



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



Tháila Maisa da Cruz

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

**Araraquara – SP
2018**

Tháila Maisa da Cruz

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

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

C955d Cruz, Tháila Maisa da
Determinação de Cr(III) por espectrometria de emissão
óptica em plasma induzido por laser (LIBS) após bioabsorção
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.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

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



Profa. Dra. 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.

À 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.

À 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 aprontando 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. Cr(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 cylindrica</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 cylindrica</i>	49
Figura 13: Linearização da isoterma de sorção de Cr em <i>Luffa cylindrica</i>	51
Figura 14:Espectro LIBS de uma amostra de <i>Luffa cylindrica</i> contendo Cr na concentração de 100 mg Kg ⁻¹	52
Figura 15: Espectros de <i>Luffa cylindrica</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. Especiação 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 LIBS.....	37
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.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Cromo

O nome cromo vem do grego *Chroma*, trata-se de um metal de coloração cinza, inodoro que apresenta uma grande resistência à oxidação [6]. É um elemento de transição que pertence ao grupo VI-B da tabela periódica e foi isolado pela primeira vez pelo francês Vauquelin em 1798 [6,7].

Cr é obtido do minério cromita (Cr_2O_3) e estima-se que as reservas mundiais de minério nesta forma sejam de 480 milhões de toneladas. De todo o recurso mundial de Cr, cerca de 90% estão geograficamente concentrados no Cazaquistão (230 milhões de t), África do Sul (200 milhões de t) e Índia (54 milhões de t). Além das reservas de minério, Cr é encontrado em rochas, animais, plantas, solo e em resíduos vulcânicos (8). Na Tabela 1 estão representadas as informações sobre reservas e produção mundial de Cr.

Tabela 1: Reserva e produção mundial de Cr

Países	Reservas ^{a,b} (10^3 t)	Produção ^c (10^3 t)		
	2014(p)	2013(r)	2014(p)	%
Brasil	570	486	717	2,5
África do Sul	200.000	13.700	15.000	51,7
Índia	54000	2950	3000	10,3
Cazaquistão	230000	3700	4000	13,8
Estados Unidos	620	nd	nd	nd
Turquia	nd	3300	2400	8,3
Outros países	nd	5150	3883	13,4

(a) Inclui reservas em metal contido; (b) Brasil, reservas com teores médios de Cr_2O_3 ; (c) Brasil, produção beneficiada com teores médios de Cr_2O_3 ; (p) dado preliminar; (r) revisado; (nd) dado não disponível.

Fonte: Adaptado de Departamento nacional de produção mineral (8)

As contaminações ambientais de Cr podem ser de origem natural, causadas em sua maioria por incêndios florestais e erupções de lavas vulcânicas, as quais contaminam fontes de água com concentrações superiores a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ou de origem antropogênica, sendo esta a principal fonte de contaminação (6). As contaminações de origem antropogênicas estão relacionadas à ampla aplicabilidade de Cr na produção industrial, como na indústria metalúrgica; no curtimento de couro; na galvanoplastia, entre outros (8).

2.2 Especificação de Cr

A identificação e quantificação das diferentes formas químicas em que os elementos se encontram presentes numa amostra, em detrimento à quantificação dos seus teores totais, fornecem informações mais pertinentes para compreender os efeitos observados no ambiente e nos sistemas vivos. Logo, estudos para desenvolvimento de métodos analíticos com o propósito de especiar diversos metais têm sido intensificados com o objetivo de se obter uma estimativa realista dos riscos toxicológicos ou do comportamento ambiental desses elementos (1).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), em 2000, definiu especificação como a distribuição de um elemento químico em suas diversas formas dentro de uma amostra e denominou como análises de especificação química, procedimentos que envolvam análise e/ou medição da quantidade de uma espécie química numa determinada amostra (9,10).

As análises de especificação de cromo concentram-se principalmente na determinação dos estados de oxidação trivalente e hexavalente, pois são as mais comuns. A determinação de Cr total e das espécies trivalente e hexavalente em diferentes amostras tem sido conduzida por diferentes técnicas analíticas, que incluem técnicas espectroanalíticas molecular e atômica e técnicas de separação (11, 12, 13, 14, 15, 16). Alguns métodos desenvolvidos utilizando essas técnicas constituem métodos oficiais para especificação, recomendados pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) Cr como é o caso dos métodos: SW846-6020 que utiliza ICP-MS para determinação de cromo total (17), SW846-7196 que utiliza espectrofotometria UV/Vis para determinação de Cr(VI) (83) e SW846-7199 que utiliza cromatografia de íons para determinação de Cr(VI) (84).

As técnicas espectroanalíticas de absorção e emissão atômicas têm sido amplamente aplicadas com o propósito de especificação de Cr. Nesse contexto, destaca-

se a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e a espectrometria de emissão óptica em plasma acoplado indutivamente (ICP OES), que por serem técnicas mais amplamente disponíveis têm sido muito empregadas para esse propósito. Contudo, cabe destacar que para viabilizar a aplicação de técnicas espectroanalíticas para especiação é necessário promover a separação da(s) espécie(s) de interesse, em um passo prévio à determinação.

Mathebula e colaboradores (18) utilizaram espectrometria de absorção atômica para determinar a porcentagem de Cr hexavalente presente em pão integral e em cereal matinal. Com esse propósito, as amostras foram calcinadas à 600 °C por 3h e as cinzas foram dissolvidas em solução ácida, filtradas e armazenadas. Para lixiviar o Cr (VI) as amostras foram moídas, permaneceram em contato com uma solução de Na_2CO_3 durante 20 min à 100 °C e a solução de contato foi separada através de filtração. As soluções resultantes dos dois procedimentos foram analisadas por espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução e fonte contínua (HR-CS FAAS) e os resultados mostraram que Cr(VI) representava 33 a 73% de Cr total. O limite de detecção (LOD) obtido para o método proposto foi de $0,045 \mu\text{g g}^{-1}$.

Habila et al. (19) propuseram análise de especiação de Cr em amostras de água, chá e solo. As amostras eram tamponadas à pH entre 2 e 9 e o Cr (III) complexado por adição de vermelho de cochonilha. O complexo formado era filtrado através de uma membrana de acetato de celulose, com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, e em seguida eluído com ácido acético e posterior determinação por FAAS. O método apresentou LOD de $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$.

Espectrometria de emissão óptica em plasma acoplado indutivamente (ICP OES) foi utilizada por Cui e colaboradores (20), para quantificar espécie de Cr previamente separada por uma fase sólida com caráter magnético. A partícula magnética foi sintetizada e uma pequena alíquota foi transferida para um frasco contendo a amostra. As partículas magnéticas foram separadas da solução de amostra por um ímã forte, e em seguida, submetidas à dessorção do Cr utilizando solução de HNO_3 . A solução resultante foi submetida à análise por ICP OES. O método proposto apresentou LOD de $0,03 \text{ ng mL}^{-1}$. Outro estudo envolvendo especiação de Cr com determinação por ICP OES foi desenvolvido por Mamatha et al, (21) que fizeram especiação em sedimentos sólidos utilizando forno microondas de uso doméstico para a extração. Às amostras de sedimentos secos foram adicionadas soluções de EDTA, HF e de brometo de tetrabutilamônio. As misturas foram submetidas à aquecimento em forno de microondas e em seguida centrifugadas. O sobrenadante recolhido foi submetido à uma coluna de

nanopartículas magnéticas modificadas de quitosana, que adsorvia as espécies Cr (VI). As espécies Cr(III) livres foram imediatamente analisadas por ICP OES e o Cr (VI) adsorvido na resina foi eluído com solução de HNO_3 e posteriormente analisado por ICP OES. O LOD para esse método foi de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$.

Apesar da obtenção de resultados adequados em relação à separação e limites de detecção satisfatórios, os métodos como os acima descritos demandam diferentes tratamentos da amostra, os quais podem envolver decomposição química, síntese de material a ser utilizado como sorvente, além de processos de eluição que envolvem a utilização de diferentes soluções, normalmente ácidas, as quais geram resíduos químicos. Idealmente, um método analítico deve ser rápido, fácil, de baixo custo e que gere mínima ou nenhuma quantidade de resíduo (22, 23). A utilização de um sorvente natural, que não precise ser sintetizado em conjunto com uma técnica para análise direta de sólido, que dispense a utilização de soluções eluentes é uma alternativa que preenche os requisitos analíticos desejáveis no quesito de método analítico e pode ser promissor para especiação do Cr.

2.3. Cromo Trivalente

Na literatura há um consenso sobre a toxicidade das espécies de Cr de acordo com seus estados de oxidação. Enquanto Cr(III) é essencial para a manutenção do metabolismo de lipídios, glicose e proteínas (24) o Cr(VI) é definido como tóxico e prejudicial à saúde humana devido à sua carcinogenicidade e mutagenicidade (25, 89). Contudo, novos estudos vêm apontando que Cr(III) em altas concentrações também apresenta efeitos mutagênicos. Esses resultados trazem uma grande preocupação, tendo em vista que o Cr(III) pertence ao grupo dos sais minerais essenciais e a sua ingestão na forma de isotônicos, suplementos alimentares e aditivos para ração animal é bastante comum (26).

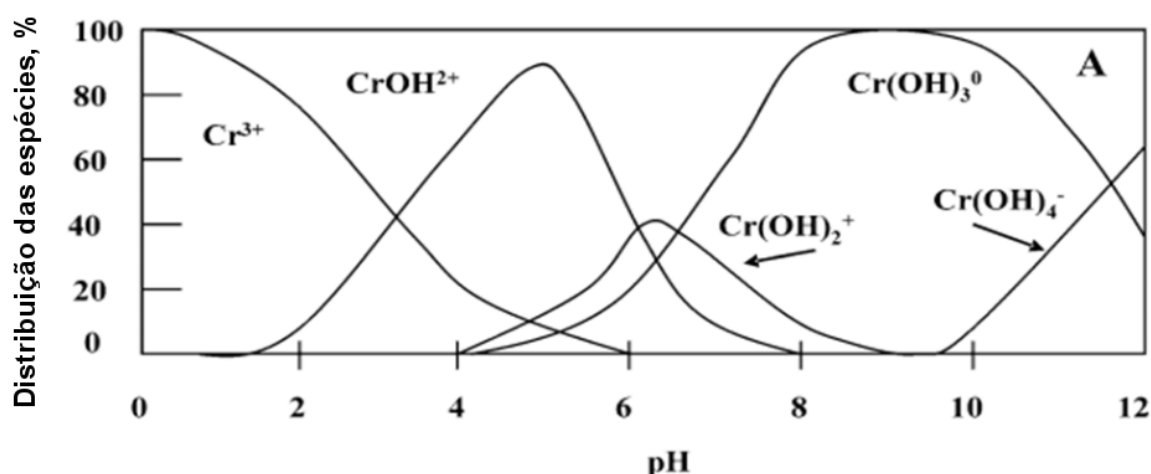
Esses suplementos, atualmente são compostos por picolinato de cromo, nicotinato de cromo e metionina de cromo, que são formulações que permitem maior biodisponibilidade do Cr quando comparada às formulações utilizadas em suplementos mais antigos, que eram bem menos solúveis (26). Além disso, esses suplementos podem conter de 100 a 600 μg de Cr, enquanto pesquisas estimam que a necessidade humana diária de Cr é de 30 μg e que de maneira geral, seres humanos normais dificilmente sofrem de deficiência de Cr (26, 27). Além disso, ao contrário do que se espera, estudos descrevem que quanto maior a ingestão de Cr, menores são as suas porcentagens de

absorção pelo intestino, pois ao se aumentar em quatro vezes a concentração de Cr oferecida à animais, notou-se que a absorção passou de 2% para 0,5% (28). O Cr (III) não absorvido é então excretado elevando o nível dessa espécie no ambiente. Dessa forma, fica evidente a importância do monitoramento de Cr trivalente em amostras biológicas e ambientais

Além da suplementação, outras formas de exposição ao Cr trivalente seriam por via ocupacional, pelo ar e devido ao consumo e/ou contato com águas contaminadas, sendo a última a mais estudada e compreendida. Já é conhecido que em águas naturais o Cr(VI) é facilmente reduzido a Cr(III) por íons sulfeto e Fe(II) quando o ambiente é anaeróbico, porém o processo inverso de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) quase não ocorre (6). Ademais, os processos de redução também podem ser favorecidos por variações de pH do meio.

As espécies de Cr(III) que ocorrem no ambiente também são dependentes do pH. Na Figura 1 é mostrado um gráfico de distribuição das espécies de Cr(III) de acordo com o pH.

Figura 1: Distribuição do Cr(III) de acordo com o pH



Fonte: Adaptado de Brald, H.B. (29)

Ainda que a espécie trivalente seja a de maior incidência e que já existam estudos demonstrando fortes indícios dos seus efeitos adversos para a saúde humana, a maioria dos estudos sobre o efeito à saúde ainda se concentram na espécie hexavalente (6).

2.4 Sorventes naturais e a *Luffa cylindrica*

Diversos métodos para remoção de metais vêm sendo estudados e aplicados. Os mais comuns são a neutralização ácido base, tratamento eletroquímico, precipitação, complexação com agentes quelantes, eletrólise, métodos oxidativos com oxigênio e ozônio, osmose reversa, troca iônica e, em destaque temos os processos adsorptivos (30,31). Eles se destacam frente aos outros métodos devido a sua grande versatilidade, facilidade de operação, além da alta eficiência para sorção de metais potencialmente tóxicos (31). O carvão ativado é o sorvente mais amplamente utilizado e conhecido ao redor do mundo. Contudo, apesar da grande popularidade, ele apresenta desvantagens, como o alto custo, pouca eficiência em baixas concentrações, além de complexos processos para separação das matrizes (30, 32).

Como alternativa às desvantagens apresentadas pelo carvão ativado, atualmente cresce o número de pesquisas fundamentadas na utilização de sorventes naturais e de baixo custo para remoção de diversos metais em diferentes amostras. Muitos materiais já foram estudados e aplicados para a remoção de metais, entre eles temos casca de arroz (33), resíduo de tomate e maçã (34), palha de trigo (35), tronco de dendê (36), pinho silvestre (37), casca de banana (38), casca de amendoim (39), *Moringa oleifera* L. (40), casca de noz pecã (30) entre outros.

A capacidade de sorção desses materiais está relacionada às suas composições por macromoléculas como: lignina, celulose, hemiceluloses e proteínas que possuem sítios com capacidade de sorção nos seus grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas (41). Os grupos funcionais podem ser ativados ou neutralizados de acordo com o pH, como é o caso da lignina que apresenta grupos funcionais protonados em pH ácido, ocasionando repulsão de íons catiônicos e sorção de ânions em solução (42).

Para a escolha de um sorvente natural é importante considerar também, além da sua capacidade de sorção, o seu custo, a facilidade de ser encontrado e obtido em grande quantidade. Um material vegetal que demonstrou potencial para ser utilizado como sorvente natural é a *Luffa cylindrica*, um vegetal pertencente à família botânica das Cucurbitaceae que é produzida em abundância em países da Ásia, como Japão e China e em zonas tropicais do continente americano (43, 44). O seu fruto, quando completamente amadurecido, apresenta uma casca grossa de cor marrom, e pode alcançar até 1,5 m de comprimento (43). É constituído por uma esponja fibrosa que cresce de forma multidirecional, formando microcanais ocultos e contínuos. Na região

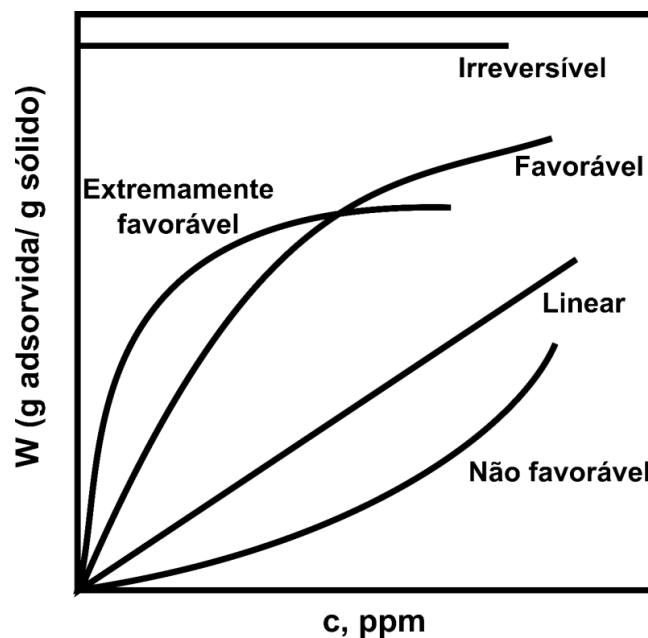
central possui um centro de maior fibrosidade onde ficam alocadas as sementes (43,45). A composição da *Luffa cylindrica* vai depender de vários fatores, como variedade, espécie, solo, idade da planta entre outros. Porém, de maneira geral, ela é constituída por hemicelulose e α -celulose (83%), lignina (12%) e outros materiais em menores concentrações (46).

Trabalhos já apontam a utilização da esponja vegetal *Luffa cylindrica* como um bom sorvente de metais. Tarley e colaboradores (41) à utilizaram como um sorvente para Pb em resíduos produzidos durante aulas experimentais em um laboratório de química, enquanto Souza Neto (45) estudou sua utilização como sorvente seletivo para Cr(III) em amostras de água e isônico. Já Ykhlef, (46) conduziu estudos sobre as melhores condições de sorção e de Cu (Cobre) em amostras de água contaminadas por esse metal. Todos esses estudos utilizaram soluções ácidas para dessorver os metais da *Luffa cylindrica* para posterior análise por FAAS.

2.5 Isoterma de sorção

O processo de sorção pode ser caracterizado e melhor entendido construindo-se isotermas de sorção. Gráficos de isotermas, obtidos experimentalmente, fornecem informações quantitativas importantes sobre o mecanismo de sorção. Eles representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e a quantidade de material sorvido por massa de sorvente (47). De acordo com o perfil da curva de uma isoterma é possível compreender se o processo de sorção é favorável, muito favorável, não favorável e irreversível, e dessa forma é possível fazer colocações sobre a eficiência do processo. Na Figura 2, encontra-se uma representação geral das principais isotermas, as quais podem variar de acordo com as forças predominantes, características do adsorbato e propriedades do sistema.

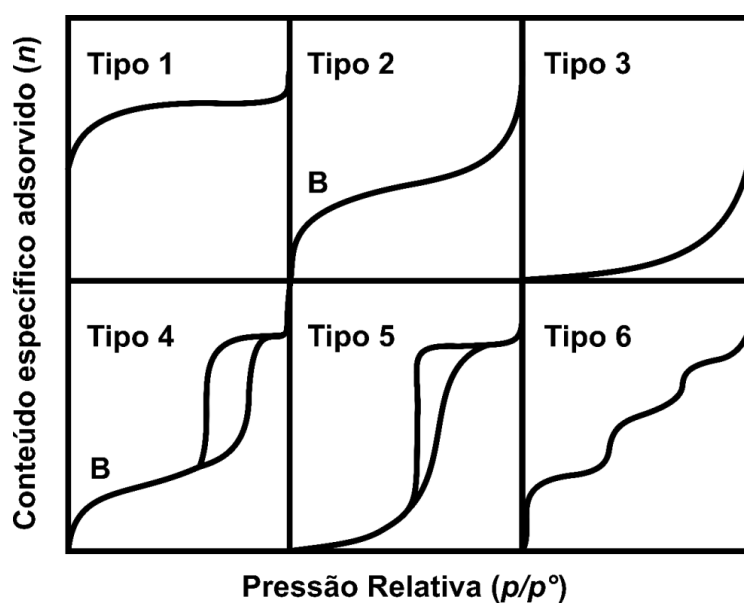
Figura 2: Modelos de Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de MCCABE, W. L (47)

Há diversas formas de isotermas, porém todas são variações das seis principais apresentadas na Figura 3. Os cinco primeiros tipos foram apresentados por Brunauer no ano de 1938 e o sexto foi incorporado apenas mais tarde (48).

Figura 3: Os seis tipos de isotermas.



Fonte: Adaptado de Teixeira, V.G. (48)

As formas da isoterma fornecem relevantes informações sobre o mecanismo envolvido na sorção, a natureza das forças envolvidas entre sorbato e a solução, além de ser um indicativo do tipo de porosidade apresentado pelo sorvente (49):

Tipo 1- característica de sorventes com microporosidade e o conteúdo sorvido se aproxima de um valor limitado (48, 49);

Tipo 2- são típicas de sólidos não porosos e o seu comportamento côncavo seguido por linearização indica a formação de camadas de material sorvido, que aumenta de espessura com o passar do tempo (48, 49);

Tipo 3- são formadas por materiais que possuem poros grandes. Tem um comportamento convexo por toda a extensão, indicando fraca interação entre sorbato e sorvente, o que aumenta as chances da formação de mais camadas (48, 49);

Tipo 4- parece com a isoterma do tipo 2 e é característica de materiais com mesoporos e macroporosos. Nesse caso tem-se que a dessorção não ocorre no mesmo caminho que a sorção (48, 49);

Tipo 5- também são formadas por materiais com mesoporosos e macroporosos e, assim como a isoterma do tipo 3, indica uma fraca interação entre sorbato e sorvente (48, 49);

Tipo 6- trata-se de um tipo raro de isoterma que está relacionada a uma sorção por camadas em superfícies perfeitamente uniformes.

Cada um dos tipos de isotermas pode ser analisado segundo diferentes modelos matemáticos, que por meio de equações relacionam a massa sorvida pela massa de sorvente (48). Os modelos mais comuns são os de Langmuir e Freundlich [46]; porém para o estudo da sorção de metais presentes em águas o modelo de Langmuir é o modelo que melhor se ajusta (42).

O modelo de Langmuir foi proposto a partir de estudos da sorção de gases em carvão ativado (49). Esses estudos propõem que a sorção ocorre em lugares específicos dentro do sorvente e que este sítio ativo, uma vez ocupado por um íon metálico, não é capaz de sorver mais nenhum metal, o que torna a quantidade de material sorvido proporcional ao número de sítios ativos. A saturação da monocamada pode ser representada pela linearização da isoterma de acordo com a equação 1 (50):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{\alpha_L}{K_L}\right) C_e \quad \text{Equação 1}$$

Onde tem-se:

C_e = concentração no equilíbrio (mg L^{-1})

Q_e = concentração de equilíbrio (mg g^{-1})

α_L = constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1})

K_L = constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L g^{-1}).

Com a equação da reta de C_e/Q_e versus C_e é possível determinar o valor de sorção máxima do material sorvente, calculando-se o inverso do coeficiente angular (41).

2.6. Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS)

LIBS é uma técnica espectroanalítica de emissão óptica que se fundamenta em microamostragem por ablação à laser seguida por excitação das espécies presentes no plasma formado imediatamente após ablação (51).

O desenvolvimento da técnica está intimamente ligado ao advento do LASER (do inglês *light amplification by stimulated emission of radiation*), que se deu a partir da teoria da energia estimulada proposta por Einstein em 1917. Porém, só em 1962 que Brech e Cross detectaram pela primeira vez a formação de plasma induzido em um material vaporizado por um laser de rubi (52). No ano seguinte, em 1963 Maker e colaboradores foram os primeiros a publicar a observação de ruptura ópticamente induzida em um gás (53).

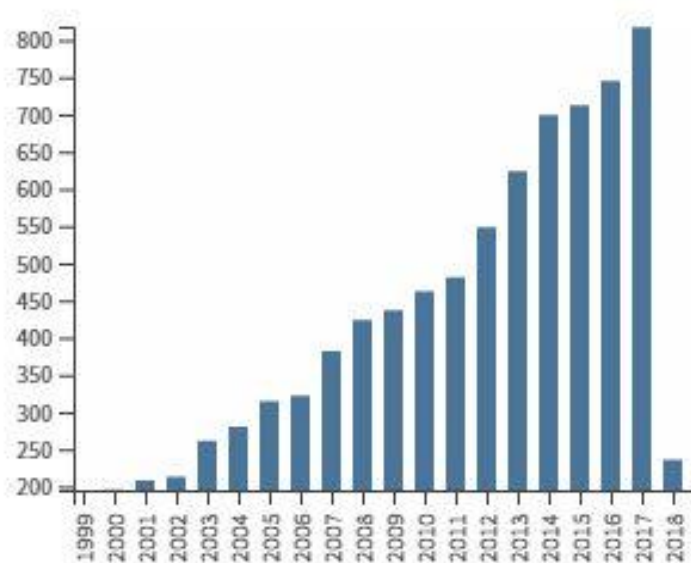
Ainda em 1964, Runge e colaboradores utilizaram o laser como fonte de excitação. Os pesquisadores buscavam sinais de Cr e Ni diretamente na superfície de amostras de aço e construíram uma curva analítica a qual correlacionava a porcentagem dos metais com as intensidades de emissão das espécies no plasma, e os autores evidenciam a possibilidade de utilizar esse tipo de procedimento para análises quantitativas (51, 54).

Já a partir de 1964 empresas americanas (Jarrell-Ash) e alemã (Zeiss) começaram a disponibilizar os primeiros equipamentos LIBS comerciais e nesses equipamentos o laser era utilizado para amostragem havendo a necessidade de uma centelha elétrica externa para a formação do plasma (52). Nesse momento, a utilização do LIBS não foi difundida (55) e seus valores de precisão e exatidão não eram competitivos frente aos valores obtidos por outras técnicas espectroscópicas mais utilizadas, como FAAS e ICP OES e, por esses inconvenientes, a técnica LIBS ficou esquecida por alguns anos (56).

Nos anos 80, com o desenvolvimento de lasers mais baratos, robustos, e compactos, além de mais rápidos e emitindo feixes de melhor qualidade, o interesse pela técnica LIBS foi reavivado (52). Detectores com maiores sensibilidade e versatilidade, como os detectores de carga acoplada intensificados (ICCD-do inglês *intensified charge-coupled device*), em conjunto com espectrômetros com rede de difração echelle começaram a melhorar a instrumentação, o que permitia melhor sensibilidade e velocidade analítica (57,58).

Desde então, o interesse pela técnica cresce cada vez mais com o passar dos anos. O gráfico da Figura 4 representa uma busca simples na plataforma acadêmica *Web of Science* utilizando como palavra chave “*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*”. No gráfico é possível observar o grande número de trabalhos já publicados e a tendência de crescimento exponencial.

Figura 4: Trabalhos de LIBS nos últimos 20 anos.



Fonte: Web of Science

As possibilidades de aplicações da técnica são muitas, sendo aplicada pelas mais diversas áreas, como análises biológicas ao identificar linfomas (59), sinais de calcificação em tecido vascular (60) e fraudes em alimentos (61), análises forenses ao detectar explosivos (62) e falsificação de obras de arte (63), além de análises geológicas ao classificar rochas vindas de Marte (64).

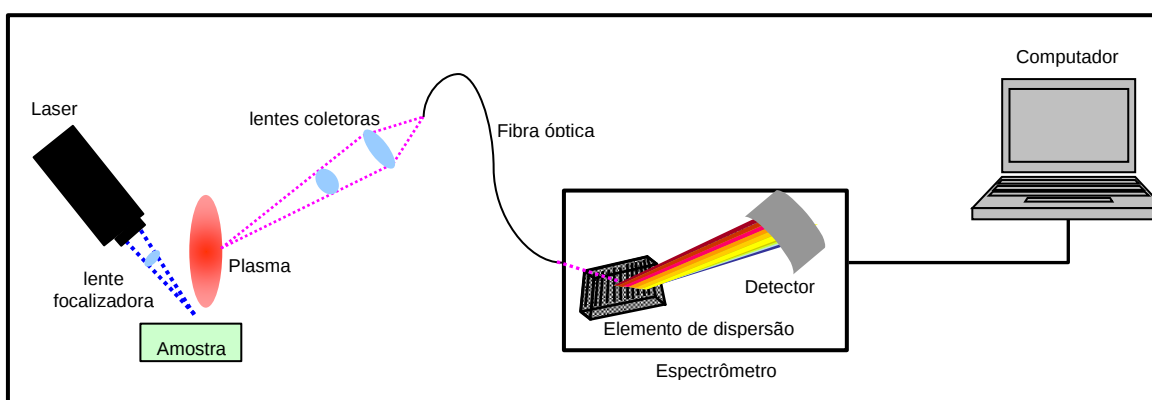
Dentre as principais características da LIBS, destaca-se a necessidade de requerer mínimas quantidades de amostras, proporcionar análises rápidas e diretas, inclusive com a potencialidade de análise *in situ*, o que evita processos morosos de

preparo de amostra, que envolvem decomposição da mesma por via úmida utilizando misturas altamente oxidantes e elevadas temperaturas (51).

2.6.1 Fundamentos da técnica

O nome LIBS advém do acrônimo LIBOES (do inglês *Laser Induced Breakdown Optical Emission Spectrometry*). Tem como proposta a análise simultânea de elementos em diferentes tipos de amostras e pode ser empregada para análises qualitativas e quantitativas (55). Um sistema LIBS é constituído basicamente por um laser pulsado, um sistema de lentes, um porta-amostras, cabos de fibra óptica, um espectrômetro e um computador para transformar os sinais elétricos em espectros de emissão. Um esquema básico de um sistema LIBS é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática de um espectrômetro LIBS.



Fonte: Ferreira, E.C.

O laser é um constituinte muito importante do LIBS e, atualmente, existem diversas opções de lasers disponíveis que podem ser utilizados, como o laser CO₂, excímeros (halogênios ligados a gases nobres) e lasers de estado sólido, os quais são constituídos por cristais dopados com uma espécie ativa (átomo), sendo os mais comuns o Ti:Safira e o Nd:YAG (do inglês, *Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet*), em que o último é o mais utilizado devido ao seu baixo custo relativo, além de demandar pouca manutenção, ser compacto e apresentar menos flutuações (52).

Ao incidir um feixe de laser sob uma amostra, as estruturas moleculares são rompidas e aquecidas, o que ocasiona a remoção de uma pequena fração da amostra (massas da ordem de ng-micrograma), fenômeno chamado ablação (52). Essa pequena

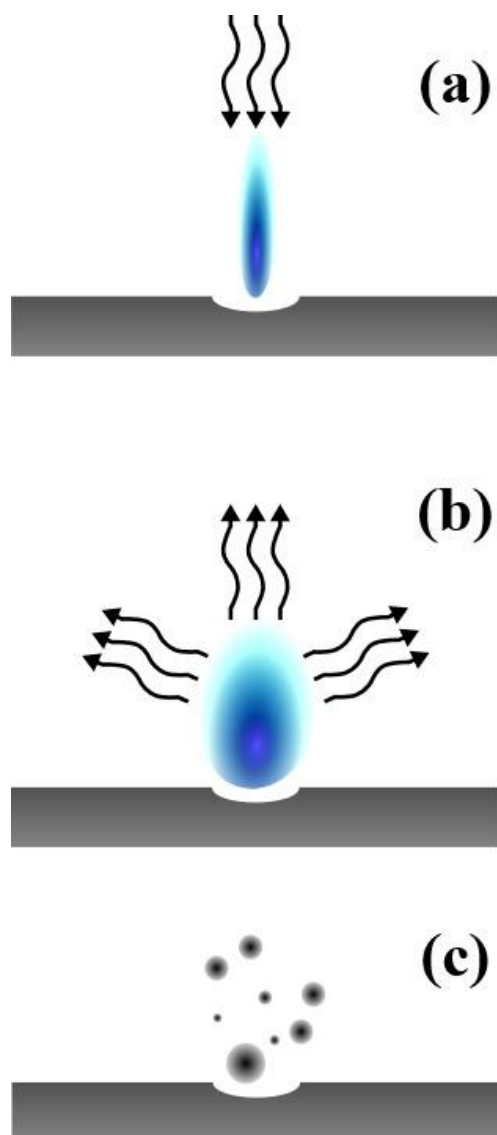
fração de amostra começa a vaporizar e ocorre a ruptura dielétrica das ligações moleculares do material, esse processo antecede a formação do plasma e é chamado *breakdown* (ruptura). O *Breakdown* está diretamente relacionado às propriedades intrínsecas da amostra, como elasticidade e compressibilidade (51). Cada disparo de laser equivale à uma análise por LIBS, mas para se ter representatividade amostral usualmente muitos pulsos são aplicados em uma mesma amostra (55).

Durante a evaporação, o material expande-se na forma de uma pluma sobre a superfície da amostra e comprime a atmosfera em sua volta, o que gera uma onda de choque. Nesse momento, muitos são os fenômenos que ocorrem, como o aquecimento do local, derretimento, uma elevada evaporação, além de outros (51) e, devido a essa alta energia envolvida, um plasma com temperaturas da ordem de 1000 K é formado (55).

No plasma existem espécies atômicas neutras, íons, fragmentos moleculares e elétrons. A temperatura do plasma é responsável pela excitação dessas espécies que em curtos espaços de tempo, naturalmente decaem ao um estado de menor energia emitindo radiação eletromagnética. Os sinais de emissão no plasma são então coletados e encaminhados até um espectrômetro através de fibras ópticas. O espectrômetro é responsável pela separação da radiação eletromagnética em seus componentes, de acordo com as frequências de emissão, e detecção das intensidades. O registro das intensidades de emissão das diferentes espécies no plasma em função dos comprimentos de onda consiste no espectro LIBS (65).

O plasma LIBS é temporal, ou seja, é formado, evolui e se extingue em fração de segundos. A Figura 6 representa os três principais estágios da evolução do plasma que são ignição, expansão, resfriamento e ejeção das partículas seguida por condensação (66).

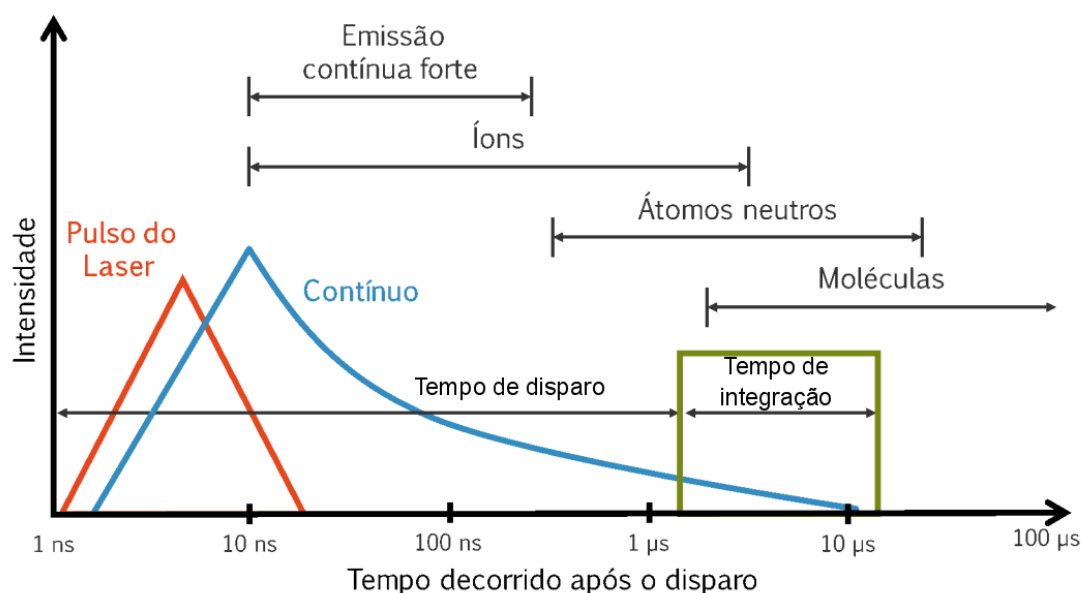
Figura 6: Os 3 estágios principais da evolução do plasma a) ignição b) expansão c) ejeção.



Fonte: Adaptado de ANABITARTE, F. (66)

O sinal analítico está intrinsecamente relacionado com a evolução temporal do plasma. Na Figura 7 são mostrados processos temporais que ocorrem a partir do disparo de um pulso de laser em uma amostra.

Figura 7: Evolução do plasma com o tempo.



Fonte: Adaptado MIZIOLEK, A.W. (55)

Após a incidência do laser, ocorre o momento de maior ionização e o plasma é gerado. Nesse momento o espectro é basicamente formado por uma “luz branca”, também denominada contínuo. Esse fenômeno é conhecido como *breamsstrahlung* e é proveniente de reações de recombinação, colisão e desaceleração de elétrons livres. Nesse estágio, não é possível obter informações analíticas relevantes, uma vez que a variação de intensidade das emissões em função do comprimento de onda é mínima (55). Para se observar o pronunciamento das linhas de interesse é preciso que a emissão proveniente do plasma seja capturada somente após a diminuição do contínuo, que ocorre com o passar de alguns nanossegundos, quando o plasma perde um pouco de sua capacidade calorífica. Dessa forma, o tempo entre a incidência do laser até a abertura da janela para coletar o sinal analítico (t_d) e o tempo que a janela do espectrômetro se mantém aberta, integrando o sinal analítico (t_b) são importantes parâmetros que devem ser otimizados em uma análise por LIBS (55,66).

3. Objetivos gerais

Desenvolver um método quantitativo para a determinação de Cr trivalente empregando espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser.

3.1. Objetivos específicos

- Avaliar o potencial da biomassa *Luffa cylindrica* como sorvente seletivo para Cr trivalente;
- Otimizar as condições de compromisso para sorção máxima de Cr trivalente em detrimento à sorção de Cr hexavalente;
- Realizar estudos para compreender o processo de sorção de Cr trivalente pela *Luffa cylindrica*;
- Desenvolver e validar um método utilizando a técnica LIBS para quantificar Cr trivalente sorvido em *Luffa cylindrica*.

4. Parte experimental

Todos os recipientes e vidrarias utilizados durante os estudos foram descontaminados em uma solução de 10% (v/v) HNO_3 durante 24 horas, enxaguados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

4.1 Instrumentação

As técnicas analíticas utilizadas no desenvolvimento desse trabalho foram a espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS), e a espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução e fonte contínua (HR-CS FAAS).

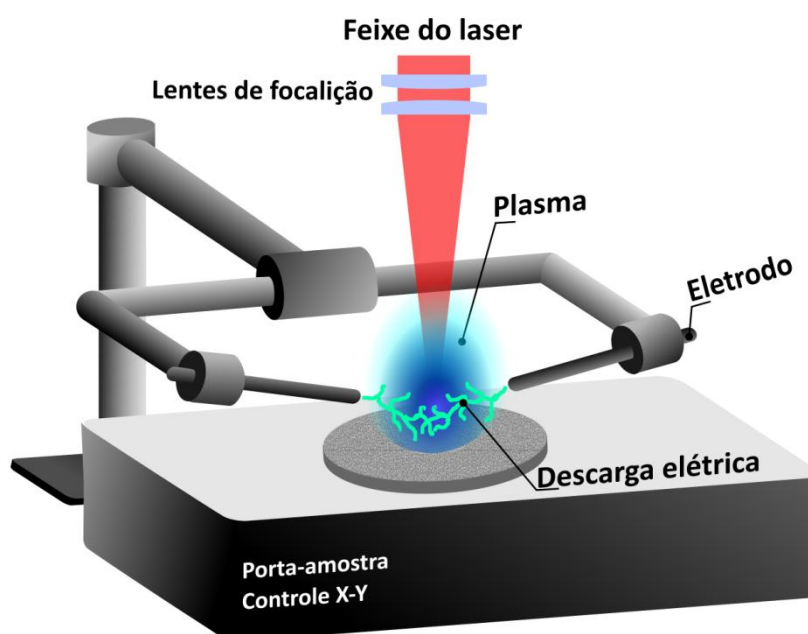
Para os experimentos envolvendo o HR-CS FAAS foi utilizado um espectrômetro de alta resolução e fonte contínua (ContrAA 300, AnalytikJena®, Jena, Turíngia, Alemanha), equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE®, Alemanha) com emissão contínua abrangendo a faixa de 190 a 900 nm; um monocromador duplo de alta resolução (Double-Echelle Monochromator), o qual é composto por um prisma e uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow e um detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD). As condições instrumentais selecionadas foram as indicadas pelo fabricante do equipamento.

A chama utilizada foi ar/acetileno com vazão 594 e 80 L min^{-1} respectivamente, queimador de 100 mm ajustado à altura de 6,0 mm, taxa de aspiração da amostra de 5,0 mL min^{-1} . As leituras das absorbâncias foram feitas em quintuplicata no comprimento de onda da linha principal, Cr 357,8687 nm.

Nos experimentos que envolviam a técnica LIBS foi utilizado um sistema composto por um laser Nd:YAG Q-switched, emitindo em 1064 nm com energia máxima de 50 mJ por pulso, duração de pulso de 20 ns e um espectrômetro Ocean Optics modelo HR2000+ com cobertura da faixa espectral de 199 - 631 nm, resolução óptica de 0,1 - 0,2 nm e detector CCD, câmara de amostragem com amostrador móvel com deslocamentos nas direções “x e y” comandados pelo analista. Todo controle do sistema para o disparo dos pulsos do laser, tempo de atraso e tempo de integração, além da aquisição espectral, foram feitas por um microcomputador através do software OOiLIBS (Ocean Optics). O tempo de atraso entre o pulso do laser e o início da aquisição do espectro, bem como tempo de integração foram de 3 μs e 1 ms, respectivamente.

A fim de aumentar a sensibilidade das medidas foi acoplado ao sistema LIBS um sistema de descarga elétrica, acionada diretamente durante a formação do plasma, o qual foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (67). O sistema é composto por um circuito elétrico, dois eletrodos de tungstênio puro com dimensões de 100 mm de comprimento e 2,6 mm de diâmetro, cujas pontas estão dispostas a 4 mm uma da outra e o conjunto foi fixado sobre a amostra a 2 mm de sua superfície. A tensão da descarga pode ser selecionada pelo usuário variando de 0 kV a 4,5 kV, sendo 4,5 kV utilizado para a presente aplicação. Na Figura 8 pode-se observar o sistema de descarga elétrica, em que o feixe do laser, focalizado na superfície da amostra, passa entre as pontas dos eletrodos.

Figura 8: Esquema da configuração experimental da centelha elétrica acoplada ao LIBS empregado nas análises.



Fonte: Vieira, A.L. (67)

4.2 Material sorvente

Como material sorvente foi selecionada a esponja vegetal da espécie *Luffa cylindrica*, devido aos relatos sobre a capacidade seletiva desse material em sorver a espécie de Cr(III) (46). Para os estudos iniciais, *Luffa cylindrica* foram adquiridas no comércio da cidade de Araraquara-SP e foram cortadas com o auxílio de uma tesoura de aço inox previamente descontaminada, visando obter um menor tamanho da biomassa.

Usualmente, a *Luffa cylindrica* passa por processos de clareamento com NaClO e de retirada de sementes antes de ser comercializada. O NaClO é um forte agente oxidante que pode influenciar na capacidade de sorção desse material. Dessa forma, amostras de *Luffa cylindrica* naturais também foram avaliadas. Essas biomassas foram adquiridas diretamente com o produtor da cidade de São Carlos–SP.

Para aumentar a área de contato da *Luffa cylindrica* com Cr(III) e garantir a melhor homogeneidade das pastilhas, que é muito importante nas análises por LIBS, uma moagem em moinho criogênico (SPEX 6800 Metuchen, USA) foi feita empregando o programa descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Programa de moagem empregado para as amostras de *Luffa cylindrica*.

Etapa	Tempo (min)
Pré-congelamento	2
Moagem*	3
Congelamento entre moagens	2

*2 ciclos por moagem

Fonte: Autora

4.3 Estudos preliminares

Testes iniciais foram feitos para se obter as condições de máxima sorção de Cr(III) e mínima de Cr(VI) além de compreender melhor os fenômenos envolvidos nesse processo. Para esses estudos foram considerados: i) a sorção das espécies de Cr no material moído de *Luffa cylindrica* na faixa de pH entre 2-9, ii) otimização de parâmetros envolvidos no processo de sorção, iii) teste para determinar o ponto isoelétrico da *Luffa cylindrica* e iv) estudo da seletividade da *Luffa cylindrica* para Cr(III).

4.3.1 Estudo de sorção na faixa de pH 2 a 9

Para o estudo da influência do pH na sorção das espécies de Cr, soluções aquosas de Cr(III) e Cr(VI) 0,5 mg L⁻¹ foram preparadas a partir de soluções estoques de Cr(NO₃)₃·9H₂O e CrO₃ (NEON) 1000 mg L⁻¹. Utilizando soluções de NaOH (Synth) e HCl (Spectrum) 0,1 mol L⁻¹, o pH das soluções preparadas foram alterados de forma a se obter soluções das duas espécies de Cr com pH variando entre 2 e 9. Para o controle do

pH foi utilizado um pHmetro (Corning modelo pH/ion meter 450). Após o ajuste do pH, o volume de todas as soluções foram completados para 50 mL, resultando em soluções 0,5 mg L⁻¹ Cr(III) ou Cr(VI).

Massas de 1,0 g de *Luffa cylindrica* natural permaneceram em contato com 50 mL de soluções de Cr(III) e de Cr(VI). O contato se deu pelo período de 1 hora em câmara incubadora orbital (MA830, Marconi, Piracicaba-SP, Brasil) sob agitação à velocidade de 250 rpm e temperatura de 25 °C. Todos os testes foram feitos em triplicata e repetidos para *Luffa cylindrica* clareada. A fim de separar o material sorvente das soluções, foram feitas filtrações simples e o filtrado foi analisado por HR-CS FAAS. Para essa determinação, a curva de calibração foi preparada pela diluição apropriada da solução estoque, 1000 mg L⁻¹ Cr (Quimis) no intervalo de concentração de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹. As soluções foram acidificadas de modo a conter 1,0 % (v/v) HNO₃ (J.T. Baker).

4.3.2 Otimização de parâmetros do processo de sorção

Com o objetivo de maximizar a sorção do Cr (III) e minimizar a de Cr (VI), dois planejamentos fatoriais foram conduzidos com o objetivo de encontrar a condição de compromisso entre as variáveis que influenciavam o processo de sorção.

Para esse propósito foram preparadas duas soluções: i) solução 0,5 mg L⁻¹ de Cr (III) a partir de Cr(NO₃)₃·9H₂O (Vetec) e ii) solução 0,5 mg L⁻¹ de Cr(VI) a partir de CrO₃ (NEON). Cada solução foi utilizada individualmente em cada um dos planejamentos fatoriais, os quais foram conduzidos separadamente, mas compostos por experimentos idênticos.

As variáveis consideradas foram: massa de sorvente, tempo de contato, pH e temperatura. As referidas variáveis foram avaliadas em dois níveis, tanto para o Cr(III) quanto para o Cr(VI). Os valores de nível máximo e mínimo escolhidos para a variável pH foram 3 e 5. Para a variável tempo de contato, os valores avaliados foram de 30 e 90 minutos. A temperatura da câmara agitadora foi avaliada em 25 e 40 °C e a variável massa de sorvente foi avaliada em 500 e 750 mg.

Cada planejamento fatorial completo resultou em um conjunto de dezesseis experimentos (2⁴), que foram feitos em triplicatas e de maneira aleatória. Todas as combinações das variáveis que resultaram nos dezesseis experimentos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Planejamento fatorial (2^4).

Experimento	pH	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Massa (mg)
1	3	25	30	500
2	3	25	30	750
3	3	25	90	500
4	3	25	90	750
5	3	40	30	500
6	3	40	30	750
7	3	40	90	500
8	3	40	90	750
9	5	25	30	500
10	5	25	30	750
11	5	25	90	500
12	5	25	90	750
13	5	40	30	500
14	5	40	30	750
15	5	40	90	500
16	5	40	90	750

Fonte: Autora

A variável resposta analisada foi o valor de absorbância de Cr total no sobrenadante, determinado por HR-CS FAAS, após a separação do material sorvente por filtração.

O programa Statgraphics Centurion XVI (Versão 16.2.04 32 bits) foi utilizado para o tratamento estatístico dos dados.

4.3.3 Determinação do ponto de carga zero

Para determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que também pode ser chamado de ponto isoelétrico, 11 soluções de KCl (Mallinckrodt) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas e utilizando soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tiveram as suas concentrações hidrogeniônicas ajustadas para obtenção de pHs na faixa compreendida entre 1 e 11 (68).

À 50 mL dessas soluções foram adicionados 50 mg de *Luffa cylindrica* que ficaram em contato por 24h em câmara incubadora sob agitação à velocidade de 250 rpm e

temperatura de 25°C. As soluções foram então filtradas e tiveram o pH final medido para se construir um gráfico de pH inicial por pH final.

4.3.4 Avaliação da seletividade da *Luffa cylindrica*

Para avaliar seletividade da *Luffa cylindrica* por Cr(III) na presença de outros elementos metálicos, uma solução mista com concentração de 0,5 mg L⁻¹ de Cu (Quemis), Fe (SpecSol), Mn (SpecSol) e Zn (Quemis) foi preparada a partir da diluição de padrões espectroscópicos contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento. Essa solução teve o pH ajustado para 5,0 e porções de 50 mL foram transferidas para frascos de polipropileno permanecendo em contato com 500 mg de *Luffa cylindrica* por 30 minutos em câmara incubadora a 250 rpm e temperatura de 25°C. A biomassa foi separada da solução por filtração simples e a solução foi analisada por HR-CS FAAS empregando as condições operacionais padrão indicada pelo fabricante para cada elemento analisado.

4.3.5 Sorção de Cr(III) na presença de Cr(VI)

Para avaliar o efeito que a presença de íons Cr(VI) poderia exercer na sorção de Cr(III) experimentos envolvendo diferentes concentrações das espécies foram conduzidos sob as condições previamente otimizadas. Para esse propósito, soluções estoque de Cr(III) e (VI) foram misturadas em diferentes proporções conforme descrito na Tabela 4. As concentrações de Cr total nas soluções mistas foram determinadas por HR-CS FAAS para melhor avaliar a exatidão dos processos.

Tabela 4: Preparo das soluções mistas contendo Cr(III) e Cr(VI)

Concentração (mg L ⁻¹)		
Cr(III)	Cr(VI)	Cr _{total}
0	0,50	0,46 ± 0,02
0,50	0	0,51 ± 0,01
0,50	0,50	1,02 ± 0,01
0,50	1,50	2,08 ± 0,04

Fonte: Autora

Em seguida, 50 mL das soluções foram transferidos para frasco de polipropileno contendo 500 mg de *Luffa cylindrica* e permaneceram por 30 minutos em contato em câmara incubadora a 250 rpm e temperatura de 25 °C. O material sorvente foi então separado por filtração simples e a solução foi analisada por HR-CS FAAS.

4.4 Construção da isoterma de sorção (modelo de Langmuir)

Para a construção da isoterma de sorção soluções de Cr(III) de concentrações 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ foram preparadas e tiveram o pH ajustado para 5. Porções de 50 mL foram tomadas e foram colocadas em contato com 500 mg de *Luffa cylindrica* em frascos de polipropileno e permaneceram por 30 minutos em câmara incubadora 250 rpm e temperatura de 25°C. As porções do material sorvente foram separadas por filtração simples e a solução foi analisada por HR-CS FAAS. A isoterma foi obtida relacionando a concentração de Cr(III) (mg L⁻¹) no equilíbrio com a massa de metal sorvida (mg) por g de sorvente. Em seguida a isoterma foi linearizada segundo o modelo de Langmuir, conforme a Equação 1.

4.5 Desenvolvimento do método para determinação de Cr(III) utilizando LIBS

Para a construção da curva analítica foram preparadas soluções de 0, 12, 30, 48, 60 e 120 mg L⁻¹ Cr a partir da diluição apropriada de padrão espectroscópico (Quimis) contendo 1000 mg L⁻¹ de Cr. Dessas soluções, alíquotas de 500 µL foram tomadas e adicionadas a 300 mg de *Luffa cylindrica*, que ficou levemente humedecida e com um aspecto pastoso. Essa mistura (sorvente + padrão) foi homogeneizada com o auxílio de

espátulas descartáveis, e seca em estufa a 35 °C por 12 horas. Após a etapa de secagem, as amostras foram novamente homogeneizadas e pastilhas foram confeccionadas em uma prensa hidráulica (GS15011, Specac, Swedesboro, NJ, USA) aplicando 10 t de pressão. Dessa forma, os padrões de calibração contendo Cr(III) nas concentrações de 0, 20, 50, 80, 100 e 200 mg kg⁻¹ foram obtidos.

A curva analítica foi construída a partir dos valores de intensidade da linha de emissão atômica em 359,35 nm em função da concentração dos padrões de calibração. Em uma avaliação inicial das pastilhas referentes aos padrões de calibração, notou-se baixo sinal analítico proveniente dos padrões com menor concentração. Para contornar essa situação e permitir a quantificação de concentrações menores, um sistema de descarga elétrica desenvolvido no laboratório foi acoplado ao sistema LIBS.

A análise foi conduzida aplicando-se 20 pulsos em um mesmo local na superfície da pastilha. As intensidades dos 20 pulsos foram somadas gerando um único espectro por ponto de amostragem na superfície da pastilha. Esse procedimento foi repetido em 20 locais diferentes e uma média foi gerada a partir dos 20 espectros integrados provenientes da amostragem nos 20 locais diferentes de uma pastilha.

A determinação de Cr(III) sorvido pela *Luffa cylindrica* proveniente da avaliação da sorção (4.3.5) foi conduzida no material sorvente filtrado, após sua secagem em estufa (TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, SP, Brasil) à 35 °C por 24 horas, homogeneização em almofariz e confecção de pastilhas de 300 mg. Os resultados obtidos por LIBS foram comparados com resultados obtidos pela análise da solução de sorção, por HR-CS FAAS.

4.6 Aplicação do método

Amostra de água de torneira foi enriquecida com Cr(III) e Cr(VI) em porções iguais de forma a produzir uma amostra com concentração final de 1,0 mg L⁻¹. A solução da amostra teve seu pH ajustado para 5 empregando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. À porção de 100 mL dessa amostra foi adicionado 500 mg de *Luffa cylindrica*, permanecendo em contato durante 30 min em câmara incubadora sob agitação a 250 rpm e temperatura de 25 °C. Em seguida, a amostra foi filtrada e o sobrenadante foi analisado por HR-CS FAAS. As porções de *Luffa cylindrica* obtidas foram secas em estufa à 35 °C por 24 h e depois foram homogeneizadas com almofariz e pistilo. Posteriormente, a massa de 300 mg foi compactada na forma de pastilha utilizando uma prensa hidráulica e por fim, as pastilhas foram analisadas por LIBS com sistema de

descarga elétrica acoplado. Cabe ressaltar, que a concentração obtida nas pastilhas deve representar a concentração inicial de Cr(III) em 100 mL de amostra.

4.7 Estudo para determinação de Cr(III)

Com o propósito de aplicar a técnica LIBS para determinar também a concentração de Cr(VI), avaliou-se a viabilidade de reduzir Cr(VI) a Cr(III) e conduzir o método através da sorção em *Luffa cylindrica*. Para esse propósito foram avaliados diversos agentes para redução do Cr(VI): ácido ascórbico (85), ácido cítrico catalisado por Mn (86), ácido sulfúrico e etanol (87), soluções de Fe(II) (75) e Fe metálico(88). Nos próximos tópicos estão descritos os procedimentos efetuados de forma mais detalhada.

4.7.1 Redução por ácido ascórbico

A um béquer foram transferidos 50 mL de uma solução 0,5 mg L⁻¹ de Cr(VI) pH 5. À essa solução foram adicionados 100 µL de solução de ácido ascórbico (Mallinckrodt) 750 mg L⁻¹; essa mistura permaneceu em contato por 30 min sob agitação magnética, após o qual foi remanejado para um frasco de polipropileno, no qual 500 mg de *Luffa cylindrica* foram adicionados. O frasco permaneceu sob agitação por 30 minutos a velocidade de 250 rpm e temperatura de 25°C em câmara incubadora. A solução foi separada da *Luffa cylindrica* por filtração simples e o titulado foi analisado por HR-CS FAAS.

4.7.2 Redução por ácido cítrico catalisada por manganês

Para esse experimento, aproximadamente 50 mL de uma solução 0,5 mg L⁻¹ de Cr(VI), pH 5 foi colocada em um frasco de vidro com coloração âmbar. Em seguida foram adicionados 50 µL de solução de ácido cítrico (Mallinckrodt) 370 mg L⁻¹ e 100 µL de solução de MnCl₂ 4H₂O (Vetec) 1 g L⁻¹. Essa mistura permaneceu em contato durante 10 h sob agitação magnética. Essa solução foi então transferida para um frasco de polipropileno e 500 mg de *Luffa cylindrica* foi adicionada. O frasco ficou sob agitação durante 30 minutos com velocidade de 250 rpm e temperatura de 25 °C em câmara incubadora. A solução também foi separada da *Luffa cylindrica* por filtração simples e o sobrenadante.

4.7.3 Redução por H₂SO₄ e etanol

À 50 mL de uma solução 0,5 mg L⁻¹ de Cr (VI) foram adicionados 500 µL de H₂SO₄ 98,08% (Chemicals) e 500 µL de etanol (Emsure). O pH da solução resultante foi então ajustado para 5 e a solução foi transferida para um frasco de polipropileno onde foi adicionado 500 mg de *Luffa cylindrica*. A mistura permaneceu em contato durante 30 minutos em câmara incubadora sob agitação à 250 rpm e temperatura de 25 °C. Posteriormente, a mistura foi filtrada e o sobrenadante foi analisado por HR-CS FAAS.

4.7.4 Redução por solução de Fe(II)

Para essa redução, uma solução de Cr (VI) com concentração de 0,5 mg L⁻¹ teve o seu pH ajustado para 5 e dessa solução, 50 mL foram transferidos para um béquer. Em seguida foi adicionado 450 µL de solução de FeSO₄ 7H₂O (Synth) com concentração 825 mg L⁻¹. A mistura permaneceu em contato durante 30 min sob agitação magnética. A solução foi então transferida para um frasco de polipropileno e 500 mg de *Luffa cylindrica* foi adicionada. A mistura com material sorvente permaneceu em contato durante 30 min em câmara incubadora sob agitação à 250 rpm e temperatura de 25 °C. Em seguida, a mistura também foi filtrada e o sobrenadante foi analisado por HR-CS FAAS.

4.7.5 Redução por Fe metálico

Uma solução de Cr(VI) com concentração de 0,5 mg L⁻¹ teve o seu pH ajustado para 2 e em seguida 100 mg de Fe metálico foram adicionados. A mistura permaneceu em contato durante 30 min sob agitação magnética. A solução foi filtrada, para eliminar o excesso de Fe metálico (Vetec), e o pH foi ajustado para 5; em seguida essa solução foi levada para uma centrifuga onde permaneceu por 3 min a uma velocidade de 1500 rpm. Desse sobrenadante, 50 mL foi movido para um frasco de polipropileno e 500 mg de *Luffa cylindrica* foi adicionada. A mistura se manteve em contato durante 30 minutos em câmara incubadora com agitação à 250 rpm e temperatura de 25 °C. Logo depois, a mistura foi filtrada e o sobrenadante foi analisado por HR-CS FAAS.

5. Resultados e discussão

A descrição dos resultados segue a seguinte ordem: estudos exploratórios desenvolvidos para avaliar a potencialidade do material sorvente para especiação de Cr, definição das condições experimentais de sorção, caracterização do processo de sorção, desenvolvimento, validação e aplicação do método LIBS e avaliação da determinação de Cr hexavalente.

5.1. Estudo da sorção na faixa de pH

Souza Neto (43), em sua dissertação de mestrado, avaliou o desempenho de *Luffa cylindrica* previamente triturada em moinho de facas para especiação de Cr utilizando espectrometria de absorção atômica em chama como técnica analítica. O autor estudou a sorção e pré-concentração em linha, utilizando sistemas de análise por injeção em fluxo. Como o objetivo desse trabalho era o desenvolvimento de um método em batelada para posterior utilização da técnica LIBS, todos os estudos que permeiam um método por sorção foram realizados no escopo dessa proposta. Uma etapa de homogeneização do material sorvente usando moagem criogênica foi proposta com o objetivo de maximizar a homogeneidade do material que seria analisado por LIBS. A heterogeneidade das amostras é fator crítico para essa técnica, uma vez que as quantidades amostradas por análise são da ordem de nano a microgramas.

Em processos de sorção, normalmente o pH exerce um papel fundamental. Assim, estudos para avaliar os efeitos do pH na sorção de Cr(III) e Cr(VI) pela *Luffa cylindrica* natural e clareada foram conduzidos. Os percentuais de sorção obtidos a partir dos estudos exploratórios podem ser observados na Tabela 5.

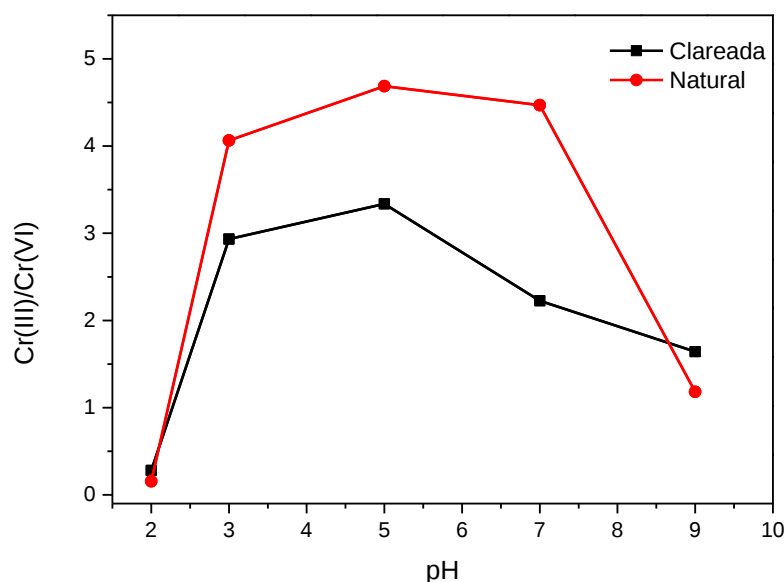
Tabela 5: Concentração média (n=3) de Cr(III) e Cr(VI) (g/100 g) em diferentes pH.

pH	Sorção (%) Natural		Sorção (%) Clareada	
	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)
2	8,0 ± 0,4	51,5 ± 0,4	16,7 ± 2,9	59,7 ± 0,7
3	95,7 ± 0,8	23,5 ± 0,5	98,2 ± 0,3	33,5 ± 0,3
5	86,0 ± 0,4	18,3 ± 1,5	94,4 ± 0,8	28,3 ± 2,4
7	74,6 ± 0,5	16,7 ± 4,7	66,8 ± 2,5	30,0 ± 0,7
9	20,9 ± 2,2	17,7 ± 1,3	51,6 ± 0,7	31,4 ± 1,0

Fonte: Autora

Os resultados mostram que em pH 3 a *Luffa cylindrica* natural proporcionou maior sorção de Cr trivalente (95,6%) e uma redução na sorção do Cr hexavalente comparada aos valores obtidos para pH 2. Entretanto, as menores sorções do Cr hexavalente ocorreram em valores de pH superiores a 5. Para a *Luffa cylindrica* clareada, em pH 5 ocorreu uma boa sorção de Cr(III) (94,4%) e a menor sorção de Cr(VI), contudo a maior sorção de Cr(III) ocorreu em pH 3. Assim, buscando maior compreensão dos resultados, foi calculada as razões das porcentagens de sorção do Cr(III) e Cr(VI) em diferentes pH para os dois tipos de material sorvente e os resultados das razões em função do pH são mostrados na Figura 9.

Figura 9: Razão das concentrações de Cr (III)/Cr (VI) para as amostras de *Luffa cylindrica* natural e clareada em diferentes pH.



Fonte: Autora

Os resultados mostram que a *Luffa cylindrica* natural apresenta capacidade de sorção superior à clareada. Adicionalmente, observa-se que as maiores razões Cr (III)/Cr (VI) ocorreram nos pH 3, 5 e 7, indicando que essa faixa de pH é apropriada para maximizar os processos de sorção.

5.2 Otimização de parâmetros do processo de sorção

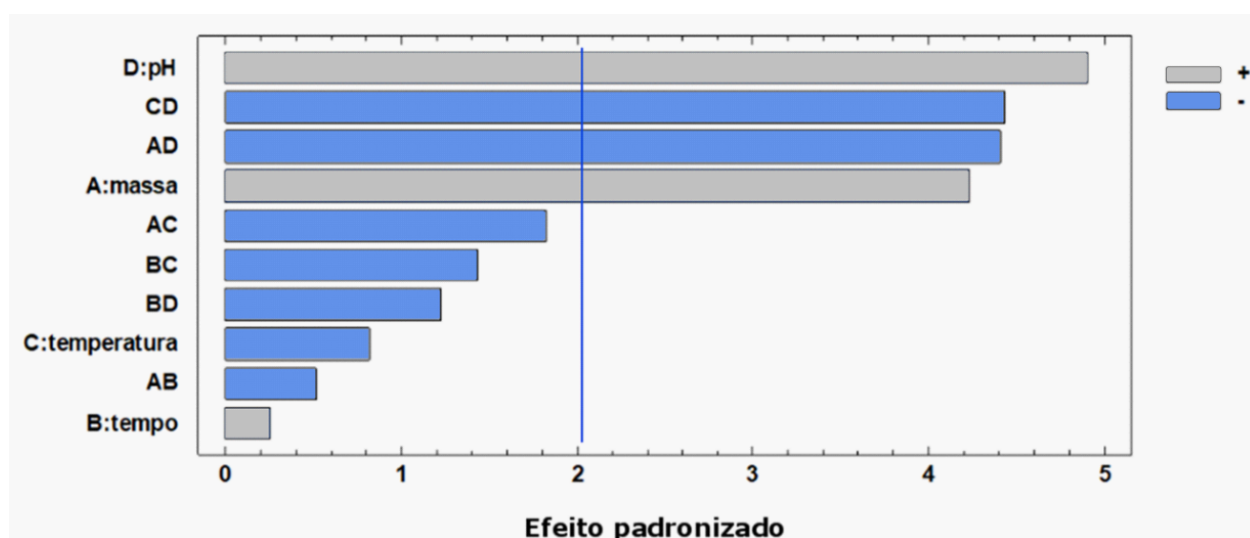
Apesar do pH ser um parâmetro crucial para os processos de sorção, outros fatores também podem exercer influência significativa no processo. Assim, com base na literatura (69, 70, 71), além do pH foram elencadas para otimização as variáveis: massa do material sorvente, temperatura e tempo de contato entre o sorvente e a solução contendo o sorbato.

Para esse processo de otimização decidiu-se trabalhar com um planejamento fatorial, pois essa estratégia permite extrair do sistema estudado o máximo de informação útil, diminui o número de experimentos e permite a maior compreensão da interação entre as variáveis durante todo o processo, o que não é possível obter quando se avalia uma única variável por vez (72 ,73)

Para as variáveis a serem otimizadas foram fixados dois níveis. Os níveis 3 e 5 foram selecionados para a variável pH com base no estudo anteriormente descrito (item 5.1). A massa de sorvente foi estudada em 500 e 750 mg, a temperatura em 25 e 40 °C e o tempo de contato em 30 e 90 minutos. Para cada experimento, envolvendo diferentes combinações dos fatores nos dois níveis, foram monitorados sinais absorvância de Cr remanescente em solução após o processo de sorção.

A busca por condições ótimas nos experimentos de sorção utilizando solução de Cr trivalente almejavam a minimização de valores de absorvância de Cr total em solução, considerando que essa espécie deveria ser maximamente sorvida pela *Luffa cylindrica*. A análise estatística dos resultados desses experimentos pode ser visualizada no gráfico de Pareto da Figura 10, em que a linha azul limita a significância dos fatores ao nível de confiança de 95%. Assim, as barras dos fatores que ultrapassam a linha indicam que esses fatores são estatisticamente significativos ao nível de confiança estabelecido. A cor cinza da barra indica que o aumento do nível da variável (do menor para o maior) leva à uma maior sorção de Cr trivalente, enquanto a de coloração azul indica o oposto, ou seja, o nível da variável deve ser diminuído para maior efetividade de sorção.

Figura 10: Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis estudadas sobre a maximização da sorção de Cr(III).



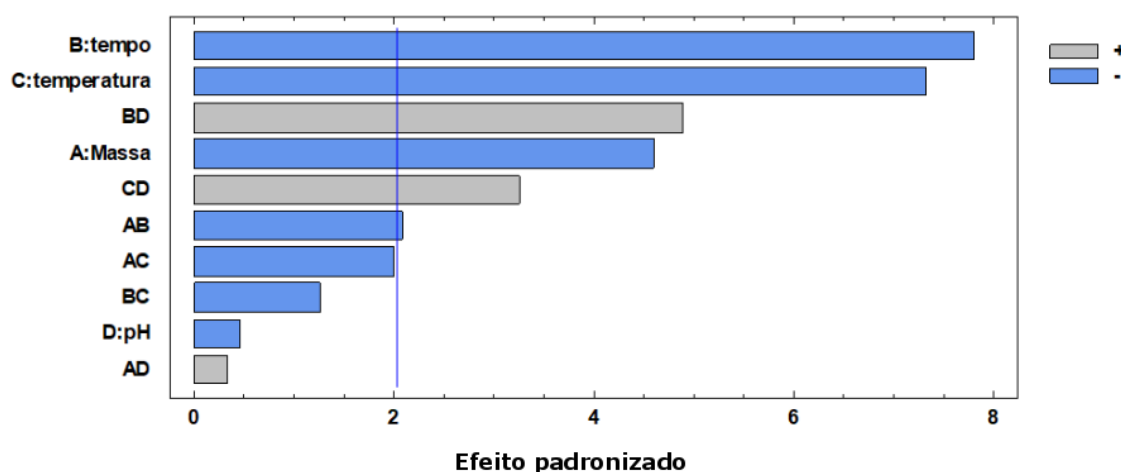
Fonte: Autora

Esses resultados evidenciam que as variáveis pH e massa de sorvente são os fatores independentes os quais influenciam significativamente o processo de sorção do Cr(III) e para se obter máxima sorção dessa espécie, a partir de uma solução contendo

apenas Cr(III), deve-se utilizar 750 mg do material sorvente e ajustar o pH da solução para 5. Os resultados mostram também expressivas interações entre as variáveis temperatura e pH e as variáveis massa e pH. A interação significativa entre pH e temperatura pode ser justificada pela sinergia natural que existe entre essas variáveis, ou seja, o pH é dependente da temperatura de acordo com a equação de Nernst. Uma vez que a variável temperatura sozinha não apresentou influência significativa, esta pode ser fixada em seu nível mínimo (25 °C), pois com a temperatura fixa deve-se minimizar a influência da interação entre o pH e a temperatura. Como o tempo de agitação e a temperatura não apresentaram influência significativa sobre a sorção, o tempo foi fixado em seu nível mínimo (30 min), de forma a aumentar a velocidade do processo.

A otimização das condições experimentais utilizando Cr hexavalente tinha por objetivo a não-sorção, ou seja, maximizar os valores de absorbância de Cr na solução de sorção, considerando que Cr hexavalente não deve ser sorvido pela *Luffa cylindrica*. A análise estatística dos resultados desses experimentos pode ser visualizada no gráfico de Pareto da Figura 11. Os resultados desse planejamento apontam massa, tempo e temperatura como fatores independentes que influenciam para que absorbância seja máxima.

Figura 11: Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis estudadas sobre a minimização da sorção de Cr(VI).



Fonte: Autora

Com o objetivo de fixar a melhor condição experimental para a máxima sorção de Cr(III) e mínima de Cr(VI) os resultados dos dois planejamentos experimentais foram analisados conjuntamente. Nessa análise, observou-se que para as variáveis temperatura e tempo, a melhor combinação para condição de sorção desejada foi 25 °C e 30 minutos (ambas variáveis em seus níveis mínimos). Para os testes com o Cr (VI) a

variável pH não exerceu influência significativa, e para o Cr(III) há influência significativa do pH, então o pH de trabalho foi fixado em 5, pois favorece a condição do planejamento feito para o Cr(III). Considerando a variável massa, os valores que propiciam condições ótimas para o Cr(III) e Cr(VI) foram opostos, pois os resultados do planejamento experimental para maximização de sorção do Cr(III) indicam a importância em aumentar a massa do material sorvente, enquanto os resultados do planejamento para minimização da sorção do Cr(VI) indicam a importância em reduzir a massa do material sorvente. Contudo para o Cr(III), além da influência individual ocorrem interações significativas entre massa e pH, dessa forma, optou-se por observar qual é o aumento de sorção de Cr(III) quando se aumenta a massa de 500 para 750 mg. Nessa perspectiva notou-se que a sorção de Cr(III) passa de 96 para 98%, quando se aumenta a massa de *Luffa cylindrica* de 500 para 750 mg. Como o aumento de 2% não é tão significativo comparado a diluição que ocorre quando se adiciona a massa maior de sorvente, optou-se por trabalhar com a massa de sorvente fixa em 500 mg.

5.3 Sorção de Cr(III) na presença de Cr(VI)

A partir das condições otimizadas pelo planejamento experimental, um estudo foi conduzido para avaliar a sorção de Cr(III) na presença da espécie de Cr(VI). Para esse propósito misturas bem definidas das duas espécies foram avaliadas. A porcentagem de Cr sorvida foi calculada com base na fração não sorvida, determinada por HR-CS FAAS e os resultados podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Sorção média de Cr trivalente em presença de Cr hexavalente.

Experimento	Cr (III):Cr (VI) (mg L ⁻¹)	Cr (inicial) (mg L ⁻¹)	Cr (final) (mg L ⁻¹)	% Cr Sorvido
1	0,0:0,5	0,46 ± 0,02	0,401 ± 0,02	13
2	0,5:0,0	0,51 ± 0,01	< LQ	100
3	0,5:0,5	1,12 ± 0,01	0,433 ± 0,01	62
4	0,5:1,5	2,08 ± 0,04	1,412 ± 0,03	32

Fonte: Autora

Nos dois primeiros experimentos, estão presentes apenas uma das espécies de Cr. Por meio desses experimentos é possível conhecer suas porcentagens de sorção individuais e utilizar como referência para comparar com as sorções nas misturas.

No terceiro experimento, uma mistura contendo quantidades equivalentes das duas espécies foi utilizada e sob essa condição foi observada 62% de sorção. Considerando os resultados dos dois primeiros experimentos, pode-se concluir que foi sorvido praticamente todo Cr(III), que representa 50% do total em solução e mais 12% do total de Cr(VI).

No quarto experimento, no qual a proporção de Cr(VI) é três vezes maior que a de Cr(III), a sorção foi de 32%. Esse valor sugere que mesmo em excesso a espécie de Cr(VI) continua com sorção de aproximadamente 13%, enquanto o Cr(III) é sorvido quase integralmente.

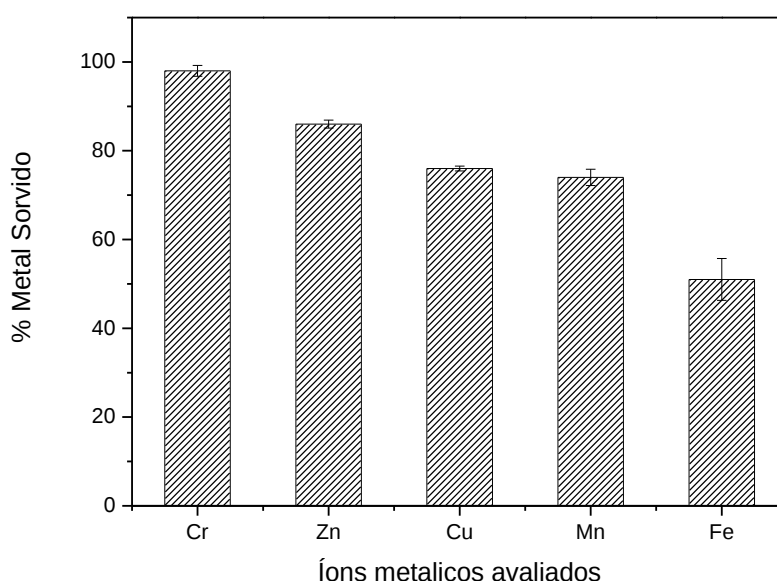
Esses resultados indicam que aproximadamente 10% de Cr(VI) não é discriminado de Cr(III) por meio do processo otimizado. Outros trabalhos que propõem a especiação de Cr utilizando sorventes naturais de baixo custo, também citam uma sorção de aproximadamente 10% de Cr hexavalente (74).

5.4 Teste da seletividade

Com a intenção de utilizar a *Luffa cylindrica* como sorvente seletivo para Cr trivalente em diferentes amostras, a influência que outros cátions poderiam exercer no processo de sorção foi avaliado.

Trabalhos na literatura avaliaram metais potencialmente interferentes considerando apenas a diminuição ou aumento do sinal analítico do metal de interesse (45,75). Nesse trabalho, porém, como o objetivo era a análise direta do sorvente por LIBS, optou-se por determinar a concentração de Cr e a concentração final de outros íons metálicos. Para este estudo, foram escolhidos alguns cátions dos metais Fe, Cu, Mn e Zn, os quais podem estar presentes em diferentes tipos de amostras como suplementos, bebidas isotônicas entre outras. Na Figura 12 estão descritos os resultados obtidos para essa proposta de avaliação. As barras verticais indicam as percentagens médias sorvidas, a partir da mistura contendo iguais concentrações de cada elemento avaliado.

Figura 12: Porcentagem média ($n=3$) de metal sorvido pela *Luffa cylindrica* no teste da seletividade.



Fonte: Autora

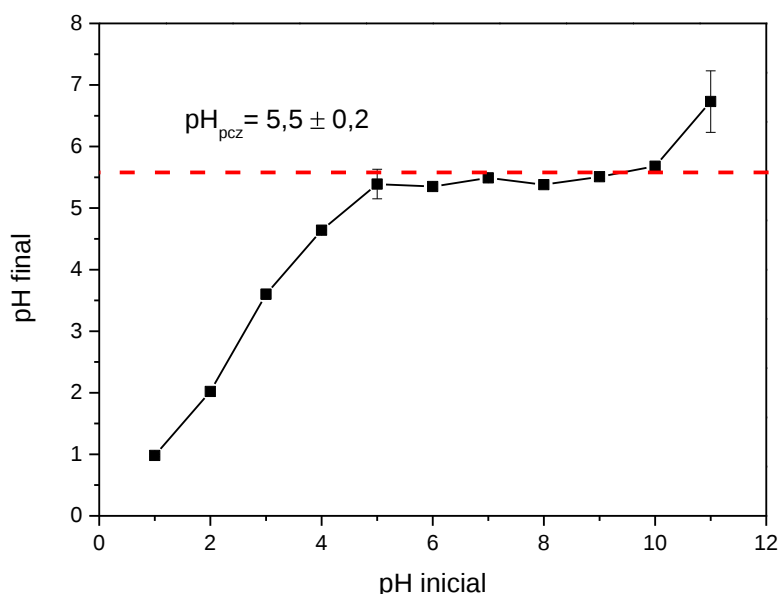
Os resultados mostram que a sorção do Cr trivalente não é influenciada na presença dos metais avaliados, alcançando sorção média de 98%. A *Luffa cylindrica* mostrou afinidade por todos os outros metais presentes na solução com percentuais de sorção superiores a 50%. Com base nesses resultados pode-se definir que para as condições estabelecidas nesse estudo (massa, tempo, pH e temperatura), uma possível ordem de afinidade para os sítios ativos da *Luffa cylindrica* seja: $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} \geq \text{Mn} > \text{Fe}$.

5.5 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Determinar o ponto de carga zero (PCZ) de um material sorvente é muito importante, pois esse parâmetro consegue apontar em qual valor de pH a superfície de um sólido estará eletricamente neutra, ou seja, está em equilíbrio de cargas (76). Os processos de sorção estão intimamente relacionados com as cargas superficiais do material sorvente, o que pode interferir na afinidade entre o sorvente e o sorvato (77). Na região abaixo do PCZ, o sorvente apresenta características positivas, o qual favorece a sorção de ânions. Já na região acima do PCZ, o material apresenta superfície carregada negativamente, favorecendo a sorção de cátions [27]. No gráfico da Figura 13 tem-se a

representação da relação entre o pH inicial e pH final de soluções de KCl que ficaram em contato com a *Luffa cylindrica*.

Figura 3: Ponto de carga zero da *Luffa cylindrica*.



Fonte: Autora

Os resultados indicam que próximo a pH final de 5 há uma região de pH constante. A partir da média dos valores de pH dessa região foi encontrado um valor de PCZ igual a $5,5 \pm 0,2$. O resultado obtido é muito próximo aos valores descrito por Souza Neto (45), que foi de aproximadamente 6. Essa pequena diferença pode estar relacionada com a região e sazonalidade em que foram cultivadas as amostras de *Luffa cylindrica* utilizadas.

O resultado de PCZ sugere que em valores de pH menores que 5,5 os sítios do material sorvente encontram-se positivamente carregados, aptos a sorver espécies negativamente carregadas. Contudo, as espécies de Cr trivalente que ocorrem a valores de pH menores que 5,5 são espécies positivamente carregadas como Cr^{3+} , CrOH^{2+} e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (Figura 1). Particularmente no valor de pH otimizado para sorção de Cr trivalente (pH = 5), a espécie predominante é CrOH^{2+} .

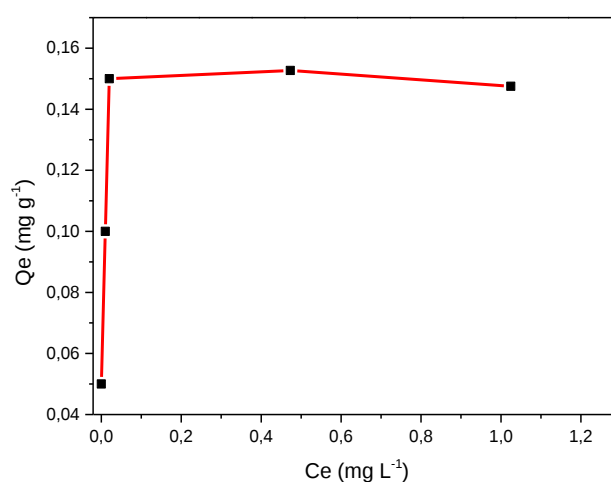
A explicação da sorção praticamente total de Cr(III) pela *Luffa cylindrica*, observada nos experimentos relativos aos estudos exploratórios, pode estar relacionada a ocorrência de menos competições entre H^+ e OH^- por sítios ativos, por se tratar de uma região próxima à região tamponante (45). Também pode-se associar os resultados obtidos a mudança de estado iônico que os grupos funcionais que materiais

lignocelulósicos sofrem em pH entre 2 e 5. Nessa faixa de pH, especialmente as carboxilas, formam grupos carregados negativamente, atraindo as espécies positivas Cr^{3+} , CrOH^{2+} e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (42).

5.6 Construção da isoterma de sorção (modelo de Langmuir)

Com o objetivo de melhor caracterizar o processo de sorção uma isoterma foi construída. A isoterma de Langmuir foi escolhida para esse trabalho, pois dentre os vários modelos que descrevem isotermas, este é o mais se adequa a amostras de água (41). No gráfico da Figura 14 é mostrada a isoterma obtida pela sorção de Cr trivalente pela *Luffa cylindrica*. No eixo das abscissas é lançado a concentração no equilíbrio em mg L^{-1} , que correspondeu a concentração de Cr trivalente na solução após ter permanecido em contato com a *Luffa cylindrica* (no equilíbrio). No eixo das ordenadas foi lançada a massa de Cr em mg sorvido por massa de sorvente (g).

Figura 14: Isotherma de sorção de Cr trivalente em *Luffa cylindrica*.



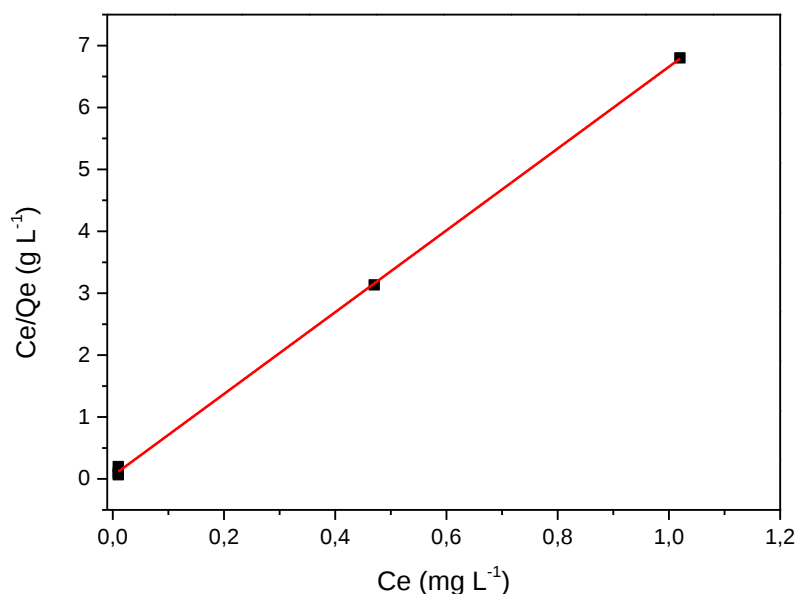
Fonte: Autora

Comparando o gráfico da Figura 14 com os modelos que são propostos para processos de sorção é possível estabelecer que o processo obtido para sorção de Cr(III) por *Luffa cylindrica* é extremamente favorável e a isoterma segue a classificação do tipo I (Figura 2, 3) que sugere que a superfície do sorvente possui alta afinidade pelo soluto sorvido e que a sorção ocorre em camadas (48).

Na Figura 15 é apresentada a isoterma linearizada de acordo com a equação 1. Uma boa linearidade foi obtida, sendo o coeficiente de determinação da reta (R^2) igual a 0,99. A partir do inverso do coeficiente angular da reta é possível determinar que a

máxima capacidade de sorção (41) da *Luffa cylindrica* é de 0,12 mg de Cr(III) por grama de material.

Figura 15: Linearização da isoterma de sorção de Cr em *Luffa cylindrica*.



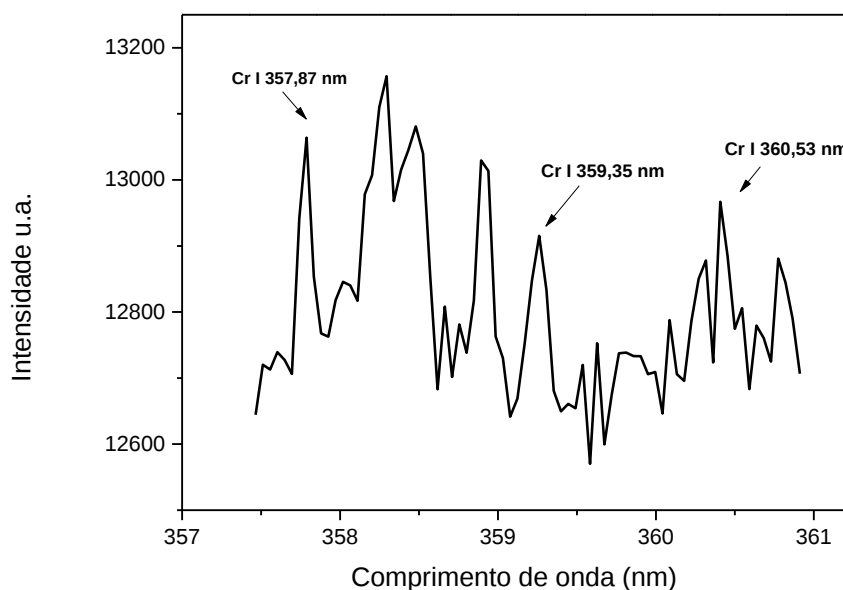
Fonte: Autora

5.7 Desenvolvimento do método para determinação de Cr(III) utilizando LIBS

Após estabelecer e caracterizar as condições de sorção de Cr(III) pela *Luffa cylindrica*, a próxima etapa foi o desenvolvimento de um método para determinar essa espécie utilizando a técnica LIBS. Um estudo preliminar foi conduzido na região espectral de 355 até 361 nm para identificar as principais linhas de emissão do Cr e escolher qual seria mais adequada para o desenvolvimento do método.

As linhas foram identificadas com o auxílio da base de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) (78). As três linhas, correspondente ao tripleto de Cr atômico localizado em 357,88 nm, 359,30 nm, 360,49 nm foram observadas (Figura 16).

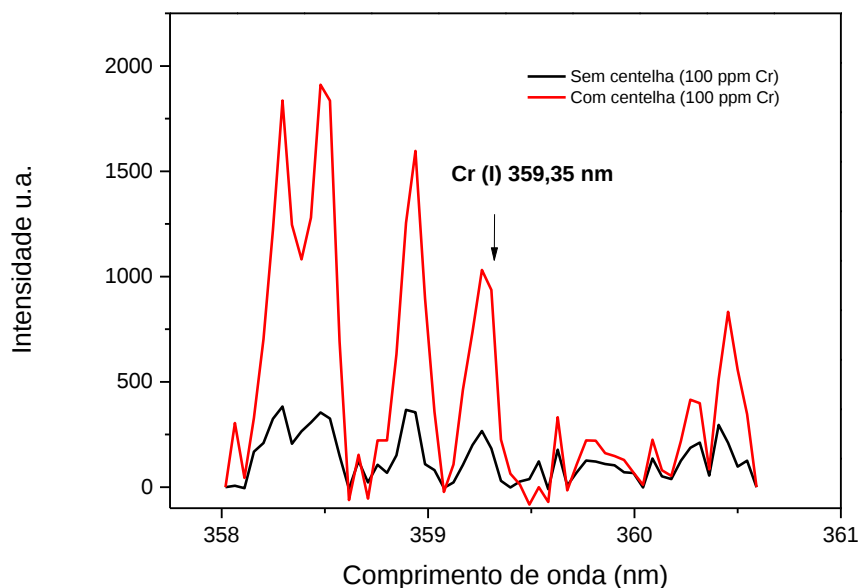
Figura 16: Espectro LIBS de uma amostra de *Luffa cylindrica* contendo Cr na concentração de 100 mg kg^{-1} .



Fonte: Autora

Observa-se que apesar das linhas de emissão serem razoavelmente bem resolvidas, suas intensidades são baixas (200 a 400 unidades). Como a concentração de Cr na pastilha é de 100 mg kg^{-1} , esses baixos sinais de intensidade poderiam inviabilizar a análise de amostras contendo menores concentrações. Cabe ressaltar que essa deficiência na detectabilidade deve-se também às características do sistema LIBS utilizado, que consiste em um sistema mais simples em termos de energia do laser disponível e detecção. Assim, na tentativa de contornar esse problema e poder utilizar o sistema LIBS disponível, decidiu-se acoplar um sistema gerador de centelha elétrica ao sistema LIBS. O sistema de centelha disponível foi desenvolvido por Vieira e colaboradores (67). Na Figura 17 são mostrados espectros obtidos pela análise de uma pastilha contendo 100 mg kg^{-1} de Cr por LIBS antes e após o acoplamento da centelha elétrica.

Figura 17: Espectros de *Luffa cylindrica* contendo Cr na concentração de 100 mg Kg⁻¹ adquiridos sem e com centelha elétrica.

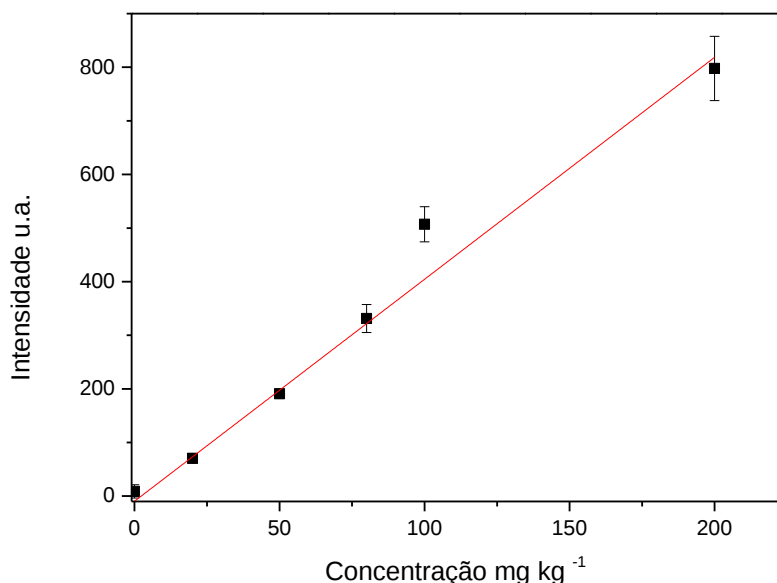


Fonte: Autora

Os resultados reforçam os observados por Vieira e colaboradores, (67) que o uso da centelha aumenta, de forma geral, a detectabilidade em LIBS. Além disso, os resultados também indicam que a linha de emissão em 359,35 nm parece bastante adequada para ser utilizada nessa proposta. Quando a centelha não era empregada, a intensidade máxima observada para essa linha foi de 264,6. Já quando a centelha foi utilizada, a intensidade passou para 1013,8, proporcionando um aumento de quatro vezes na intensidade do sinal. Dessa forma, optou-se por utilizar a centelha elétrica associada ao sistema LIBS para continuidade dos estudos.

A calibração externa com compatibilização de matriz foi a primeira estratégia adotada para o desenvolvimento do método. A linha de emissão atômica de Cr em 359,35 nm foi utilizada por ser uma linha intensa que apresentou melhores correlações com as concentrações de Cr nos padrões. A curva analítica que relaciona a intensidade do sinal (obtida pela somatória de pulsos) com a concentração é mostrada na Figura 18.

Figura 18: Curva analítica com compatibilização de matriz para determinação de Cr.



Fonte: Autora

Uma forte correlação linear entre a concentração e a intensidade para a linha Cr atômica em 359,35 nm foi observada, com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,98. A faixa linear de trabalho foi de 0 a 200 mg kg⁻¹, a sensibilidade de 4,04 kg mg⁻¹ e os limites de detecção e quantificação calculados de acordo com a IUPAC (3 x desvio padrão do branco/coeficiente angular da curva analítica e 3 x LOD) [79] foi de 9,2 mg kg⁻¹ e de foi 27,62 mg kg⁻¹, respectivamente.

Devido à grande faixa linear de trabalho apresentada pelo método proposto, acredita-se que o este será capaz de abranger diferentes faixas de concentrações de Cr trivalente que ocorrem em diversas amostras. Adicionalmente ressalta-se que a *Luffa cylindrica* apresentou um fator de enriquecimento de 67 vezes, o que permite pré-concentrar Cr(III) e contribuindo para detectabilidade por LIBS, podendo dispensar o uso da centelha elétrica em sistemas LIBS mais sensíveis.

Para determinar a concentração de Cr trivalente nas pastilhas obtidas por misturas das espécies em diferentes proporções (seção 4.3.5) foram utilizados como valores de referência as concentrações determinadas por HR-CS FAAS (Tabela 6). A partir dos valores de referência foram calculadas as concentrações esperadas nas determinações utilizando o método LIBS proposto. Na Tabela 8 são apresentadas as porcentagens de recuperação de Cr obtidas pela análise por LIBS.

Tabela 7: Comparação entre as concentrações (n=3) determinadas por HR-CS F AAS e por LIBS

Amostra	Cr mg kg ⁻¹ ± desvio padrão		Recuperação (%)
	HR-CS FAAS	LIBS	
1	6	<LQ	-
2	51	56,6 ± 8,1	111
3	69	79,4 ± 5,5	115
4	67	66,3 ± 11,6	98

Fonte: Autora

De acordo com a Tabela 8, com exceção da amostra 1, que apresentou concentração abaixo do limite de detecção, todas as outras amostras puderam ter a concentração de Cr determinada por LIBS, com porcentagens de recuperação satisfatórias.

5.8 Aplicação do método

Para avaliar o desempenho do método proposto uma amostra contendo as espécies trivalente e hexavalente de Cr foi simulada utilizando como matriz, água de torneira. As análises feitas por HR-CS FAAS na solução da amostra, após o contato com a *Luffa Cyllindrica* indicaram uma redução de 49% na concentração total de Cr adicionado. Como a concentração total adicionada correspondia a 50% de Cr(III) e 50% de Cr(VI), e os experimentos anteriores indicaram sorção seletiva da espécie trivalente, atribuiu-se que a diminuição da concentração pela metade a sorção de espécie trivalente.

As pastilhas confeccionadas com a *Luffa Cyllindrica* remanescente foram analisadas por LIBS acoplado a centelha elétrica e foram tomados como valores de referência os valores obtidos por HR-CS FAAS. Ao se interpolar os valores de intensidade na curva analítica foi obtido valores de recuperação médio de 105,3% ± 6,6, que foi considerado bastante satisfatório.

5.9. Estudos para a determinação de Cr(VI)

Após ter desenvolvido o método LIBS para determinação da espécie trivalente, pensou-se em fazer também a determinação da espécie hexavalente. Para esse propósito seria necessário reduzir Cr(VI) e em seguida conduzir o método proposto. Com esse objetivo diversos agentes redutores com diferentes características foram testados. Embora o Fe seja muito utilizado para essa reação de redução, os redutores ou misturas redutoras inicialmente avaliadas (ácido ascórbico, ácido cítrico + Mn e etanol + ácido sulfúrico) foram selecionados com o objetivo de não introduzir ferro ao meio reacional, uma vez que íons ferro são sorvidos pela *Luffa cylindrica*, conforme observado nos estudos de seletividade, e esse elemento causaria interferência espectral na linha de emissão de Cr monitorada por LIBS. Contudo, após o processo de redução, conduzido com os redutores citados, não foi observada sorção de Cr (III) pela *Luffa cylindrica*. Então, prevendo utilizar uma estratégia futura para eliminar interferência espectral do Fe na análise por LIBS, decidiu-se avaliar os processos de redução empregando tanto o íon ferroso como ferro metálico. Os resultados dessa avaliação também evidenciaram a não sorção de Cr trivalente resultante do processo de redução.

Todas as estratégias avaliadas para redução de Cr(VI) são vastamente reportadas na literatura com resultados bastante favoráveis, por isso os resultados obtidos sugerem que o problema está relacionado ao processo de sorção e não ao de redução. De acordo com as discussões dos resultados do PCZ, para que a sorção das espécies positivas de Cr trivalente (CrOH^{2+}) ocorresse sob as condições otimizadas, deveria ocorrer uma mudança de estado iônico dos grupos funcionais.

Talvez a forma como o experimento para determinação de Cr(VI) foi conduzido, ao introduzir novas espécies durante a redução, tenha provocado no meio, uma competição pelos grupos funcionais carregados negativamente, o que atrapalharia a sorção do Cr(III). Contudo, estudos mais aprofundados seriam necessários para confirmar essa hipótese. De qualquer forma, a investigação dessa hipótese deve ser considerada para os diferentes tipos de amostras para as quais se pretende aplicar o método desenvolvido, sob pena da *Luffa cylindrica* não sorver o Cr(III) quando este é proveniente da redução do Cr(VI).

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 INTERNATIONAL 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-columm and grafite 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 modiefied 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. NATIVIDAD, 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 ENVIROMENTAL 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 bio sorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bio sorvente. **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 treatment 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. KOBAYASHI, 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. Whashington, 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. Whashington, 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.