

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 29/05/2019.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



Tháila Maisa da Cruz

“Determinação de Cr(III) por espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS) após biossorção em *Luffa Cylindrica*”

**Araraquara – SP
2018**

Tháila Maisa da Cruz

“Determinação de Cr(III) por espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS) após bioacumulação em *Luffa Cylindrica*”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Edilene Cristina Ferreira

Araraquara - SP

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Cruz, Tháila Maisa da
C955d Determinação de Cr(III) por espectrometria de emissão
 óptica em plasma induzido por laser (LIBS) após bioissorção
 em *Luffa Cyllindrica* / Tháila Maisa da Cruz. –
Araraquara : [s.n.], 2018
 65 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Edilene Cristina Ferreira

1. Espectroscopia de emissão com plasma induzido por
laser. 2. Cromo. 3. Adsorção. 4. Metais - Toxicologia.
5. Sorventes. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Determinação de Cr(III) por espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS) após biossorção em *Luffa cylindrica*"

AUTORA: THÁILA MAISA DA CRUZ

ORIENTADORA: EDILENE CRISTINA FERREIRA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof^a. Dr^a. EDILENE CRISTINA FERREIRA

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. ELMA NEIDE VASCONCELOS MARTINS CARRILHO

Centro de Ciências Agrárias / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Araras

Araraquara, 29 de maio de 2018

DADOS CURRICULARES

1 IDENTIFICAÇÃO

1.1 Nascimento: 08 de abril de 1988

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Limeira-SP

1.4 Filiação: Benedita Alexandre da Cruz

 José Adão da Cruz

1.5 Nome em citações Bibliográficas: Cruz, T.M.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara – SP.

**Dedico este trabalho aos meus pais,
que são a luz dos meus olhos!**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela grande oportunidade de desfrutar dessa vida.

Á professora Edilene pela orientação e por ter aceito me ajudar nesse caminho que era tão novo para mim. Deixo registrado minha admiração pelo seu comprometimento com a pesquisa e com a docência.

Ao Professor José Gomes Anchieta Neto, por ter compartilhado seu tempo e conhecimento durante esses anos.

Á Professora Mary, por sempre me apoiar. Sem sua ajuda esse sonho teria sido mais difícil.

Aos amigos do grupo GEA, por animarem meus dias, por me ensinarem tudo o que eu sei e por formarem mais do que um grupo de pesquisa, vocês são minha ETERNA FAMÍLIA CIENTÍFICA. O mundo precisa de mais pessoas como vocês.

Aos meninos e meninas com quem tive o prazer de desfrutar e compartilhar um lar durante todos esses anos de UNESP Araraquara, eu sou melhor por ter conhecido vocês. Muralha e Feijó, obrigada por terem me acolhido!

Aos amigos que estão ao meu lado a muitos anos e não me abandonaram mesmo nessa vida de desencontros e saudades constantes. Em especial a Dani, por ser eternamente a minha pessoa favorita (*my person*), a Tatiany, por ser minha amiga á muitas vidas antes desta e ao Marcos (Harry), por ser (com certeza) a melhor pessoa no mundo.

A todos os funcionários e terceirizados que trabalham no instituto de Química, por se dedicarem e fazerem o seu melhor todos os dias

Aos meus irmãos Cleib e Wesley, por compartilharem essa vida ao meu lado! Por se sacrificarem e me apoiarem nos dias mais difíceis que a nossa família já passou. Que possamos juntos dar o melhor que nossos pais merecem.

E por último, aos meus pais Adão e Benedita! Obrigada por apoiarem meus sonhos e por SEMPRE confiarem em mim, eu amo vocês!

RESUMO

A determinação apenas dos teores totais de alguns analitos não é suficiente para compreender seus efeitos no meio ambiente e nos seres vivos. O Cr em diferentes matrizes é um exemplo típico da necessidade de análise de especiação. Há um consenso sobre a toxicidade de Cr hexavalente e essencialismo da espécie trivalente. Contudo, novos estudos vêm apontando que Cr(III) em altas concentrações também apresenta efeitos prejudiciais à saúde. Técnicas espectroanalíticas convencionais de emissão e absorção atômicas têm sido empregadas para determinação de Cr(III) e Cr(VI), após a separação dessas espécies utilizando um material sorvente. Nesse caso, após a sorção, um processo de dessorção é requerido para a obtenção da espécie de interesse em solução. Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica espectroanalítica de emissão que permite a análise direta de amostras sólidas, dispensando o uso de qualquer tipo de reagente para a condução de processos de extração do analito. Nessa perspectiva, os métodos analíticos utilizando LIBS são simples, rápidos e consonantes com a química verde. Neste trabalho, a bucha vegetal da espécie *Luffa cylindrica* foi avaliada como biosorvente seletivo para Cr(III) e a técnica LIBS foi empregada para a determinação dessa espécie diretamente no material sorvente. Estudos na faixa de pH entre 2 e 9 indicaram que a adsorção do Cr(III) foi favorecida no intervalo entre 3 e 5, enquanto a de Cr(VI) foi diminuta. Um planejamento fatorial em dois níveis para as variáveis massa, temperatura, pH e tempo apontou que para uma massa de *Luffa cylindrica* de 500 mg, em câmara incubadora climatizada a 25° C, pH = 5 e tempo de contato de 30 min obteve-se a condição ótima para a sorção de Cr(III). O teste de seletividade realizado apontou que os íons dos metais Fe, Cu, Zn, Mn também eram sorvidos pela *Luffa cylindrica* sob as condições otimizadas, porém não interferiam na sorção do Cr(III). Para a determinação de Cr(III) por LIBS, uma curva de calibração utilizando padronização externa e compatibilização de matriz foi preparada para o intervalo de concentração de 0-200 mg kg⁻¹ de Cr(III). A curva apresentou linearidade para essa faixa de concentração com $r > 0,98$. O limite de detecção e de quantificação obtidos, foram de 9,20 e 27,62 mg kg⁻¹, respectivamente. Ao se aplicar o método à amostras simuladas contendo Cr(III), as análises realizadas pelo método proposto alcançaram recuperação média de 105,35%.

Palavras-chave: LIBS. Cromo (III). Biossorventes.

ABSTRACT

The determination of the total content of some analytes alone is not enough to understand its effects on the environment and on living things. Cr in different matrices is a typical example of the need for speciation analysis. There is a consensus on the toxicity of hexavalent Cr and essentialism of the trivalent species. However, new studies have shown that Cr (III) in high concentrations also presents harmful health effects. Conventional spectroanalytical techniques, as atomic emission and absorption, have been used to determine Cr(III) and Cr(VI), after the separation of these species using a sorbent material. In this case, after sorption, a desorption process is required to obtain the species of interest in solution. Laser-induced plasma optical emission spectrometry (LIBS) is an emission spectroanalytical technique that allows the direct analysis of solid samples, dispensing the use of any reagent to conduct desorption processes. From this perspective, analytical methods using LIBS are simple, fast and consonant with green chemistry. In this work, the sponge from *Luffa cylindrica* species were evaluated as Cr(III) selective biosorbent and LIBS was employed for the determination of this species directly in the sorbent material. Studies using the pH range between 2 and 9 showed that the Cr(III) sorption was favored in the interval between 3 and 5, while Cr(VI) was lower. A factorial design using two levels for the mass, temperature, pH and time variables indicated that 500 mg of *Luffa cylindrica*, in an incubated chamber at 25° C, pH = 5 and a contact time of 30 min, the optimal condition was obtained for Cr(III) sorption. The selectivity test showed that Fe, Cu, Zn, Mn metals were also sorbed by *Luffa cylindrica* under optimized conditions, but did not interfere in Cr(III) sorption. For the determination of Cr(III) by LIBS, a calibration curve using external standardization and matrix compatibilization was prepared in the concentration range of 0-200 mg kg⁻¹ Cr(III). The curve presented linearity for this concentration range with $r > 0,9$. The limit of detection and quantification obtained were 9.20 and 27.62 mg kg⁻¹, respectively. When the method was applied to simulated samples containing Cr(III), the analyzes performed by the proposed method reached an average recovery of 105.35%.

Key words: LIBS. Cromo (III). Biosorbents

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição do Cr (III) de acordo com o pH.....	19
Figura 2: Modelos de Isotermas de adsorção	22
Figura 3: Os seis tipos de isotermas	22
Figura 4: Trabalhos de LIBS nos últimos anos.....	25
Figura 5: Representação esquemática de um espectrômetro LIBS	26
Figura 6: Os 3 estágios principais da evolução do plasma a) ignição b) expansão c) ejeção	28
Figura 7: Evolução do plasma com o tempo	29
Figura 8: Esquema da configuração experimental da centelha elétrica acoplada ao LIBS empregado nas análises.	32
Figura 9: Razão das concentrações de Cr (III)/Cr (VI) para as amostras de <i>Luffa cyllindrica</i> natural e clareada em diferentes pH.	43
Figura 10: Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis estudadas sobre a maximização da sorção de Cr trivalente	44
Figura 11: Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis estudadas sobre a minimização da sorção de Cr hexavalente	45
Figura 12: Ponto de carga zero da <i>Luffa cyllindrica</i>	49
Figura 13: Linearização da isoterma de sorção de Cr em <i>Luffa cyllindrica</i>	51
Figura 14: Espectro LIBS de uma amostra de <i>Luffa cyllindrica</i> contendo Cr na concentração de 100 mg Kg ⁻¹	52
Figura 15: Espectros de <i>Luffa cyllindrica</i> contendo Cr na concentração de 100 mg Kg ⁻¹ adquiridos sem e com centelha elétrica	53
Figura 16: Curva de analítica com compatibilização de matriz para determinação de Cr.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reserva e produção mundial de Cr.....	15
Tabela 2: Programa de moagem empregado para as amostras de <i>Luffa cylindrica</i>	33
Tabela 3: Planejamento fatorial (2^4).....	35
Tabela 4: Preparo das soluções mistas contendo Cr (III) e Cr (VI)	37
Tabela 5: Concentração média (n=3) de Cr trivalente e Cr hexavalente (g/100 g) em diferentes pH.....	42
Tabela 6: Sorção média de Cr trivalente em presença de Cr hexavalente	46
Tabela 7: Comparação entre as concentrações determinadas por HR-CS F AAS e por LIBS	55

LISTA DE BREVIATURAS E SÍMBOLOS

CCD	Charge-Coupled Device
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ICP MS	Inductively Coupled Plasma mass Spectroscopy
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
ND:YAG	Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Revisão bibliográfica	15
2.1. Cromo	15
2.2. Especificação de Cr	16
2.3. Cromo Trivalente	18
2.4 Sorventes naturais e a <i>Luffa cylindrica</i>	20
2.5 Isoterma de sorção	21
2.6. Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS)	24
2.6.1 Fundamentados da técnica	26
3. Objetivos gerais	30
3.1. Objetivos específicos	30
4. Parte experimental	31
4.1 Instrumentação	31
4.2 Material sorvente	32
4.3 Estudos preliminares	33
4.3.1 Estudo de sorção na faixa de pH entre 2 e 9	33
4.3.2 Otimização de parâmetros do processo de sorção	34
4.3.3 Determinação do ponto de carga zero	35
4.3.4 Avaliação da seletividade da <i>Luffa cylindrica</i>	36
4.3.5 Sorção de Cr trivalente na presença de Cr hexavalente	36
4.4 Construção da isoterma de sorção (modelo de Langmuir)	37
4.5 Desenvolvimento do método para determinação de Cr trivalente utilizando LIBS37	
4.6 Aplicação do método	38
4.7 Estudo para determinação de Cr hexavalente	39
4.7.1 Redução por ácido ascórbico	39
4.7.2 Redução por ácido cítrico catalisada por manganês	39
4.7.3 Redução por H ₂ SO ₄ e etanol	40
4.7.4 Redução por solução de Fe (II)	40
4.7.5 Redução por Fe metálico	40
5. Resultados e discussão	41
5.1. Estudo da sorção na faixa de pH	41
5.2 Otimização de parâmetros do processo de sorção	43
5.3 Sorção de Cr trivalente na presença de Cr hexavalente	46
5.4 Teste da seletividade	47
5.5 Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ})	48

5.6 Construção da isoterma de sorção (modelo de Langmuir)	50
5.7 Desenvolvimento do método para determinação de Cr trivalente utilizando LIBS51	
5.8 Aplicação do método	55
5.9 Estudos para a determinação de Cr hexavalente	56
6. Conclusão.....	57
Referências.....	58

1. Introdução

Reconhecidamente, a quantificação de diferentes formas dos elementos presentes em uma amostra, em detrimento à quantificação dos seus teores totais, fornece informações mais precisas para compreender os efeitos observados no ambiente e nos sistemas vivos (1). A forma química específica de um elemento fornece informações sobre toxicidade, biodisponibilidade, processos fisiológicos e metabólicos. Um exemplo clássico da necessidade de quantificar diferentes formas químicas é o caso do Cr, que exerce funções diferentes no organismo dependendo do seu estado de oxidação (2). Cromo trivalente é reconhecidamente essencial para o homem uma vez que está envolvido no metabolismo da glicose, de lipídeos e proteínas, enquanto que Cr(VI) é conhecido por seu potencial carcinogênico (3). Contudo, estudos recentes têm apontado a importância em se controlar a ingestão de Cr(III), uma vez em altas concentrações dessa espécie também causam efeitos adversos à saúde. Dessa forma, o monitoramento individual das espécies é muito mais pertinente que a determinação do teor total de Cr.

Diferentes técnicas espectroanalíticas de absorção e emissão atômicas têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de métodos analíticos para especiação de cromo em diferentes matrizes, como por exemplo, a hifenação de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) a ICP MS (Inductively Coupled Plasma mass Spectroscopy), ou a utilização de técnicas mais consolidadas como FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry), GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy) e ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). O acoplamento de HPLC à ICP-MS resulta em uma técnica com efetiva separação e com grande sensibilidade para a detecção (4), contudo, esse arranjo instrumental, bem como os consumíveis requeridos para a separação das espécies (colunas cromatográficas e solventes de alto grau de pureza) apresentam custo bastante elevado.

A técnica de espectrometria de absorção atômica em chama também vem sendo utilizada em estudos de especiação de Cr. Saçmaci e colaboradores (5) utilizaram FAAS para especiação de Cr após a separação das espécies em uma resina do monômero 5-metil metacrilamida isoxazolilo com capacidade quelante para retenção de Cr (III). O Cr(III) foi retido pela resina em uma faixa de pH de 1,5 a 4,5 e após a dessorção utilizando 10 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹, Cr foi determinado em solução por FAAS.

Embora vários trabalhos de especiação de Cr tenham sido propostos utilizando técnicas analíticas consolidadas, a técnica de espectrometria de emissão óptica em

plasma induzido por laser (LIBS) tem sido pouco explorada para tal finalidade quando comparada a outras técnicas. A aplicação de LIBS para determinação de espécies de Cr previamente sorvidas por material sólido, seletivo à espécie de interesse, apresenta a vantagem de permitir a análise direta da espécie no material sorvente, evitando perdas intrínsecas ao processo de dessorção e a geração de resíduos pós análise. Contudo, para que a aplicação da LIBS apresente vantagem real, alguns inconvenientes devem ser entendidos e superados. Um primeiro inconveniente consiste no não reaproveitamento do material sorvente pós análise, uma vez que o reaproveitamento consistiria em lavar o material e, conseqüentemente, gerar resíduos químicos. Assim, torna-se imprescindível a utilização de material de baixo custo e que possa ser utilizado em quantidades mínimas. Um segundo inconveniente está relacionado aos altos limites de detecção da técnica LIBS, fator que ainda consiste em grande desafio para o desenvolvimento de métodos quantitativos. Nesse caso, o material escolhido para sorção deve também apresentar um alto fator de pré-concentração facilitando a detecção por LIBS. Nesse contexto, é proposta a avaliação da técnica LIBS para o desenvolvimento de um método quantitativo para determinação de Cr(III) utilizando esponja vegetal (*Luffa cylindrica*) como material sorvente seletivo à espécie de interesse.

6. Conclusão

No aspecto analítico, esse trabalho contribui ao propor um método para determinar a espécie trivalente de Cr de forma limpa. O biosorvente empregado, que consiste em material natural de baixíssimo custo, proporcionou uma boa sorção da espécie de interesse, concentrando-a em um pequeno volume se comparado às grandes quantidades de soluções geradas por outros métodos de análise. Essa compactação dos resíduos facilita o armazenamento pós-análise e a posterior disposição dos mesmos, a qual também envolve custos que são diretamente proporcionais as quantidades dos resíduos.

Além de poder ser caracterizado como um método limpo, o método desenvolvido apresentou parâmetros analíticos satisfatórios para aplicação em diferentes amostras como ampla faixa linear de trabalho (27,62 a 200 mg kg⁻¹), adequada sensibilidade (4,04 kg mg⁻¹) e alta seletividade à espécie de interesse. Além disso, foi possível aplicar o método à amostras simuladas alcançando uma recuperação de 105,3%.

A avaliação dos processos envolvidos na sorção da espécie hexavalente de Cr pelo biosorvente selecionado foi importante para o desenvolvimento do método e alertou para a necessidade de estudos mais aprofundados para compreensão do processo de sorção seletiva explorado.

Referências

- 1 INTERNATION ATOMIC ENERGY AGENCY. **Speciation analysis of arsenic, chromium and Selenium in aquatic media**: proceedings of a final research coordination meeting held. Viena, 2007.
- 2 WU, Y. ZANG, J. LIU, J. et al. Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6772-6776. 2012.
- 3 HABILA, M. UNSAL, Y.E. ALOTHMAN, Z.A. SHABAKA, A. TUZEN, M. SOYLAK, M. Speciation of chromium in natural waters, tea, and soil with membrane filtration flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 48, p. 2258-2271, 2015.
- 4 HERNANDEZA, F. JITARUA, P. CORMANTA, F. NOËLB, L. GUÉRINA, T. Development and application of a method for Cr(III) determination in dairy products by HPLC–ICP-MS. **Food Chemistry**, v.240, p. 183-188. 2018.
- 5 SAÇMACI, S. KARTAL, Ş. YILMAZ, YAKUP. SAÇMACI, M. SOYKAN, C. A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species. **Chemical Engineering Journal**, v.181, p.746– 753, 2012.
- 6 SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais- CRA, 2001. 100 p. (Cadernos de Referência Ambiental v.5).
- 7 SHANKER, A.K.; VENKATESWARLU, B. Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action. In: NRIAGU, J.O. (Ed.). **Encyclopedia of Environmental Health**, Burlington: 65, p. 650-659. Elsevier, 2011.
- 8 RAMOS, M.A.F. Cromo. **Sumário Mineral**, v.35, p.54-55, 2017. Disponível em: < www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015 >. Acesso em: 08 maio 2018.
- 9 LEAL, F. CATARINO, R. PIMENTA, A. SOUTO, R. Importância da especiação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana – desenvolvimento de metodologias voltamétricas com eléctrodos de filme de bismuto. **Revista da Faculdade de Ciências da Saúde**, v.6, p.220-230, 2009.
- 10 LADEIRA, A.C.Q. PANIAGO, E. B. DUARTE, H. A. CALDEIRA, C. L. Especiação química e sua importância nos processos de Extração mineral e de remediação mineral ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 8, p.18-23, 2014.
- 11 GU, Y.; ZHU, X. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) ions using a β-cyclodextrin-crosslinked Polymer micro-column and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Acta**, v.173, p.433-438, 2011.
- 12 FERNANDEZ, C.J. DOMINI, C.E. GRÜNHUT, M. LISTA, A.G. A soft material for chromium speciation in water samples using a chemiluminescence automatic system. **Chemosphere**, v. 196, p. 361-367, 2018

13 SALIHU, S.O. BAKAR, N.K.A. A simple method for chromium speciation analysis in contaminated water using APDC and a pre-heated glass tube followed by HPLC-PDA. **Talanta**, v. 181, p. 401-409, 2018.

14 DOKPIKUL, N. CHAIYASITH, W.C.SANANMUANG, R. AMPIAH-BONNEY, R.J. Surfactant-assisted emulsification dispersive liquid-liquid microextraction using 2-thenoyltrifluoroacetone as a chelating agent coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of chromium in water and rice samples **Food Chemistry**, v.246, p. 379-385, 2018.

15 AKTAR, A. KAZI, T.G. AFRIDI, H, I, KHAN, M. BILAL, M. KHAN, N. Application of modified cloud point extraction method for the chromium speciation in artificial saliva extracts of different snuff products. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.59, p. 320-327, 2018.

16 WANGA, D, HEA, S. SHANA, C, YEA, Y. MAC, H. ZHANGA, X. ZHANGA, W. PANA, B. Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v.316, p. 169–177, 2016.

17 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 6020A(SW-846): Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. Whashington, D.C.,1998. Revision1.

18 MATHEBULA, M.W. MANDIWANA, K, PANICHEV, N. Speciation of chromium in bread and breakfast cereals. **Food Chemistry**, v. 2017, p. 655-659. 2017.

19 HABILA, M. UNSAL, Y.E. ALOTHMAN, Z.A. SHABAKA, A. TUZEN, M. SOYLAK, M. Speciation of chromium in natural waters, tea, and soil with membrane filtration flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 48, p. 2258-2271, 2015.

20 CUI, C. HE, M. CHEN, B. HU, B. Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of Cr(III) and Cr(VI). **Anal Methods**. v.6, p. 8577-8583, 2014.

21 MAMATHA, P. VENKATESWARLU, G. SWAMY, A.V.N. SAHAYAM, C. Microwave assisted extraction of Cr(III) and Cr(VI) from soil/sediments combined with ion exchange separation and inductively coupled plasma optical emission specrometry detection. **Anal Methods**, v.6, p. 9653-9657, 2014.

22 ROVINA, K. SIDDIQUEE, S. Analytical and advanced methods-based determination of melamine in food products. **Nanobiosensors**, v.1, p. 339-390, 2017.

23 JIGNESH, S. VINEETA, K. ABHAY, S. ABHAY, S. VILASRAO, K. Analytical methods for estimation of metals. **International journal of research in pharmacy and chemistry**, v.2, n.1, p. 146-163, 2012.

24 ALANIS, C. NATIVIDADA, R. BARRERA-DIAZ, C. MARTÍNEZ-MIRANDA, V. PRINCE, J. VALENTE, J.S. Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.140–141, p.546–551, 2013.

25 KAYA, A. ONAC, C. ALPOGUZ, K. YILMAZ, A. ATAR, N. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. **Chemical Engineering Journal**, v.283. p. 141-149, 2016.

26 EASTMOND, D.A. MAC.GREGOR, J.T. SLESINSKI, R.S. Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. **Critical Reviews in Toxicology**, v.38, p. 173-190, 2008.

27 VICENT, J.B. Recent advances in the nutritional biochemistry of trivalent chromium. **Proceedings of the Nutrition Society**, v.63, p. 41–47, 2004.

28 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of trivalent chromium**. Washington, 1998. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1006DAR.txt> >. Acesso em: 08 maio 2018.

29 BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18, 2004.

30 BRASIL, J. L. VAGHETTI, J. C. P. ROYER, B. JUNIOR, A. A. S. SIMON, N. M. PAVAN, F. A. DIAS, S. L. P. LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, p.548-553, 2007.

31 RAMRAKHIANI, L. HALDER, A. MAJUMDER, A. MANDAL, A. K. MAJUMDAR, S. GHOSH, S. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p.1048-1064, 2017.

32 LI, C. WANG, X. MENG, D. ZHOU, L. Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of cationic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 130. p. 1871-1878, 2018.

33 QU, J. MENG, X. JIANG, X. YOU, H. WANG, P. YE, X. Enhanced removal of Cd(II) from water using sulfur-functionalized rice husk: Characterization, adsorptive performance and mechanism exploration. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 880-886, 2018.

34 HERALDYA, E. LESTARINA, W.W. PERMATASARIA, D. ARIMURTIA, D.D. Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, n.1, p. 1201-1208, 2018.

35 DANG, V.B.H. DOAN, H.D. DANG-VU, T. LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n.1, p. 211-219, 2009.

36 SAMAN, N. TAN, J. MOHTAR, S.S, KONG, H. LYE, J.W.P. JOHARI, K. HASSAN, H. MAT, H. Selective biosorption of aurum(III) from aqueous solution using oil palm trunk (OPT) biosorbents: Equilibrium, kinetic and mechanism analyses. **Biochemical Engineering Journal**, v.20, p. 1-36, 2018.

37 LOSEV, V.N. ELSUFIEV, E.V. BUYKO, O.V. TROFIMCHUK, A.K. HORDA, R.V. LEGENCHUK, O.V. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. **Hydrometallurgy**, v. 176, p. 118-128, 2018.

38 ALI, A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.7, p.57-63, 2017.

39 YANG, H, YAN, C. LUO, W. LIU, C. ZHOU, Q. Surface modification of peanut shell by UV-induced graft polymerization for enriching and recycling rare earth metals (Ce(III)) from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.74, p. 105-112, 2017.

40 GERORGE, S. K. REVATHI, B.R. DEEPA, N. SHEREGAR, P.C. ASHWINI, T.S. DAS, S. A Study on the Potential of Moringa Leaf and Bark Extract in Bioremediation of Heavy Metals from Water Collected from Various Lakes in Bangalore. **Procedia Environmental Sciences**, v.35, p.869–880, 2016.

41 TARLEY, C.R.T. ARRUDA, M.A.Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista analytica**, n.4. p.25-31, 2003.

42 MIRETZKY, P. CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of hazardous Materials**, v.180. p.1-19, 2010.

43 TANOBE, V.O.A. SYDENSTRICKER, T.H.D. MUNARO, M. AMICO, S.C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge- gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer testing**, n.24. p. 474-482, 2005.

44 ALTINISIK, A. GÜR, E. SEKI, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. **Journal of hazardous materials**. v. 179. p.658-64, 2010.

45 SOUZA NETO, J. A. de. **Avaliação e desenvolvimento de um método para extração de cromo utilizando a *Luffa cylindrica* como bioadsorvente**. 2016. 93 f. Dissertação (mestrado em química). Universidade Federal de Goiás, Catalão.

46 YKHLEF, L. HANINI, S. HENINI,G. Use of fiber *Luffa Cylindrica* for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical. **Energy Procedia**, n.6. p.381-388, 2010.

47 MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130 p.

48 TEIXEIRA, V. G. COUTINHO, F. M. B. GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

49 ARAÚJO, C.L.T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré concentração de Ag (I) utilizando a Moringa oleífera Lam.** 2009. 186 f. Tese (doutorado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

50 HO, Y. S. HUANG, C. T. HUANG, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. **Process Biochemistry**, v. 37, p.1421-1430, 2002.

51 SANTOS, D. MILOR, D.M.B.P. MARTIN, L. VIEIRA, N.D. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)- fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 24, p. 72-81, 2006.

52 PASQUINI, C. CORTEZ, J. SILVA, L. M. C. GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p - 463-512, 2007.

53 RADZIEMSKI, L.J. CREMERS, D. A brief history of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: From the concept of atoms to *LIBS 2012*. . **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 87, p. 3-10, 2013.

54 RUNGE, E.F. MINCK, R.W. BRYAN, F.R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. **Spectrochimica Acta B**, v. 20, p.733-736, 1964.

55 MIZIOLEK, A.W. PALLESCHI, V. SCHECHTER, I. **Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) : Fundamentals and Applications**. 1. Ed. New York: Cambridge University Press, 2006. 615 p.

56 WINEFORDNER, J.D., GORNUSHKIN, I.B. CORRELL, T. GIBB, E. SMITH, B.W. OMENETTO, N. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.19, p.1061-1083, 2004.

57 VADILLO, J.M. LASERNA, J.J. Depth-resolve analysis of multilayered samples by laser-induced breakdown spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, n.8, p. 859-862, 1997.

58 LAWRENZ, J. NIEMAX, K. A semiconductor diode laser spectrometer for laser spectrochemistry. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v.44, n.2, p. 155-164, 1989.

59 CHEN, X. LI, X. YANG, S. YU, X. LIU, A. Discrimination of lymphoma using laser-induced breakdown spectroscopy conducted on whole blood samples. **Biomed. Opt. Express**. V.9, p. 1057-1068, 2018.

60 DAVARI, S. A. MASJEDI, S. FERDOUS, Z. MUKHERJEE, D. In-vitro analysis of early calcification in aortic valvular interstitial cells using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Journal of Biophotonics**, v.11, n.1, p. 1-11, 2018.

61 DIXITA, Y. CASADO-GAVALDA, M.P. CAMA-MONCUNIL, R. CAMA-MONCUNIL, X. MARKIEWICZ-KESZYCKA, M. JACOBY, F. CULLEN, P.J. SULLIVAN, C. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.135, p.6-14, 2017.

62 SHAIK, A.K. EPURU, N.R. SYED, H. BYRAM, C. SOMA, V.R. Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy based standoff detection of explosives and discrimination using principal component analysis **Optics Express**, v.26, p. 53–59, 2018.

63 GOANA, I, LUCENA, P. MOROS, J. FORTES, F.J. GUIRADO, S. SERRANO, J. LASERNA, J.. Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 810-820, 2013.

64 DEQUAIRE, T. MESLIN, P.Y. JABER, B.M. COUSIN, A. RAPIN, W. LASNE, J. GASNAULT, O. MAURICE, S. BUCH, A. SZOPA, C. COLL, P. Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.131, p. 8-17, 2017.

65 FORTES, F.J.MOROS, J. LUCENA, P. CABALÍN, L.M. LASERNA. J. Laser- Induced Breakdown Spectroscopy. **American Chemical Society**, v. 85, p. 640-669, 2013.

66 ANABITARTE, F. COBO, A. LOPEZ-HIGUERA, J.M. Laser induced breakdown spectroscopy: Fundamentals, applications and challenges. **International Scholarly Research Network**, v.2012, p. 1-12, 2012

67 VIEIRA, A.L. SILVA, T.V. SOUSA, F.S.I. SENESI, G.S. SANTOS, D.J. FERREIRA, E.C. GOMES, J.A. Determinations of phosphorus in fertilizers by spark discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. **Microchemical Journal**, v.139, p.322-326. 2018.

68 SILVA, D. S. A. HOLANDA, C. A. SANTANA, S. A. A. BEZERRA, C. W. B. SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti. **Cadernos de pesquisa**, v.19, p. 138-146, 2012.

69 PANDA, H. TIADI, N. MOHANTY, M. MOHANTY, C.R. Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. **South African Journal of Chemical Engineering**, v.23, p. 132-138, 2017.

70 WU, Y. ZHANG, S. GUO, X. HUANG, H. Adsorption of chromium(III) on lignin. **Bioresource Technology**, v.99, p. 7709-7715, 2008.

71 DEMIRBAS, E. KOBYA, M. SENTURK, E. OZKAN, T. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. **Water South African**, v.30, n.4, p. 533-539, 2004.

72 BARROS NETO, B. SCARMINIO, I.S. BRUNS, R.E. **Planejamento e otimizações de experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.

73 CUNICO, M. W. M. CUNICO, M. M. MIGUEL, O. G. ZAWADZKI, S. F. PERALTA-ZAMORA, P. VOLPATO, N. Planejamento Fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v.9, n.1, p. 23-25, 2008.

74 SHEMIRANI, F. RAJABI, M. Preconcentration of chromium(III) and speciation of chromium by electrothermal atomic absorptionspectrometry using cellulose adsorbent. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, p.1037-1040. 2001.

75 CARVALHO, A.A.C. **Estudos de parâmetros na medição de Cr em amostras ambientais por LIBS**. 2016, 64 f. Dissertação (mestrado em química). - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

76 DEOLIN, M.H.S. FAGNANI, H.M.C. ARROYO, P.A. BARROS, M.A.S. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: Encontro internacional de produção científica, 8. 2013. **Resumo**. Maringá: CESUMAR, 2013. Disponível em : <http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf> Acesso em: 08 maio, 2018.

77 SILVA, D. S. A. HOLANDA, C. A. SANTANA, S. A. A. BEZERRA, C. W. B. SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti. *Cadernos de pesquisa*. v.19, p. 138-146, 2012.

78 National Institute of Standards and Technology. **NIST Atomic Spectra Database Lines form**. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 15 jul. 2017.

79 CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities. **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 10, p. 1699-1723, 1995.

83 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 7196A (SW-846): Chromium Hexavalent. Washington, D.S. 1992. Revision 1.

84 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 7199A (SW-846). Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater, and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography. Washington, D.S. 1996.

85 XU, X.R. LI, H.B. LI, X.Y. GU, J.D. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. **Chemosphere**, v.57, p. 609-613, 2004.

86 CHEN, L.YE-QUIN, L. BAO-LING, D. Catalysis of Manganese(II) on Chromium(VI) Reduction by Citrate. **Pedosphere**, v.17, n. 3, p. 318-323, 2007.

87 BULUT, V. N. OZDES, D. BEKIRCAN, O. GUNDOGDU, A. DURAN, C. SAYLAK, M. Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative. **Analytica Chimia Acta**, v.632, p. 35-41, 2009.

88 TOLEDO, T.V. BELLATO, C.R. PESSOA, K.D. FONTES, M.P.F. Remoção de Cr(VI) de solução aquosas utilizando o composto magnético calcinado hitrotalcita-óxido de

ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v.36, n.3, p. 419-425, 2013.

89 AGENCY OF TOXIC SUBSTANCES and DISEAS REGISTRY. **Toxicological profile for Chromium**. Atlanta, 2012. 592 p.