



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z.

Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e
préconcentração no ponto nuvem

Eclética Química, vol. 31, núm. 1, janeiro-março, 2006, pp. 73-80

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42931109>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

 redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem

A. Sussulini, M. A. Z. Arruda*

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Instituto de Química,
Departamento de Química Analítica, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil
*Autor para correspondência. E-mail: zezzi@iqm.unicamp.br

Resumo: O presente trabalho reporta um método para a determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. O cromo (VI) é complexado com 1,5-difenilcarbazida (DFC) em meio ácido (pH 2,0) e é extraído para um volume de fase rica de 25 µL, com o uso do surfactante Triton X-114. As variáveis que afetam a formação do ponto nuvem, tais como a concentração de surfactante (0,1-1,0% m/v) e de complexante (0,01-0,80% m/v), o tempo de complexação (0-60 min) e o efeito da adição do eletrólito NaCl (0-20% m/v), são avaliadas. Sob condições otimizadas, são utilizados o Triton X-114 a 0,3% m/v, a DFC a 0,05% m/v e o NaCl a 10% m/v para a extração do cromo (VI). Esse método fornece limites de detecção e quantificação de 0,4 µg L⁻¹ e 1,5 µg L⁻¹, respectivamente, e uma faixa linear de calibração de 5 a 500 µg L⁻¹. O fator de pré-concentração obtido é igual a 27 e a eficiência de extração varia de 87 a 99,3%.

Palavras-chave: extração por ponto nuvem; pré-concentração; espectrometria de absorção atômica com chama; cromo (VI).

Introdução

O cromo é um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente como cromo (III) ou cromo (VI). As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação, pois enquanto o cromo (VI) é tóxico por ser um agente carcinogênico, o cromo (III) é considerado um nutriente essencial para os humanos [1]. As maiores fontes de cromo (VI) são antropogênicas, originando-se principalmente de indústrias têxteis, de refinarias de petróleo e de

galvanizações, e este é transferido ao ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água. Já o cromo (III) aparece difundido em níveis diminutos na natureza [1,2]. Devido ao fato de que os cromatos são amplamente empregados no tratamento de águas e que o cromo (VI) apresenta uma toxicidade muito maior que a do cromo (III), o maior interesse na especiação de cromo é focado na determinação de cromo (VI) [3].

Adeterminação direta de cromo em baixas concentrações não é possível de ser efetuada com sensibilidade suficiente, mesmo com o uso de métodos analíticos mais sofisticados, tais como a

espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). Por isso, diversos métodos de extração e pré-concentração têm sido desenvolvidos, tais como a troca iônica, a extração em fase sólida, a coprecipitação, etc [4]. Recentemente, alguns métodos analíticos de extração e/ou pré-concentração mediados por surfactantes foram propostos como alternativas ao uso de solventes orgânicos [1,2,4-10].

Os surfactantes são importantes em química analítica por possuírem a característica de modificar algumas propriedades reacionais, com consequente melhoria em sensibilidade e/ou em seletividade analítica [11,12]. Quando uma solução de surfactante atinge uma determinada concentração (chamada concentração micelar crítica, CMC) suas moléculas se agregam espontaneamente, formando as micelas [5,11].

A separação em duas fases isotrópicas, gerada a partir de sistemas micelares, é utilizada para extrair diversos tipos de analitos por meio do processo denominado extração no ponto nuvem (do inglês, *cloud point extraction*) e pode ser aplicada para a extração e/ou a pré-concentração de espécies inorgânicas (complexos metálicos), orgânicas e biomoléculas [6,11,13].

A extração no ponto nuvem ocorre quando surfactantes não-iônicos, em solução aquosa e em quantidade acima da CMC, são aquecidos a uma determinada temperatura, conhecida como temperatura de ponto nuvem, na qual a solução torna-se turva. Esta turvação surge por haver um decréscimo da solubilidade do surfactante na água [5,7,14]. Acima da temperatura de ponto nuvem, são formadas duas fases e, após um certo tempo (ou após a centrifugação), duas fases líquidas são obtidas: uma que contém alta concentração de surfactante e os componentes extraídos da solução da amostra, denominada fase rica, e outra fase aquosa, que contém uma pequena concentração de surfactante, próxima à CMC, denominada fase pobre [11].

Além da versatilidade da extração no ponto nuvem como método de separação, outras vantagens são [6,8,15]: i) a alta capacidade de pré-concentrar uma ampla variedade de analitos com boas eficiências de extração; ii) os surfac-

tantes utilizados não são tóxicos e são menos perigosos que os solventes orgânicos comumente empregados nas extrações líquido-líquido por não serem voláteis ou inflamáveis, além do fato de que a quantidade e o custo dos surfactantes são menores; iii) a disposição final dos resíduos é facilitada, uma vez que estes podem ser incinerados; e iv) o fenômeno da separação de fases é reversível.

A principal limitação das extrações por ponto nuvem de íons metálicos é o baixo coeficiente de partição de muitas espécies neutras de quelatos metálicos, o que pode ser solucionado com o uso de ligantes altamente hidrofóbicos [6].

O emprego de sistemas micelares na espectrometria atômica é bastante vantajoso, pois apresentam a capacidade de aumentar a detecção por meio da manipulação das propriedades físico-químicas da solução que contém a amostra: a eficiência da nebulização é melhorada devido à redução da tensão superficial da água, assim como a compatibilidade da fase aquosa por solventes orgânicos, porque os surfactantes apresentam a propriedade de estabilizar emulsões por meio da formação de um filme orientado na interface [16].

Assim sendo, uma metodologia baseada na extração e pré-concentração de cromo (VI) por ponto nuvem aliada à determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) como a apresentada neste trabalho, é bastante conveniente por ser uma alternativa simples, rápida, sensível e de baixo custo, em relação a outros métodos.

Parte Experimental

Equipamentos

Para o preparo das soluções foram utilizados uma balança analítica, modelo AE 200 (Mettler, Bedford, EUA) e um potenciômetro, modelo DM20 (Digimed, São Paulo, Brasil) para aferir o pH da solução tampão. Para o procedimento de extração por ponto nuvem foram utilizados uma placa aquecedora (Quimis, Diadema, Brasil) e um termômetro para preparar um banho-maria e uma centrífuga, modelo NT 811 (Nova Técnica, Piracicaba, Brasil), para acelerar o

processo de separação de fases. A determinação de cromo (VI) foi efetuada em um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo AAnalyst 300, equipado com sistema de correção de fundo por lâmpada de deutério (Perkin-Elmer, Norwalk, EUA) e utilizando uma lâmpada de cátodo oco de cromo (Perkin-Elmer, Norwalk, EUA) como fonte de radiação primária, operada a um comprimento de onda de 357,9 nm e com uma fenda de 0,7 nm.

Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água desionizada (18,2 MW cm), obtida por um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Molsheim, França) e reagentes de grau analítico. As soluções estoque de cromo (VI) foram preparadas pela dissolução de quantidades apropriadas de $K_2Cr_2O_7$ (Merck, Darmstadt, Alemanha) em água desionizada. A solução tam-pão a pH 2,0 foi preparada a partir de 25 mL de uma solução de KCl (Mallinckrodt, Xalostoc, México) a 0,2 mol L⁻¹, 6,5 mL de uma solução de HCl (Merck, Darmstadt, Alemanha) a 0,2 mol L⁻¹ e, então, diluída a 100 mL com água desionizada. As soluções de Triton X-114 (Aldrich, Milwaukee, EUA) e 1,5-difenilcarbazida (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram preparadas pela dissolução das quantidades adequadas dos reagentes em água desionizada. Para a curva analítica de calibração (5 a 500 μ g L⁻¹), os volumes adequados da solução estoque de cromo (VI) foram diluídos em uma solução de HNO_3 (Mallinckrodt, Xalostoc, México) a 0,1 mol L⁻¹ e etanol (J.T. Baker, Phillipsburg, EUA) a 5% v/v, na proporção 1:9 (essa solução é a mesma utilizada na diluição da fase rica). As amostras de água mineral utilizadas foram adquiridas em um supermercado local e a água de bebedouro foi coletada no Instituto de Química da Unicamp (Campinas, SP).

Procedimento

Em um tubo de ensaio, adiciona-se 1 mL de solução de cromo (VI), 1 mL de solução tam-pão HCl:KCl 0,2 mol L⁻¹, 1 mL de solução de 1,5-difenilcarbazida (DFC), e 7 mL de solução de Triton X-114 contendo NaCl. O tubo de ensaio é então vedado com Parafilm®®, agitado e coloca-

do em banho-maria a 85°C por 15 minutos, de modo que a separação de fases seja facilitada e ocorra mais rapidamente do que em temperatura ambiente. Após o resfriamento, o tubo é centrifugado por 10 minutos a 2500 rpm. A fase pobre é separada com o auxílio de uma pipeta. A fase rica é diluída com a solução de HNO_3 :etanol descrita anteriormente e o volume é elevado a 1,8 mL em mini-frascos. Alíquotas de ambas as fases são conduzidas ao espectrômetro de absorção atômica para a determinação de cromo (VI).

Resultados e discussão

Princípio do método

A reação entre o cromato ou o dicromato e a DFC (H_4L), resulta na formação de um quelato de coloração violeta intensa ($[Cr(HL)_2]^{+}$). Esse quelato é constituído em cromo (III) e 1,5-difenilcarbazona (H_2L). A reação é representada pela equação [17]:

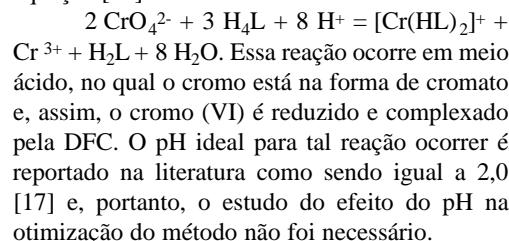


Tabela 1. Desempenho da extração no ponto nuvem com a variação da concentração de Triton X-114, utilizando soluções de NaCl a 10% m/v, DFC a 0,5% m/v e cromo (VI) a 1 mg L^{-1} . Determinações feitas em triplicata.

Concentração de Triton X-114 / % m/v	Volume da fase rica / μL	Eficiência da extração ^a / %
0,1	15	$80,7 \pm 3,95$
0,3	25	$89,6 \pm 4,16$
0,5	50	$90,0 \pm 4,16$
1,0	100	$92,4 \pm 3,01$

^a Proporção da concentração do metal na fase rica com aquela da solução original.

Efeito da concentração do complexante

O efeito da concentração do agente quebrante, DFC, na extração e pré-concentração de cromo (VI) foi avaliado, na faixa de 0,01 a 0,80% m/v. O estudo não foi realizado para concentrações acima de 0,80% m/v de DFC, pois se formava um precipitado no meio. Segundo os resultados obtidos, mostrados na Figura 1, verifica-se que existe uma relação inversamente proporcional entre a concentração do complexante e a resposta analítica. Isso ocorre porque, quando a concentração do complexante é alta, as moléculas deste que não se ligaram ao metal, irão interagir com o surfactante e competir com as moléculas do complexo formado [18]. A concentração de DFC escolhida para os estudos seguintes foi a de 0,05% m/v, pois esta condição forneceu a maior resposta analítica, de acordo com a Figura 1.

Efeito da adição de eletrólito

Neste método de extração por ponto nuvem, a adição de eletrólito é imprescindível, pois, na sua ausência, quando a temperatura do sistema diminui e é feita a centrifugação, este voltava a ser monofásico, ou seja, o surfactante e o quelato metálico retornavam ao meio aquoso, resultando em uma grande perda na eficiência de extração. Assim, mantendo-se fixas as concen-

trações de Triton X-114 e DFC otimizadas previamente e usando-se a concentração de cromo (VI) igual a 1 mg L^{-1} , foi otimizada a concentração do eletrólito NaCl, na faixa de 0 a 10% m/v. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2. Observou-se que a adição de eletrólito favoreceu a formação e a estabilização das micelas, obtendo-se, inclusive, valores de resposta analítica bem mais significativos do que na situação em que a força iônica não foi ajustada. O comportamento indica que, quando micelas mistas são formadas por surfactantes não-iônicos, elas ficam carregadas negativamente, sendo a valência do cátion um fator decisivo na alteração do ponto nuvem. O efeito dos eletrólitos sobre o ponto nuvem de surfactantes não-iônicos é explicado em termos dos efeitos *salting-in* e *salting-out* [10]. O efeito *salting-out* é diretamente relacionado a desorção de íons para as partes hidrofílicas das micelas, aumentando a inter-atração entre as micelas e, consequentemente, causando a precipitação das moléculas de surfactante [19]. Para concentrações de NaCl acima de 10% m/v, as fases ricas formadas ficaram na parte superior do sistema, indicando que pode ter ocorrido uma alteração na estrutura das micelas. A concentração de NaCl otimizada foi a de 10% m/v, por apresentar uma maior resposta analítica.

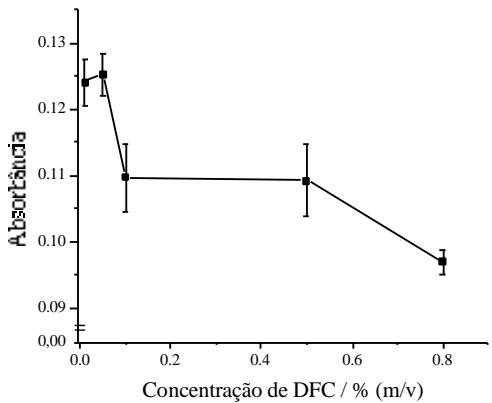


Figura 1. Efeito da concentração da DFC na absorbância. Determinações feitas em triplicata. Fixou-se a concentração de Triton X-114 em 0,3% m/v, a concentração de NaCl em 10% m/v e a de cromo (VI) em 1,0 mg L⁻¹.

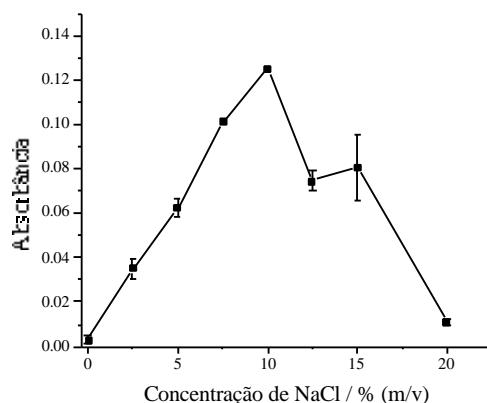


Figura 2. Variação da resposta analítica com a concentração de NaCl. Determinações feitas em triplicata. Fixou-se a concentração de Triton X-114 em 0,3% m/v, a de DFC em 0,05% m/v e a de cromo (VI) em 1 mg L⁻¹.

Efeito do tempo de complexação

As reações químicas que ocorrem na presença de agregados micelares geralmente apresentam fortes efeitos cinéticos, que podem ser explicados em termos da distribuição dos produtos e reagentes entre os agregados e a fase aquosa [18]. Assim sendo, realizou-se um estudo do efeito do tempo de complexação na pré-concentração e extração de cromo (VI). Foram mantidas fixas as condições otimizadas posteriormente e a concentração de cromo (VI) em 1 mg L⁻¹. De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar que, nesse sistema, o tempo de complexação não afeta de modo significativo os parâmetros estudados (os valores de absorbância mantiveram-se constantes, em uma faixa de 0,126 a 0,129). Assim, por questão de praticidade, não houve necessidade de aplicar qualquer tempo de complexação.

Características analíticas do método e testes de adição e de recuperação

Nas condições otimizadas anteriormente (Triton X-114 a 0,3% m/v, NaCl a 10% m/v, DFC a 0,05% m/v e ausência de tempo de complexação), foram determinadas as características analíticas do método. Para isso, verificou-se a linearidade da resposta analítica em função da concentração de cromo (VI), obtendo-se os resultados

mostrados na Tabela 2. O fator de pré-concentração foi calculado como a proporção entre o coeficiente angular da curva de calibração com e sem o processo de pré-concentração [20,21]. O limite de detecção foi calculado como 3 vezes o desvio padrão obtido em 11 determinações do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação foi calculado como 10 vezes o desvio padrão obtido em 11 determinações do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração, de acordo com a IUPAC [22].

De modo a validar o método proposto, foram realizados testes de adição e de recuperação, nos quais se partiu das condições otimizadas previamente e foram adicionados os íons cromo (VI) e cromo (III), em concentrações conhecidas e variadas. O cromo (III) foi somente empregado como possível concomitante. Por meio dos resultados obtidos, é possível afirmar que a recuperação do analito foi satisfatória (em média, ca. 87%) e que a presença do íon cromo (III) não interfere significativamente na extração de cromo (VI).

Análise de amostras de águas

O método proposto neste trabalho foi aplicado na determinação de cromo (VI) em amostras reais, no caso, de águas minerais com e sem gás

Tabela 2. Características analíticas domé todo proposto.

Parâmetro	Valor obtido
Relação entre o volume das fases ^a	0,0025
Fator de pré-concentração ^b	27
Eficiência de extração ^c / %	95
Limite de detecção / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,4
Limite de quantificação / $\mu\text{g L}^{-1}$	1,5
Equação da regressão	$y = 2,03 \cdot 10^{-3} x + 7,21 \cdot 10^{-2}$
Coeficiente de correlação	0,9996
Faixa linear / $\mu\text{g L}^{-1}$	5 – 500

^aProporção entre o volume final da fase rica e o da fase pobre.^bProporção entre o coeficiente angular da curva com analito sem pré-concentração com o da curva do analito pré-concentrado.^cProporção da concentração do metal na fase rica com aquela da solução original.**Tabela 3.** Determinação de cromo (VI) em amostras de águas, feitas em triplicata.

Amostra	Cr (VI)	Cr (VI)	% Recuperação ^a
	adicionado / $\mu\text{g L}^{-1}$	determinado / $\mu\text{g L}^{-1}$	
	1	1	
Água mineral sem gás	0	$5,06 \pm 1,04$	-
	5	$9,11 \pm 1,36$	90,6
Água mineral com gás	10	$13,1 \pm 3,70$	87,0
	0	$10,5 \pm 1,83$	-
Água de bebedouro	5	$14,9 \pm 1,47$	96,1
	10	$20,1 \pm 2,75$	98,0
Água de bebedouro	0	$17,6 \pm 1,67$	-
	5	$21,7 \pm 2,18$	96,0
	10	$27,4 \pm 4,29$	99,3

^aLevando-se em conta somente as médias.

e de bebedouro. Além da determinação das amostras em si, foi feita a determinação das amostras com adição de padrões de 5 e 10 mg L⁻¹. Na Tabela 3, encontram-se os resultados obtidos, em triplicata. Em todos os casos, as concentrações de cromo (VI) nas amostras encontram-se abaixo do teor máximo em águas, permitido pelo CONAMA (0,05 mg L⁻¹), de acordo com a Resolução 20/86 [23].

Conclusões

O método de extração e pré-concentração por ponto nuvem é uma importante aplicação do uso de surfactantes em química analítica. Tal método mostra-se como alternativa simples, sensível e de baixo custo em relação a outras técnicas de pré-concentração de metais em baixas concentrações. Para o cromo (VI), o método proposto neste trabalho forneceu um bom fator de pré-concentração e uma eficiência de extração adequada, mostrando que além de aumentar a sensi-

bilidade analítica para a determinação deste elemento, o método também pode ser aplicado na remoção de cromo (VI) de águas contaminadas, uma vez que esse metal possui características nocivas à saúde humana. O limite de detecção deste método mostrou-se melhor que aqueles observados em outros trabalhos propostos na literatura [4,5,9]. Outro fato importante foi a obtenção do ponto nuvem sem aquecimento, o que facilita os trabalhos de rotina.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (processo 03/00329-0) pela bolsa de estudo concedida para A.S., ao CNPq pela bolsa de produtividade de M.A.Z.A., bem como ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FAPESP.

Recebido em: 08/02/2006

Aceito em: 10/03/2006

A. Sussolini, M. A. Z. Arruda. Determination of chromium (VI) by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction and preconcentration

Abstract: The present work reports a method for chromium (VI) determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after cloud point extraction and preconcentration. Chromium (VI) is complexed with 1,5-diphenylcarbazide (DFC) in acidic medium (pH 2.0) and it is extracted into 25 µL of surfactant-rich phase containing Triton X-114. The variables that affect the cloud point formation, such as the surfactant (0.1-1.0% m/v) and complexant (0.01-0.80% m/v) concentrations, time of complexation (0-60 min), and effect of electrolyte NaCl (0-20% m/v) addition are evaluated. Under optimized conditions, 0.3% m/v Triton X-114, 0.05% m/v DFC and 10% m/v NaCl are used for chromium (VI) extraction. This method allows detection and quantification limits of 0.4 µg L⁻¹ and 1.5 µg L⁻¹, respectively, and a linear calibration range from 5 to 500 µg L⁻¹. The preconcentration factor obtained is 27 and the extraction efficiency achieved varies from 87 to 99.3%.

Keywords: cloud point extraction; preconcentration; flame atomic absorption spectrometry; chromium (VI).

Referências

- [1] J. L. Manzoori, M. H. Sorouraddin, F. Shemiran, *Anal. Lett.* 29(11) (1996) 2007.
[2] C. Wang, D. F. Martin, B. B. Martin, *J. Environ. Sci. Health A34*(3) (1999) 705.
[3] A. Padarauskas, A. Judzentiene, E. Naujalis, V. Paliulionyte, *J. Chromatogr. A* 808(1-2) (1998) 193.
[4] F. Shemirani, S. D. Abkenar, A. A. Mirroshandel, M. S. Niasari, R. R. Kozania, *Anal. Sci.* 19(10) (2003) 1453.
[5] E. K. Paleologos, A. G. Vlessidis, M. I. Karayannis, N. P. Evmiridis, *Anal. Chim. Acta* 477(2) (2003) 223.
[6] E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, S. M. Tzouwara-Karayanni, M. I. Karayannis, *Anal. Chim. Acta* 436(1) (2001) 49.
[7] D. L. Giokas, E. K. Paleologos, S. M. Tzouwara-Karayanni, M. I. Karayannis, *J. Anal. At. Spectrom.* 16(5) (2001) 521.
[8] C. Nascentes, M. A. Z. Arruda, *Talanta* 61 (2003) 759.
[9] E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, S. M. Tzouwara-Karayanni, G. A. Pilidis, M. I. Karayannis, *J. Anal. At. Spectrom.* 15(3) (2000) 287.
[10] L. M. Coelho, M. A. Z. Arruda, *Spectrochim. Acta B* 60(5) (2005) 743.
[11] B. M. Cordero, J. L. P. Pavón, C. G. Pinto, M. E. F. Laespada, *Talanta* 40(11) (1993) 1703.
[12] N. Maniasso, *Quim. Nova* 24(1) (2001) 87.
[13] W. L. Hinze, E. Pramauro, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24(2) (1993) 133.
[14] C. D. Stalikas, *Trends Anal. Chem.* 21(5) (2002) 343.
[15] M. A. Bezerra, M. A. Z. Arruda, S. L. C. Ferreira, *Appl. Spectrosc. Rev.* 40(4) (2005) 269.
[16] A. Sanz-Medel, M. R. F. de la Campa, E. B. Gonzalez, M. L. Fernandez-Sanchez, *Spectrochim. Acta B* 54(2) (1999) 251.
[17] G. J. Willems, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. de Ranter, *Anal. Chim. Acta* 88(2) (1977) 345.
[18] C. C. Nascentes, Emprego de diferentes estratégias para análises em larga escala: Screening, extração ultra-sônica e pré-concentração por ponto nuvem, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (2002) 140.
[19] G. Komaromy-Hiller, N. Calkins, R. Wandruszka, *Langmuir* 12 (1996) 916.
[20] C. R. T. Tarley, M. A. Z. Arruda, *Anal. Sci.* 20 (2004) 961.
[21] S. L. C. Ferreira, V. A. Lemos, B. C. Moreira, A. C. S. Costa, R. E. Santelli, *Anal. Chim. Acta* 403 (2000) 259.
[22] Analytical Methods Committee, *Analyst* 11 (1987) 119.
[23] <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessado em 08 de janeiro de 2006.