveis interferentes em concentração e estes valores, por sua vez, foram confrontados com o valor teórico de concentração de Co(II) da solução de referência ou controle, a qual era isenta de íons estranhos. Através desse valor teórico, chegou-se ao erro relativo percentual ($E_R(\%)$) e, com isso, as espécies que apresentaram valores superiores a 5% de erro relativo foram consideradas interferentes para o sistema, ou seja, aquelas cujos intervalos de concentração de cobalto(II) obtidos não estiveram compreendidos nos intervalos de 2,19 – 2,42 mg L^{-1} e 2,19 – 2,43 mg L^{-1} para as regiões de 316 e 622 nm, respectivamente.

De acordo com os resultados da **Tabela IV**, com exceção das espécies cujas soluções coloridas afetam naturalmente o sistema, as espécies I^- , Al^{3+} , IO_3^- , Mn^{2+} , NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Hg^{2+} , Cd^{2+} , $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$, HSO_3^- e SO_3^{2-} , presentes no meio em concentrações cem vezes maiores que a concentração de cobalto(II) e, cujos erros relativos superaram o limite tolerável de variação, tiveram suas concentrações reduzidas para valores iguais a cinquenta vezes a concentração de cobalto. Com isto, apenas as espécies nitrito, bissulfito e sulfito continuaram

interferindo no sistema, mas este fenômeno desapareceu quando novas soluções destas espécies, em concentrações apenas dez vezes superiores à de cobalto, foram investigadas.

IV.2. Aplicação do Método

Embora o espectro do sistema $\text{Co(II)/SCN}^-/\text{THF}$ apresente, nas condições especificadas para o método, dois máximos de absorção em comprimentos de onda distintos, pode-se, a partir dos resultados ($\bar{\epsilon}$) obtidos nas curvas de calibração (**Figuras 7 e 8**), concluir que a banda intensa da região ultravioleta melhora a sensibilidade do método para a determinação de cobalto, em comparação à banda do mesmo sistema na região do visível, que é aquela geralmente estudada. Assim, se determinado através desta banda mais sensível da região ultravioleta, no qual a variação na absorbância por unidade de concentração é a maior possível, o cobalto poderá ser detectado em níveis mais baixos de concentração. Por esta razão, a interpretação dos resultados obtidos nos próximos estudos de aplicação do método e de determinação simultânea de Co(II) e Ni(II) será feita dando ênfase à região ultravioleta do espectro.

O aumento do interesse pelo cobalto, na indústria, faz com que as determinações deste elemento em amostras do cotidiano, tais como produtos farmacêuticos (vitaminas empregadas no tratamento de anemia) e ligas

odontológicas (empregadas em implantes cirúrgicos de próteses dentárias) sejam de grande interesse. Desta forma, amostras reais de liga odontológica e vitamina B₁₂ foram analisadas, pelo método espectrofotométrico proposto, tomando-se um volume de suas soluções estoque que fosse correspondente a concentração aproximada de 2 mg L⁻¹ de metal.

Alíquotas das amostras foram colocadas em balão volumétrico de 25,00 mL, mantendo-se as demais condições experimentais dentro dos parâmetros ideais especificados para o método. Foram traçados os respectivos espectros, os quais estão mostrados nas **Figuras 9 e 10** a seguir.

IV.2.1. Liga Odontológica

As ligas são muito usadas em fundição odontológica e, em geral, podem ser compostas por metais nobres (ouro, platina, prata) ou por metais básicos de menor valor, tais como cobalto, níquel, cromo e cobre.

Desde o desenvolvimento das ligas de CoCrW (cobalto-cromo-tungstênio) e CoCrMo (cobalto-cromo-molibdênio) no início do século XX, poucas alterações têm sido observadas em sua composição química, cujos teores percentuais variam entre 58-69 e 26-30% para cobalto e cromo, respectivamente.

Segundo **Marti⁽⁵⁶⁾ (2000)**, as principais diferenças observadas são decorrentes das técnicas de processamento, que ocasionam variações na

microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas da liga produzida.

Ligas à base de cobalto apresentam propriedades que se originam da natureza cristalográfica do metal. Geralmente, estas ligas são descritas como sendo não magnéticas e resistentes ao uso, corrosão e calor. Em razão de sua excelente resistência à degradação no ambiente oral, a primeira referência ao emprego deste tipo de liga foi na área de odontologia, com a fundição de implantes dentais.

Vários testes *in vitro* e *in vivo* revelaram que estas ligas são consideradas biocompatíveis e, portanto, próprias para uso em implantes cirúrgicos em geral⁽⁵⁶⁾. Nos dias atuais, existem relatos de sua aplicação em próteses ortopédicas para joelhos, ombros e quadris.

A **Figura 9** registra o espectro de uma liga odontológica (Dentaurum, Remanium[®] GM 380), tratada conforme descrito em **III.3.1**.

Figura 9: Espectro de absorção da amostra de liga odontológica.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,27 \text{ mg L}^{-1}$ (valor teórico calculado); $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + liga odontológica.

IV.2.2. Vitamina B₁₂

A principal função biológica do cobalto consiste no fato deste metal ser um componente da vitamina B₁₂. É sabido que a deficiência desta vitamina no organismo pode ocasionar problemas de anemia. Sendo assim, uma alimentação rica em produtos de origem animal (carnes, aves, peixes) e em produtos lácteos (queijos, leites e yogurtes) pode ser ministrada como fonte desta vitamina, cuja recomendação diária é variável e dependente da idade, mas devendo estar entre 0,3 e 2,6 µg.

No entanto, em casos onde há deficiência alimentar, torna-se necessária uma complementação através do uso de suplementos vitamínicos ou, ainda, para as situações de anemia diagnosticadas, recomenda-se a administração de medicamentos. A **Figura 10** mostra o espectro de um medicamento injetável de hidroxicoalamina ou, simplesmente, vitamina B₁₂ (Bristol-Myers Squibb Brasil, Rubranova[®]).

Figura 10: Espectro de absorção da amostra de vitamina B₁₂.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,24 \text{ mg L}^{-1}$ (valor teórico calculado); $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + vitamina B₁₂.

Conforme pode ser visto nas **Figuras 9 e 10**, os espectros das amostras de liga odontológica e de vitamina B₁₂ apresentam bandas típicas bem definidas para os complexos de cobalto, não mostrando interferência de outros elementos. A **Tabela V** registra os resultados experimentais encontrados nas análises

espectrofotométricas das amostras reais, confrontando-os com os valores teóricos esperados, os quais foram calculados através de informações contidas nas respectivas bulas.

Tabela V: Resultados experimentais encontrados na análise espectrofotométrica das amostras reais

Amostras	A_{316}	$C_{Co(II)}$ (mg L ⁻¹)		E_R (%)
		Valor encontrado	Valor esperado	
Liga odontológica	0,462	2,27	2,34	-2,99
Vitamina B ₁₂	0,456	2,25	2,24	0,44

Condições: $C_{HClO_4} = 50$ mmol L⁻¹; $C_{SCN^-} = 203$ mmol L⁻¹; $C_{THF} = 60\%$ (v/v).

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + solução da amostra (liga odontológica ou vitamina B₁₂).

Para comprovar quantitativamente os resultados obtidos pela espectrofotometria, as determinações de cobalto nestas amostras também foram efetuadas por absorção atômica, empregando-se o método de adição de padrão. Este procedimento envolve a adição de incrementos de uma solução padrão a alíquotas da amostra de mesmo volume. Cada solução é então diluída a um volume fixo antes da medida. A determinação por adição de padrão é

particularmente útil na análise de amostras complexas, nas quais a probabilidade de efeitos de matriz é alta, ocasionando interferências químicas e espectrais.

Os resultados obtidos por absorção atômica foram, então, comparados, na **Tabela VI**, com os valores teóricos esperados para cada uma das amostras.

Tabela VI: Resultados experimentais obtidos por espectroscopia de absorção atômica das amostras reais (adição de padrão)

Amostras	C _{Co(II)} (mg L ⁻¹)		E _R (%)
	Valor encontrado	Valor esperado	
Liga odontológica	15,10	15,60	- 3,2
Vitamina B ₁₂	13,04	10,25	27,2

Segundo análise dos dados das tabelas acima, pode-se verificar que os resultados obtidos pelo método espectrofotométrico (**Tabela V**) são concordantes com aqueles valores de referência esperados, tirados das bulas da vitamina B₁₂ e da liga odontológica, e se encontram dentro da faixa aceitável de aplicação analítica ($E_R\% \leq 5$); fato este que vem comprovar a viabilidade do método proposto, quando comparado aos experimentos envolvendo a espectroscopia de absorção atômica. Os resultados (**Tabela VI**) demonstram um desvio permitido para a amostra de liga, porém analiticamente inaceitável para o caso de determinação de cobalto no fármaco em estudo.

Sabe-se que, nos métodos espectroscópicos de chamas, a amostra deve ser introduzida na fonte de excitação em forma de uma solução. Assim, amostras complexas, como a de vitamina, que não são diretamente solúveis em solventes comuns, necessitam de um tratamento preliminar para obter uma solução do analito na forma pronta para a atomização.

A decomposição destes materiais requer tratamentos rigorosos da amostra, como o emprego de altas temperaturas (que podem ocasionar perda potencial do analito por volatilização) e o emprego de reagentes usados na digestão. Frequentemente, estes reagentes são fonte de interferências químicas e espectrais que, introduzidas na amostra, podem levar a erros graves, mesmo com as correções feitas com o branco. A discrepância observada no método de absorção atômica para a determinação de Co(II) na amostra de vitamina B₁₂ pode ser resultado destas interferências.

As interferências espectrais se originam quando a absorção (ou emissão) de uma espécie interferente se superpõe ou fica muito próxima da absorção (ou emissão) do analito, de forma que a resolução pelo monocromador se torna impossível.

As interferências químicas são mais comuns e resultam de vários processos químicos que ocorrem durante o processo de atomização e que alteram as características de absorção do analito⁽⁵⁴⁾.

IV.3. Influência do Níquel(II) na Análise de Cobalto(II)

A determinação de cobalto, em presença de níquel, é tida como um problema clássico na Química Analítica, uma vez que esses metais geralmente encontram-se associados nas amostras reais⁽²¹⁾. O cobalto é obtido principalmente como subproduto da mineração de cobre e níquel em proporções menores do que 1%; daí, o níquel ser considerado um interferente nato do cobalto e vice-versa. Assim sendo, efetuou-se um estudo sobre o comportamento espectral do níquel nas condições experimentais estabelecidas para a análise de cobalto (**Figura 11**) e, na presença deste último, quando em concentrações até 30 vezes menores que o interferente.

Embora a absorbância máxima do sistema Ni(II)/SCN⁻ ocorra em um comprimento de onda (258 nm) ligeiramente diferente do cobalto (316 e 622 nm), observa-se, na figura ampliada (**Figura 12**), que há uma sobreposição parcial dos espectros destes íons na região de interesse, ou seja, o cobalto absorve, embora fracamente, no $\lambda_{\text{máx}}$ do níquel, que, por sua vez, apresenta uma fraca absorção em 316 nm. Em outras palavras, não existe um comprimento de onda no qual a absorbância da mistura seja devida a apenas um dos componentes.

Figura 11: Espectros individuais e simultâneo para os metais cobalto(II) e níquel(II), nas condições otimizadas.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ni(II)}} = 60,8 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + íons metálicos.

Figura 12: Espectros individuais e simultâneo para os metais cobalto(II) e níquel(II), nas condições otimizadas (ampliado).

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ni(II)}} = 60,8 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + íons metálicos.

Desta forma, é preciso checar a aditividade das absorvâncias das espécies no sistema (**Tabela VII**), através da comparação numérica entre a soma

das absorvâncias individuais ($A_{\text{Total esperada}} = A_{\text{Co}} + A_{\text{Ni}}$) e a absorvância total obtida experimentalmente da mistura de cobalto e níquel ($A_{\text{Total obtida}} = A_{\text{Co+Ni}}$) no comprimento de onda analítico.

Tabela VII: Resultados da aditividade das absorvâncias das espécies metálicas, no sistema Co(II) e Ni(II)/tiocianato

λ , nm	A_{Co}	A_{Ni}	$A_{\text{T esperada}}$	$A_{\text{T obtida}}$
258	0,0729	0,4589	0,5318	0,5363
316	0,4640	0,0371	0,5011	0,4921

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ni(II)}} = 60,8 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + solvente.

Amostra = branco + íons metálicos.

Conforme demonstrado pela **Equação 2** a seguir, sabe-se que, na análise de misturas de substâncias absorventes, a absorvância total da solução, em um dado comprimento de onda, deve ser igual à soma das absorvâncias dos componentes individuais presentes⁽⁵⁴⁾, desde que não haja interações inconvenientes entre eles.

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad \text{Equação 2}$$

$$= \bar{\epsilon}_1 b C_1 + \bar{\epsilon}_2 b C_2 + \dots + \bar{\epsilon}_n b C_n ,$$

na qual, os subscritos se referem aos componentes absorventes 1, 2, ..., n.

Desta forma, para que uma análise espectrofotométrica simultânea destes dois cátions (Co e Ni), nas condições especificadas, seja viável, é preciso que se tenha conhecimento dos valores dos coeficientes de absorvidade molar ($\bar{\epsilon}$) de ambas as espécies, nos dois comprimentos de onda de interesse: 258 e 316 nm.

Conhecendo-se os valores dos coeficientes de absorvidade molar (cobalto e níquel), calculados a partir das curvas de calibração (**Figuras 7, 13, 14 e 15**) e comprovadas as propriedades aditivas de ambos os sistemas nos dois comprimentos de onda, um sistema simples de duas equações⁽⁵⁴⁾ irá permitir o cálculo das concentrações desconhecidas:

a) para o comprimento de onda máximo do níquel:

$$A_t^{258} = A_{\text{Co}^{2+}}^{258} + A_{\text{Ni}^{2+}}^{258} \quad \text{Equação 3}$$

$$A_t^{258} = \bar{\epsilon}_{\text{Co}^{2+}}^{258} b C_{\text{Co}^{2+}} + \bar{\epsilon}_{\text{Ni}^{2+}}^{258} b C_{\text{Ni}^{2+}} \quad \text{Equação 3.a}$$

b) para o comprimento de onda máximo do cobalto:

$$A_t^{316} = A_{Co^{2+}}^{316} + A_{Ni^{2+}}^{316} \quad \text{Equação 4}$$

$$A_t^{316} = \bar{\epsilon}_{Co^{2+}}^{316} b C_{Co^{2+}} + \bar{\epsilon}_{Ni^{2+}}^{316} b C_{Ni^{2+}} \quad \text{Equação 4.a}$$

Os valores dos coeficientes de absorvidade molar médios ($\bar{\epsilon}$) foram então determinados através de regressões lineares das curvas de calibração ($A \times$ concentração molar) de cada um dos metais. Estas, por sua vez, foram obtidas efetuando-se leituras de absorbância em uma bateria de soluções com concentrações variadas do respectivo metal.

IV.3.1. Lei de Beer Co(II), 258 nm

Figura 13: Curva analítica para o sistema cobalto(II)/tiocianato a 258 nm.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = \text{variável (mg L}^{-1}\text{)}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + íons cobalto(II).

Da curva de calibração do cobalto(II) a 258 nm, calcula-se o coeficiente de absorvidade molar médio ($\bar{\epsilon}$) da espécie: $1,80 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A partir dos cálculos de ajuste linear, obtiveram-se os seguintes resultados:

$$y = 0,07914 + 0,01958 x, \text{ na qual:}$$

$$A_0 = 0,07914$$

$$B = \bar{a} \cong 1,96 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1} (\bar{\epsilon} = 1,80 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

$$r = 0,99895$$

$$\text{Desvio padrão} = 0,01271$$

Analogamente, obtém-se, para os complexos de Ni(II)/SCN⁻, suas respectivas absorvidades molares ($\bar{\epsilon}$) a 258 e 316 nm ($3,26 \times 10^2$ e $36,3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Para efeito dos cálculos destas absorvidades molares, foram utilizados os valores referentes às curvas de calibração (Lei de Beer) para o níquel nas **Figuras 14 e 15**.

IV.3.2. Lei de Beer Ni(II), 258 nm

Figura 14: Curva analítica para o sistema níquel(II)/tiocianato a 258 nm.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ni(II)}} = \text{variável (mg L}^{-1}\text{)}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + íons níquel(II).

Da **Figura 14**, obtêm-se os seguintes resultados:

$y = 0,02703 + 0,00663 x$, na qual:

$A_0 = 0,02703$

$B = \bar{a} \cong 6,63 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\epsilon} = 3,26 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

$r = 0,99822$

Desvio padrão = 0,02272

IV.3.3. Lei de Beer Ni(II), 316 nm

Figura 15: Curva analítica para o sistema níquel(II)/tiocianato a 316 nm.

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ni(II)}} = \text{variável (mg L}^{-1}\text{)}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + íons níquel(II).

A partir do ajuste linear, obtém-se, para a **Figura 15**:

$y = -0,00358 + 0,00062 x$, na qual:

$A_o = -0,00358$

$B = \bar{a} \cong 6,20 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\epsilon} = 3,63 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

$r = 0,99893$

Desvio padrão = 0,00244

Assim, de acordo com a dedução das **Equações 3a e 4a**, o sistema de equações que permitiria a análise simultânea de cobalto e níquel é:

$$A_t^{258} = (1,80 \times 10^3) C_{\text{Co}^{2+}} + (3,26 \times 10^2) C_{\text{Ni}^{2+}} \quad \text{Equação 5}$$

$$A_t^{316} = (1,20 \times 10^4) C_{\text{Co}^{2+}} + (3,63 \times 10^1) C_{\text{Ni}^{2+}} \quad \text{Equação 6}$$

Entretanto, a avaliação prática da análise simultânea de Co e Ni, empregando tal sistema de equações, mostrou ser eficiente apenas quando se passou a considerar os pequenos coeficientes lineares (A) das retas obtidas das Leis de Beer (**Figuras 7, 13, 14 e 15**). Com isto, o sistema de equações que permite a análise simultânea de cobalto e níquel com exatidão, já com as absorvidades médias ($\bar{a}$) expressas em $\text{L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, é representado por:

$$A_t^{258} = 0,106 + (1,96 \times 10^{-2}) \cdot C_{Co^{2+}} + (6,63 \times 10^{-3}) \cdot C_{Ni^{2+}} \quad \text{Equação 7}$$

$$A_t^{316} = 0,009 + (2,03 \times 10^{-1}) \cdot C_{Co^{2+}} + (6,20 \times 10^{-4}) \cdot C_{Ni^{2+}} \quad \text{Equação 8}$$

Assim, teoricamente, pode-se concluir que, efetuando-se medidas experimentais de absorvância em ambos os comprimentos de onda especificados acima (258 e 316 nm), para amostras que contenham Co e Ni, dentro das faixas de concentrações úteis, suas concentrações serão facilmente obtidas a partir da simples resolução deste sistema de duas equações.

Para comprovar a confiabilidade deste sistema de equações, uma mistura sintética destes dois íons metálicos, em concentrações exatamente conhecidas, foi preparada. Esta solução foi feita em balão volumétrico de 25,00 mL, no qual as concentrações de Co e Ni foram 2,2 e 60,8 mg L⁻¹, respectivamente. As concentrações das demais espécies (ligante, solvente e ácido) foram mantidas constantes nos valores especificados como ideais para o método proposto.

Traçou-se, então, o espectro desta mistura, o qual pode ser visto em uma das curvas das **Figuras 11 e 12**. A **Tabela VIII** mostra as concentrações esperadas (C_{esp}), as concentrações calculadas (C_{calc}), as quais foram obtidas através do sistema de equações (**Equações 7 e 8**), e os erros relativos ($E_R\%$) desta análise, para os dois cátions estudados.

Tabela VIII: Resultados da análise espectrofotométrica simultânea de cobalto(II) e níquel(II), em uma amostra sintética

Cátion	C_{esp} (mg L ⁻¹)	C_{calc} (mg L ⁻¹)	$E_R(\%)$
Co ²⁺	2,2	2,19	0,45
Ni ²⁺	60,8	58,4	3,95

Condições: $C_{\text{HClO}_4} = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ni(II)}} = 60,8 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$;

$C_{\text{SCN}^-} = 203 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{solvente}} = 60\% \text{ (v/v)}$.

Branco = ácido + ligante + THF.

Amostra = branco + íons metálicos.

Comprova-se, por esta tabela, que a determinação simultânea de cobalto(II) e níquel(II) é possível, com erro dentro do limite tolerável ($E_R < 5\%$), quando se empregam as condições experimentais e o sistema de equações propostos.

As reações de complexação são dependentes de alguns parâmetros experimentais, tais como: acidez, concentração do ligante e presença de solventes orgânicos no meio reacional.

As sondagens espectrofotométricas iniciais, para o estudo do sistema complexo Co(II)/SCN^- , mostraram que as soluções individuais dos reagentes utilizados neste trabalho não apresentam absorção de luz nas regiões do espectro empregadas; portanto, não interferem na intensidade de absorção por parte dos complexos que se formam.

No estudo da acidez, empregou-se ácido perclórico e, dentre os diversos valores avaliados, fixou-se a concentração de 50 mmol L^{-1} como ideal. A presença deste ácido, cujo ânion não compete com o ligante, impede que o metal sofra hidrólise.

No exame da influência da concentração do ligante livre, $[\text{SCN}^-]$, sobre o sistema reacional, determinou-se que o valor ideal para esta seria 200 mmol L^{-1} , pois acima deste valor não se observou aumento significativo de absorbância, evidenciando que já se havia atingido uma complexação máxima (saturação do sistema pelos ligantes).

Quanto aos efeitos causados pela natureza de alguns solventes orgânicos sobre o sistema em questão, notou-se que a presença de THF no meio reacional aumentou consideravelmente a intensidade das bandas, comparada ao meio inteiramente aquoso, fornecendo sensibilidade extra ao método, quando em concentração da ordem de 60% (v/v). Tal fato,

acompanhado da mudança de coloração da solução de cor rosa para azul, evidencia a presença do fenômeno do solvatocromismo. Assim, de acordo com os estudos realizados na busca das condições ideais para o desenvolvimento do método analítico, chegou-se aos seguintes resultados, considerados como os mais sensíveis e adequados experimentalmente:

$$C_{\text{SCN}^-} = 0,203 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{HClO}_4} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{THF}} = 60\% \text{ (v/v)}$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 316 \text{ nm}$$

Nestas condições, embora o sistema Co(II)/SCN⁻ apresente absorção de luz em dois comprimentos de onda distintos (316 e 622 nm), estudos de calibração mostraram que a banda do ultravioleta ($\bar{\epsilon} = 1,20 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é muito mais sensível e analiticamente promissora do que a banda clássica da região visível ($\bar{\epsilon} = 1,95 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), geralmente empregada nas determinações de cobalto. A faixa teórica ideal de trabalho para determinação individual de Co(II), nas condições do método proposto (316 nm), é de 0,94 a 4,04 mg L⁻¹ ($1,59 \times 10^{-5}$ a $6,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), podendo ser estendida a valores maiores e menores de concentração, tendo-se em vista a linearidade observada (Lei de Beer) fora desses limites.

Medidas de estabilidade comprovaram que o sistema em estudo

permanece quimicamente inalterado por, pelo menos, 24 horas, assegurando uma constância de leituras máxima para fins analíticos.

O estudo estatístico sobre a precisão das medidas evidenciou valores concordantes entre si, demonstrando que a otimização reúne condições bem favoráveis.

Conforme se pode esperar em todo método analítico, a presença de certas substâncias ou espécies iônicas na amostra a ser analisada pode acarretar sérios erros nas medidas, devendo ser estudadas e seus efeitos contornados, sempre que possível. Dentre as 39 espécies estudadas como possíveis interferentes (**Tabela IV**), doze interferem ($E_R \geq 5\%$), quando presentes em concentrações cerca de cem vezes maiores que a de cobalto(II). São elas: I^- , IO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, Al^{3+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , $HC_8H_4O_4^-$, HSO_3^- e SO_3^{2-} . Porém, reduzindo-se suas concentrações para cinquenta vezes a concentração de cobalto, apenas nitrito, bissulfito e sulfito continuaram afetando, e não se observou qualquer interferência na leitura quando a concentração do provável interferente foi de apenas dez vezes superior à do metal.

Nos estudos de aplicação do método proposto, testaram-se as condições experimentais com sucesso para a determinação da concentração de cobalto em amostras de vitamina B_{12} e de uma liga odontológica. Os valores de concentração de cobalto obtidos foram bastante confiáveis, por estarem muito próximos dos valores teóricos esperados, estando os erros percentuais das determinações dentro do limite analítico comumente aceitável ($\leq 5\%$).

Em um estudo paralelo e comparativo, a análise de cobalto por espectrometria de absorção atômica destas amostras do cotidiano indicou resultados bastante concordantes para a liga odontológica. Já para a vitamina B₁₂, os resultados não foram bons por absorção atômica, apesar dos cuidados tomados no tratamento da amostra.

Tal fato, somado aos bons resultados obtidos por via espectrofotométrica, faz do método proposto uma ótima alternativa para a técnica de absorção atômica, devido à rapidez da determinação e simplicidade da metodologia. Na implantação de um método, para uso de rotina em laboratório, é de fundamental importância a avaliação da disponibilidade dos recursos humanos (habilidade técnica requerida para o operador, o tempo total da análise e o grau de automação) e materiais (como os insumos e equipamentos, custo, disponibilidade no mercado e manutenção).

O níquel e o cobalto são elementos que se encontram presentes naturalmente nas rochas e, embora apresentem propriedades bastante semelhantes, pôde-se verificar que, nas condições do estudo proposto, as absorbâncias apresentadas pelas espécies ($\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$) são aditivas. Sendo assim, a partir de um sistema simples de duas equações, montado com valores de parâmetros determinados experimentalmente, pôde-se analisar esses metais, de forma simultânea e confiável ($E_R < 5$), no intervalo de concentração de 28,7 a 123,7 mg L⁻¹ ($4,89 \times 10^{-4}$ a $2,10 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) para o níquel e de 0,94 a 4,04 mg L⁻¹ para o cobalto, conforme descrito anteriormente.

01. http://www.merck.com.br/quimica/tpie/co_fr.htm. Acesso em: 02/08/2002.
02. LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2000. 527p.
03. <http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/co.htm>. Acesso em 02/08/2002.
04. DELLA ROSA, H.V. **Exposição ao Co, riscos à saúde**. São Paulo, Sindicato das Indústrias de Produtos Químicos para fins Industriais e Petroquímicos no Estado de São Paulo, 1996. [Apostila].
05. COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals: cobalt. s.n.t., 1987. p.51-61.
06. GOLDING B. T.; SELLARS, P. J. Cobalt and vitamin B₁₂. **Educ. Chem.**, p.204-207, 1983.
07. PAYNE, L.R. The hazards of cobalt. **J. Soc. Occup. Med.**, London, v.27, p.20-5, 1977.
08. SJÖGREN, I.; HILLERDAL, G.; ANDERSSON, A.; ZETTERSTROM, O. Hard metal lung disease: importance of metals in coolants. **Thorax**, London, v.35, p.653-9, 1980.
09. LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 1986. 725p.

10. http://www.uol.com.br/remedios/vit_cianocobalamina.htm. Acesso em 02/08/2002.
11. FÁVARO, D.I.T.; HUI, M.L.T.; COZZOLINO, S.M.F.; MAIHARA, V.A.; ARMELIN, M.J.A.; VASCONCELLOS, M.B.; YUYAMA, L.K.; BOAVENTURA, G.T.; TRAMONTE, V.L. Determination of various nutrients and toxic elements in different brazilian regional diets by neutron activation analysis. **J. Trace Elem. Med. Biol.**, Jena, v.11, p.129-36, 1997.
12. ELINDER, C.G.; FRIBERG, I. Cobalt in: Handbook on the toxicology of metals. 2.ed. Amsterdam, Elsevier, 1986. cap.9, p.68-78. [VII: specific metals].
13. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts33.html>. Acesso em 02/08/2002.
14. ALVES, A.N.L. **Monitorização biológica na exposição ocupacional ao cobalto, aspectos toxicológicos e analíticos associado a um sistema de qualidade**. 1999. 101p. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
15. ANTUNES, P.A.; BREVIGLIERI, S. T.; CHIERICE, G. O. Determinação simultânea de cobalto e níquel. **Quim. Nova**, v.21, n.3, p.289-299, 1998.
16. KHUHAWAR, M.Y., LANJWANI, S.N. High-performance liquid chromatographic separation and determination of cobalt(II), cobalt(III) and iron(II) using bis (salicylaldehyde) tetramethylethylenediimine. **J. Chromatogr. A.**, v.695, p.132-135, 1995.

17. TALJAARD, R.E.; VAN STADEN, J.F. Simultaneous determination of cobalt(II) and Ni(II) in water and soil samples with sequential injection analysis. **Anal. Chim. Acta**, v.366, p.177-186, 1998.
18. SHAPIRO, R.; MARTIN, M. T. Determination of cobalt by atomic absorption spectrometry. **Methods in Enzymology**, v.158, p.344-351, 1988.
19. BARFOOT, R. A.; PRITCHARD, J. G. Determination of cobalt in blood. **Analyst**, v.105, p.551-557, 1980.
20. LUNDQUIST, R.; MARKLE, G. E.; BOLTZ, D. F. Ultraviolet spectrophotometric determination of cobalt. **Anal. Chem.**, v.27, n.11, p.1731-1733, 1955.
21. AL-OBADIE, M. S. Spectrophotometric method for the determination of cobalt. **J. Indian Chem. Soc.**, v.LVII, p.1059-1061, 1980.
22. JADHAV, S. B.; TANDEL, S. P.; MALVE, S. P. Extraction and spectrophotometric determination of cobalt(II) with isonitroso-5-methyl-2-hexanone. **Talanta**, v.55, p.1059-1064, 2001.
23. OZTÜRK, B.D.; FILIK, H.; TÜTEM, E.; APAK, R. Simultaneous derivative spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) by dithizone without extraction. **Talanta**, v.53, p.263-269, 2000.
24. EVANS, C. H. The spectrophotometric determination of micromolar concentrations of Co^{2+} using o-phenanthroline. **Anal. Biochem.**, v.135, p.335-339, 1983.

25. PEARSON R. M.; SEIM, H. J. Spectrophotometric determination of cobalt complexed with the p-nitrophenylhydrazine of diacetylmonoxime and ethylenediamine. **Anal. Chem.**, v.49, n.4, p.580-582, 1977.
26. AYRES, G.H.; GLANVILLE, B.V. Spectrophotometric determination of cobalt as cobalt (II) chloride in ethanol. **Anal. Chem.**, v.21, n.8, p.930-934, 1949.
27. REZAEI, B.; ENSAFI, A.A.; SHANDIZI, F. Simultaneous determination of cobalt and nickel by spectrophotometric method and artificial neural network. **Microchem. J.**, v.70, p.35-40, 2001.
28. SALDANHA, T.C.B.; ARAÚJO, M. C. U.; NETO, B. B.; CHAME, C. H. Simultaneous analysis of Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} in the ultraviolet region using 4-(pyridil-2-azo)resorcinol and multivariate calibration. **Anal. Lett.**, v.33, n.6, p.1187-1202, 2000.
29. BARAKAT S. A.; RUSAN, M.; BURNS, D. T. Spectrophotometric determination of cobalt by extraction of benzyltributylammonium tetrathiocyanatocobaltate(II). **Anal. Chim. Acta**, v.355, p.163-166, 1997.
30. COICHEV, N.; NEVES, E. A. The stepwise complex formation in the cobalt(III)-azide system. **Polyedron**, v.8, n.5, p.641-645, 1989.
31. SENISE, P. On the reaction between cobalt(II) and azide ions in aqueous and aqueous-organic solutions. **J. Am. Chem. Soc.** , v.81, p.4196-4199, 1959.

32. SENISE, P.; GODINHO, O.E.S. Spectrophotometric study of cobalt(II) and nickel(II) monoazido complexes in aqueous solution. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.32, p.3641-3645, 1970.
33. SILVA, T.V.; **Uso analítico do íon azoteto. Estudos de equilíbrios químicos e correlatos nos sistemas U(VI)/N₃⁻ e Co(III)/N₃⁻**. 1984. 271p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
34. DE VRIES, C. G.; WEST, P. W. Nature of the cobalt-thiocyanate reaction. **Anal. Chem.**, v.23, n.2, p.334-337, 1951.
35. VELLOSO, N.C.F.; NEVES, E. A.; GUTZ, I. G. R. Spectrophotometric and potentiometric study of the cobalt(II)-thiocyanate system in aqueous medium. **Polyhedron**, v.4, n.12, p.2043-2050, 1985.
36. SINGH, A. K.; KUMAR, D.; KATYAL, M. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with thiocyanate. A modification for increasing sensitivity and selectivity. **The Chem. Soc. of Japan**, v.58, p.3673-3674, 1985.
37. KATZIN, L.I.; GEBERT, E. Spectrophotometric studies of cobalt(II)/thiocyanate complexes in organic solvents. **J. Am. Chem. Soc.**, v.72, p.5659-5662, 1950.
38. MENDICELLI, V.L.S.L. **Equilíbrios no sistema cobalto(II)-tiocianato**. 1980. 101p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

39. VELLOSO, N.C.F. **Estudo crítico de equilíbrios no sistema cobalto(II)-tiocianato**. 1984. 286p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
40. SILBER, H.B.; MURGUIA, M.A. Spectrophotometric investigations of the octahedral-tetrahedral equilibria in cobalt(II)-thiocyanate systems in aqueous methanol. **Inorg. Chem.**, v.24, n.23, p.3794-3802, 1985.
41. SENISE, P.; PERRIER, M. Spectrophotometric investigation in the near ultraviolet of the cobalt(II) monothiocyanato complex. **J. Am. Chem. Soc.**, v.80, p.4194-4196, 1958.
42. KHAN, M.; BOUET, G.; TANVEER, R.; AHMED, R. Stability constants of thiocyanato complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) in methanol. **J. Inorg. Biochem.**, v.75, p.79-83, 1999.
43. SANTOS, Z. L.; NEVES, E. A. O caráter pseudo-halogênio, pseudo-haleto. **Quim. Nova**, v.7, p.15-20, 1984.
44. MOELLER, Inorganic chemistry. **The halogenoids or pseudo-halogens**. cap. 13, p.463-480.
45. PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, v.85, n.22, p.3533-3539, 1963.
46. COTTON, F.A.; GOODGAME, D.M.L.; GOODGAME, M.; SACCO, A. Magnetic studies of high-spin cobaltous compounds. VII. Some thiocyanate complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v.83, p.4157-4161, 1961.

47. BJERRUM, J. The cobalt(II) and nickel(II) thiocyanate systems: a spectrophotometric study. **Coord. Chem. Ver.**, v.100, p.105-118, 1990.
48. PIMENTA, A.C. **Aproveitamento analítico e estudos de equilíbrio do sistema ferro(II)/azoteto/tetraidrofurano**. 2000. 96p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
49. MARTINS, F.G. **Estudo espectrofotométrico de oxidação no sistema Ferro(II)/Tiocianato e seu aproveitamento analítico**. 2002. 77p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
50. SILVERSTEIN. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos, **Espectrometria no ultravioleta**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1979. cap. 25, p. 397-405.
51. ANDRADE, J.F. **Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre(II) e ferro(III). Formação de complexos e equilíbrios**. 1981. 354p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
52. **The Merck Index** – An encyclopedia of Chemicals and Drugs. 8 ed. New Jersey: MERCK & Co, 1968.
53. WILLARD H. Análise instrumental. **Métodos fotométricos de absorção no ultravioleta e visível**. Lisboa: Fundação Calouste, 1979, cap.4, p.95-142.

54. SKOOG D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental. Espectrometria de absorção atômica e de fluorescência atômica.** 5^a ed. Porto Alegre, Bookman e Artmed, 2002. 836p.
55. BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. Química Analítica Quantitativa Elementar. **Erros e tratamento dos dados analíticos.** 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1985. cap. 1, p. 3-23.
56. MARTI A., Cobalt-base alloys used in bone surgery. **Injury**, v.31, p.S-D18-21, 2000.