UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ALEXANDRINA APARECIDA COSTA CARVALHO

Estudo de parâmetros na medição de Cr em amostras ambientais por LIBS

Versão corrigida da Dissertação coforme resolução CoPGr 6018

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

20/01/2016

ALEXANDRINA APARECIDA COSTA CARVALHO

Estudo de parâmetros na medição de Cr em amostras ambientais por LIBS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química)

Orientadora:

Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura

São Paulo

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Carvalho, Alexandrina Aparecida Costa
C331e Estudo de parâmetros na medição de Cr em amostras ambientais por LIBS / Alexandrina Aparecida Costa Carvalho. -- São Paulo, 2016.
64p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Nomura, Cassiana Seimi

1. Espectrometria: Plasma 2. Cromo 3. Cerâmica 4. Adsorção I. T. II. Nomura, Cassiana Seimi, orientador.

CDD 543.0858

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Estudo de parâmetros na medição de Cr em amostras ambientais por LIBS"

ALEXANDRINA APARECIDA COSTA CARVALHO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestra em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

_____

Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura

(Orientadora e Presidente)

_____

Prof. Dr. Dário Santos Junior

UNIFESP – Diadema

_____

Profa. Dra. Danielle Polidorio Intima

SABESP

SÃO PAULO

29 de fevereiro de 2016

Aos meus amados pais, Cida e João, minhas irmãs, Ana e Aline, meu irmão, João Gabriel, e meu noivo Victor pelo amor, carinho, otimismo e apoio incansável.

Dedico

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura pela excelente orientação, amizade, paciência e confiança.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades que surgiram em minha vida, pela proteção e por me dar a sabedoria necessária para superar os desafios e tornar possível mais essa conquista.

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura pela amizade, paciência e sobretudo pela confiança. Sua excelente orientação e inspiração foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho e contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade oferecida.

Aos meus pais, Cida e João, pelo exemplo de vida, pelo apoio incansável e sobretudo pelo amor, paciência, otimismo e inspiração.

Às minhas irmãs, Ana e Aline, e ao meu irmão, João Gabriel, por sempre me desejarem o melhor.

Ao meu amado noivo Victor por estar sempre presente, me apoiando, incentivando e torcendo por mim, pelo amor, carinho, cumplicidade e paciência.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pela atenção, ensinamentos e amizade.

À Profa. Dra. Juliana Naozuka pela amizade, ensinamentos e pela confiança ao me permitir participar do desenvolvimento de seus trabalhos.

Aos professores Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz, Dr. Fábio Rodrigues e Dra. Silvia Helena Pires Serrano, pelas contribuições dadas ao comporem a banca de qualificação desse trabalho.

À Dra. Danielle Polidorio Intima, da SABESP, pelo incentivo e colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores da Universidade Estadual de Campinas pela contribuição na minha formação.

Aos amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Análises e Pesquisas em Espectrometria (GAPE): Daniel, Flávio, Lelaine, Luiza, Alexandre, Gislayne, Gabriel, Diego, Angerson, Vivian e Leandro, pela amizade, convívio, pelas experiências

compartilhadas e sobretudo por tornarem mais fácil e prazerosa a conclusão desse desafio.

Aos amigos e familiares de Conceição dos Ouros, que mesmo com a distância continuam me apoiando, pelos momentos de descontração e alegria.

Aos amigos da UNICAMP, principalmente às queridas, Camila, Gabi, Luana, Jaque, Carol, Bia e Rafa, pela amizade, por continuarem presentes e pelos bons momentos vividos em Campinas.

À Luciane Sereda, pela contribuição na minha formação pessoal e profissional e cujo conselho de fazer um mestrado não foi por mim esquecido.

Ao senhor Jinei, pela amizade, por tudo que me ensinou nos dois anos em que trabalhamos juntos e pelo incentivo.

Aos funcionários do Instituto de Química, principalmente aos da Secretaria de Pós-Graduação.

À técnica Luciana, pela amizade e disponibilidade em me ajudar sempre que foi preciso.

Ao CNPq pela bolsa concedida. À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

À todas às pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização desse trabalho e no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Muito obrigada!

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada.

Caminhando e semeando, no fim terás o que colher.”

Cora Coralina

RESUMO

CARVALHO, A. C. C. **Estudo de parâmetros na medição de Cr em amostras ambientais por LIBS.** 2016. 64 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nos últimos anos, a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma induzido por Laser (LIBS) vem despertando grande interesse e pesquisas voltadas às aplicações analíticas dessa técnica tem aumentado significativamente. No entanto, sua aplicação na análise de amostras líquidas não é trivial, podendo haver comprometimento na sensibilidade e na precisão do método. Além disso, a análise quantitativa é considerada o "calcanhar de Aquiles" da técnica, especialmente devido à falta de materiais de referência certificados e à forte interferência de matriz.

Nesse contexto, com a intenção de viabilizar a análise de matrizes líquidas por LIBS, esse trabalho propõe o uso de cerâmica como fase sólida para extração, pré-concentração e especiação de Cr em amostras de água. Foi realizado também um estudo de otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS para o desenvolvimento de um método de medição de Cr na fase sólida, empregando cerâmica enriquecida com concentrações crescentes desse analito como material calibrante sintético.

Os resultados obtidos mostraram que a cerâmica adsorve seletivamente a espécie Cr(III) em pH 7, sendo este um processo rápido, de baixo custo, cuja eficiência é pouco afetada pela presença de outros eletrólitos. Os estudos relacionados à otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS indicaram que um diâmetro de focalização de 65 µm, um tempo de atraso de 0,75 µs, a energia por pulso de 20 mJ, uma taxa de repetição de 10 Hz e um número de pulsos igual a 403 podem ser recomendados para a quantificação de Cr no material cerâmico. Nessas condições, obteve-se uma curva de calibração analítica que possibilitou a medição Cr adsorvido em cerâmica.

Uma amostra de água de torneira foi então enriquecida com 0,9 mg L^{-1} de Cr(III) e 0,9 mg L^{-1} de Cr(VI) para que um teste de recuperação fosse realizado com a finalidade de se verificar a aplicabilidade do método proposto, foi possível constatar a adsorção seletiva da espécie Cr(III), com recuperação de 105$\pm$2%. A quantificação da espécie Cr(VI) por LIBS também é possível após a redução dessa espécie a Cr(III) utilizando Fe(II) como agente redutor.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) estimados para o método foram respectivamente 21 mg kg^{-1} e 70 mg kg^{-1}, equivalentes a 0,1 mg L^{-1} e 0,35 mg L^{-1}, considerando-se o coeficiente de pré-concentração igual a 200 (m/m).

Palavras-chave: espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, LIBS, crômio, cerâmica, adsorção

ABSTRACT

CARVALHO, A. C. C. **Study of parameters in the measurement of Cr in environmental samples by LIBS.** 2016. 64p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In recent years, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has deserved attention of scientific community and researches using this technique have increased significantly. However, its application in the analysis of liquid samples is not trivial, because the sensitivity and accuracy of the method can be affected. In addition the quantitative analysis is considered the "Achilles' heel" of the technique, especially due to the lack of certified reference materials and to the strong interference matrix.

To enable the analysis of liquid matrices by LIBS, this work proposes the use of ceramic as solid phase in the extraction, preconcentration and speciation of Cr in water samples. LIBS instrumental parameters were also optimized to allow the measurement of Cr in this solid phase, for the development of a method for measuring the analyte in the solid phase, which was also used as synthetic calibrating material by the addition of increasing concentrations of the analyte.

Results showed the ceramic selectively adsorbs Cr(III) species at pH 7, which is a low cost and rapid process, whose efficiency is not significantly affected by the presence of other electrolytes. Studies related to the optimization of LIBS instrumental parameters indicated that spot size of 65 µm, delay time of 0,75 µs , energy per pulse of 20 mJ, repetition rate of 10 Hz and a number of pulses equal to 403 can be recommended for the quantification of Cr the ceramic material. Under these conditions, it was obtained an analytical calibration curve which allowed a Cr measurement in ceramics.

A tap water sample was enriched with 0.9 mg L^{-1} of Cr(III) and 0.9 mg L^{-1} of Cr (VI) and a recovery test was done in order to verify the applicability of the proposed method. It was observed the selective adsorption of the Cr(III) species, with recovery of 105 ± 2 %. The quantification of Cr(VI) species by LIBS was also possible, after reduction of this species to Cr(III) using Fe(II) as reducing agent.

The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) obtained by the proposed method were respectively, 21 mg kg^{-1} and 70 mg kg^{-1}, equivalent to 0.1 mg L^{-1} and 0.35 mg L^{-1}, considering the preconcentration coefficient of 200 (on a w/w basis).

Keywords: Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS, chromium, ceramic, adsorption

GLOSSÁRIO

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada, *Charge-Coupled Device*

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRM: Material de Referência Certificado, *Certified Reference Material*

F AAS: Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS: Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado*, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

$K_{m/m}$: Coeficiente de pré-concentração

LIBS: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser, *Laser-Induced Breakdown Spectrometry*

LOD: Limite de Detecção, *Limit of Detection*

LOQ: Limite de Quantificação, *Limit of Quantification*

SBR: Razão entre a área integrada do sinal de emissão do analito e do sinal de fundo, *Signal-to-Background Ratio*

SS-GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite e Análise Direta de Sólidos, *Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

UV-Vis: Espectroscopia no Ultravioleta-Visível, *Ultraviolet–Visible Spectroscopy*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de publicações com (a)Títulos e (b)Tópicos por ano, segundo uma busca por "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" realizada na Web of Science (25 de novembro de 2015). 18

Figura 2 – Esquema de um espectrômetro LIBS (Fonte: www.appliedphotonics.co.uk, adaptada por Santos Junior (Santos Junior *et al.*, 2006)). 19

Figura 3 – Fluxograma de uma estação de tratamento de água. (Fonte: Sabesp) 23

Figura 4 – Esquema geral do procedimento empregado no estudo de aplicabilidade da cerâmica como material adsorvente. 28

Figura 5 – Exemplo do tratamento de dados no software Aurora (Applied Spectra, CA, EUA). 33

Figura 6 – Efeito do pH na remoção das espécies Cr(III) (■) e Cr(VI) (■), presentes inicialmente em solução, por adsorção na cerâmica ou precipitação. Concentração inicial de Cr em 10 mL de solução igual a 1 mg L^{-1} e massa de cerâmica igual a 0,4 g. . 35

Figura 7 – Distribuição da espécie Cr(III) em função do pH. Fonte: (Bradl, 2004) 36

Figura 8 – Estudo do tempo mínimo de agitação para máxima eficiência de adsorção. Concentração inicial de Cr(III) em 10mL de solução: 2 mg L^{-1}(♦) e 14 mg L^{-1}(■) e massa de cerâmica igual a 0,4g. 38

Figura 9 – Estudo do efeito da presença de íons potencialmente interferentes na adsorção de Cr(III) pela cerâmica. 39

Figura 10 – Esquema ilustrativo do sistema óptico de focalização do laser utilizando uma lente plano-convexa (D: distância lente-amostra, d: diâmetro de focalização). ... 43

Figura 11 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do diâmetro de focalização. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com diâmetros de focalização variando de 35 a 140 µm. 44

Figura 12 – Evolução temporal do plasma em um sistema LIBS de nanosegundos. (Fonte: (Miziolek *et al.*, 2006), adaptada por Francisco José Krug). 46

Figura 13 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do tempo de atraso. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com tempos de atraso variando de 0,25 a 1 µs. 47

Figura 14 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função da energia por pulso. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com energias por pulso variando de 5 a 20 mJ pulso^{-1}. 49

Figura 15 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do número de pulsos. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com números de pulso variando de 268 a 536 pulsos. 51

Figura 16 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do fluxo de argônio. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435nm em função do comprimento de onda com fluxo de argônio variando de 0 a 1 L min^{-1}..... 53

Figura 17 – Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda antes e depois da otimização dos parâmetros instrumentais. . 54

Figura 18 – Curva analítica de calibração para a quantificação de Cr em cerâmica por LIBS. 55

Figura 19 – Curva analítica de calibração para a quantificação de Cr em cerâmica por LIBS utilizando Si como padrão interno..... 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Razão entre as concentrações dos íons potencialmente interferentes e Cr(III) em água potável (Ministério da Saúde, Portaria n° 2914/2011) e concentrações estudadas..... 30

Tabela 2 – Concentrações de Cr(III) nas soluções antes $[Cr]_i$ e depois da adsorção em cerâmica $[Cr]_f$..... 40

Tabela 3 – Condições experimentais do LIBS em cada etapa de otimização..... 43

Tabela 4 – Velocidade de deslocamento da amostra e comprimento da linha amostrada para otimização do número de pulsos..... 50

Tabela 5 – Parâmetros instrumentais do LIBS otimizados. 54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
   2.1. A Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser 18
   2.2. Análise quantitativa 20
   2.3. Dificuldades na análise de amostras líquidas 21
   2.4. Cerâmica: material adsorvente de interesse 22
   2.5. Perspectivas: LIBS como técnica analítica em estações de tratamento 23
3. OBJETIVOS 25
4. EXPERIMENTAL 26
   4.1. Instrumentação 26
   4.2. Reagentes e Materiais 27
   4.3. Procedimento Experimental 28
      4.3.1. Aplicabilidade da cerâmica como material adsorvente 28
      4.3.1.1. O efeito do pH 29
      4.3.1.2. Tempo mínimo de contato 29
      4.3.1.3. Efeito de íons potencialmente interferentes 30
      4.3.1.4. Adsorção de diferentes concentrações de Cr(III) no material cerâmico 31
      4.3.1.5. Redução de Cr(VI) a Cr(III) 31
      4.3.2. Aplicação em LIBS 32
      4.3.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS 32
      4.3.2.2. Emprego de cerâmica impregnada com Cr como material calibrante sintético 33
      4.3.2.3. Aplicabilidade do método 33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
   5.1. Aplicabilidade da cerâmica como material adsorvente 35
      5.1.1. O efeito do pH 35
      5.1.2. Tempo mínimo de contato 37
      5.1.3. Efeito de íons potencialmente interferentes 38
      5.1.4. Adsorção de diferentes concentrações de Cr(III) no material cerâmico.. 40

5.1.5. Redução de Cr(VI) a Cr(III) 41
5.2. Aplicação em LIBS 42
5.2.1. Otimização de parâmetros instrumentais do LIBS 42
5.2.1.1. Diâmetro de focalização 43
5.2.1.2. Tempo de atraso 45
5.2.1.3. Energia por pulso 48
5.2.1.4. Número de pulsos 49
5.2.1.5. Fluxo de argônio 52
5.2.1.6. Parâmetros instrumentais do LIBS otimizados 53
5.2.2. Emprego de cerâmica impregnada com Cr como material calibrante sintético 55
5.2.2.1. O uso de Si como padrão interno 55
5.2.3. Aplicabilidade do método 57
6. CONCLUSÕES 59
7. REFERÊNCIAS 60

1. INTRODUÇÃO

Crômio normalmente está presente no meio ambiente em dois estados de oxidação. Cr(III), que em quantidades adequadas, é essencial para o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas nos mamíferos e Cr(VI), que é altamente tóxico e capaz de oxidar espécies orgânicas e inorgânicas existentes no corpo humano, causando efeitos alérgicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (Liu *et al.*, 2013).

A maior parte das emissões de Cr para o ambiente é de origem antropogênica, resultante principalmente da descarga de efluentes por indústrias siderúrgicas, químicas, de galvanoplastia, de tingimento oxidativo e torres de resfriamento (Luz e Oliveira, 2011).

Devido a essas características, a concentração de Cr em amostras ambientais é monitorada em muitos países. No Brasil, a regulamentação do padrão de qualidade de água é feita pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e de acordo com a resolução CONAMA 430/2011, a concentração máxima permitida em águas residuais é de 0,1 mg L^{-1} para Cr(VI) e de 1,0 mg L^{-1} para Cr(III).

O monitoramento de Cr nessas amostras tem sido realizado empregando-se diferentes técnicas espectroanalíticas e eletroanalíticas, incluindo ICP OES (Meeravali *et al.*, 2011), GF AAS (Dobrowolski e Otto, 2010) e voltametria (Sanchez-Fernandez *et al.*, 2005). Apesar desse tipo de análise estar bem estabelecido na literatura, a Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) é uma técnica analítica ainda pouco explorada e que poderia ser incluída entre as técnicas analíticas empregadas no controle de qualidade de amostras ambientais.

O elevado interesse em aplicar LIBS nas análises químicas se deve a algumas características da técnica que a torna única: (i) permite análises rápidas (0,5 min) e diretas *in situ*; (ii) massas amostradas entre 0,1 e 100 µg (tipicamente 1 µg); (iii) pode dispensar totalmente ou simplificar o preparo da amostra; (iv) aplicável para análise de gases, líquidos e sólidos (condutores e não condutores) e (v) possibilidade de fazer medidas à distância, possibilitando maior segurança ao analista em ambientes de alta periculosidade e em locais geralmente impeditivos para outras técnicas analíticas (Santos Junior *et al.*, 2006; Hahn e Omenetto, 2012; Zhu *et al.*, 2012).

Apesar das diversas vantagens apresentadas, a aplicação da técnica LIBS na análise de amostras líquidas não é trivial, podendo haver comprometimento na sensibilidade e na precisão do método. Além disso, a análise quantitativa é considerada o “calcanhar de Aquiles” da técnica, especialmente devido à falta de materiais de referência certificados (CRM) e à forte interferência de matriz.

Uma alternativa para solucionar as dificuldade associadas às análises de matrizes líquidas seria realizar a extração do analito em fase sólida. Em geral, procedimentos de extração em fase sólida promovem também a pré-concentração do analito, fato que solucionaria o problema de baixa sensibilidade da técnica (Cortez e Pasquini, 2013). A mesma fase sólida enriquecida com concentrações crescentes do analito também pode ser empregada como material calibrante sintético, com a intenção de driblar a baixa disponibilidade de materiais de referência certificados (Porcionato *et al.*, 2010).

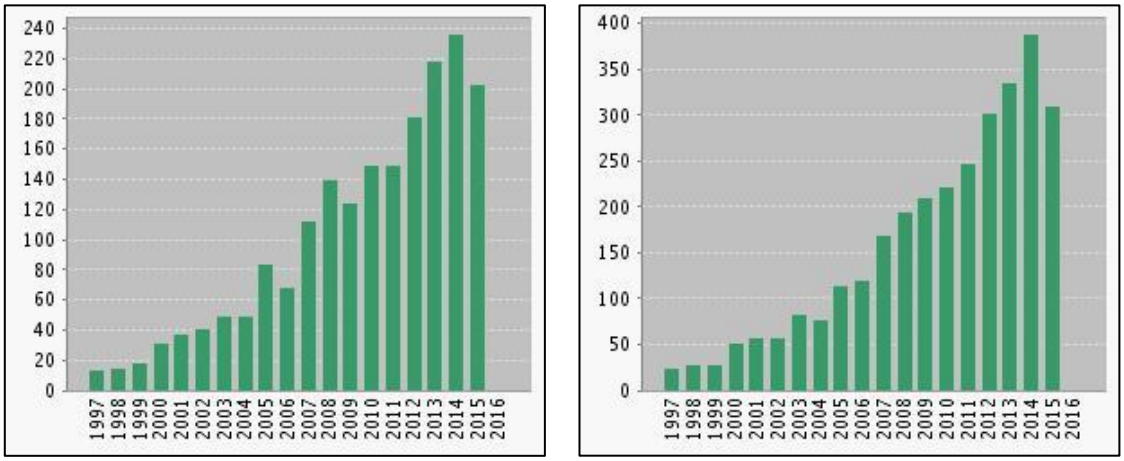
Nesse sentido, esse trabalho visa avaliar a aplicabilidade da cerâmica, comumente usada na purificação de águas, como fase sólida para a extração, pré-concentração e especiação de Cr em amostras de água, assim como estudar os parâmetros instrumentais do LIBS para o desenvolvimento de um método de medição do analito na fase sólida, utilizando cerâmica enriquecida com concentrações crescentes de Cr como material calibrante sintético.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser

A Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS - Laser Induced Breakdown Spectroscopy) foi desenvolvida na década de 60, mas despontou-se como técnica analítica viável no cenário da instrumentação analítica a partir da década de 80, devido ao desenvolvimento de lasers mais estáveis e robustos, sistemas ópticos de alta resolução em um amplo intervalo espectral e detectores mais sensíveis (Leme, 2011; Cortez e Pasquini, 2013).

Desde então pesquisas voltadas às aplicações analíticas dessa técnica tem aumentado significativamente, sendo considerada, portanto, uma técnica promissora dentro da espectroscopia atômica (Winefordner *et al.*, 2004). De acordo com uma pesquisa realizada na Web of Science, utilizando no campo de busca "Laser Induced Breakdown Spectroscopy", encontram-se disponíveis 1980 trabalhos quando a busca é restringida a títulos e 5856 trabalhos quando a busca é restringida a tópicos. Na Figura 1, observa-se claramente a tendência de crescimento da pesquisa em LIBS nos 10 últimos anos.



(a) (b)

Figura 1 – Número de publicações com (a)Títulos e (b)Tópicos por ano, segundo uma busca por "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" realizada na Web of Science (25 de novembro de 2015).

A técnica LIBS emprega um feixe de laser pulsado com alta irradiância, na ordem de GW cm^{-2}, e uma lente convergente para gerar um plasma de alta temperatura (Santos Junior *et al.*, 2006). A lente focaliza um pulso de laser na superfície da amostra o que provoca a dissociação dos componentes do material em seus constituintes atômicos, devido à ruptura das ligações moleculares, e íons e elétrons, devido à ruptura das ligações eletrônicas no ponto focal da lente (Sacchi, 1991).

Por causa da alta temperatura do plasma as espécies vaporizadas podem ser excitadas e, posteriormente, retornam aos estados menos energéticos pela emissão de radiação eletromagnética (Pasquini *et al.*, 2007). Uma fração da radiação é coletada por um sistema óptico, transferida para um espectrômetro e um detector registra os sinais de emissão. O espectro obtido é utilizado para determinar os elementos constituintes da amostra e é analisado nas regiões UV-vis. A Figura 2 representa um esquema típico de um espectrômetro LIBS.

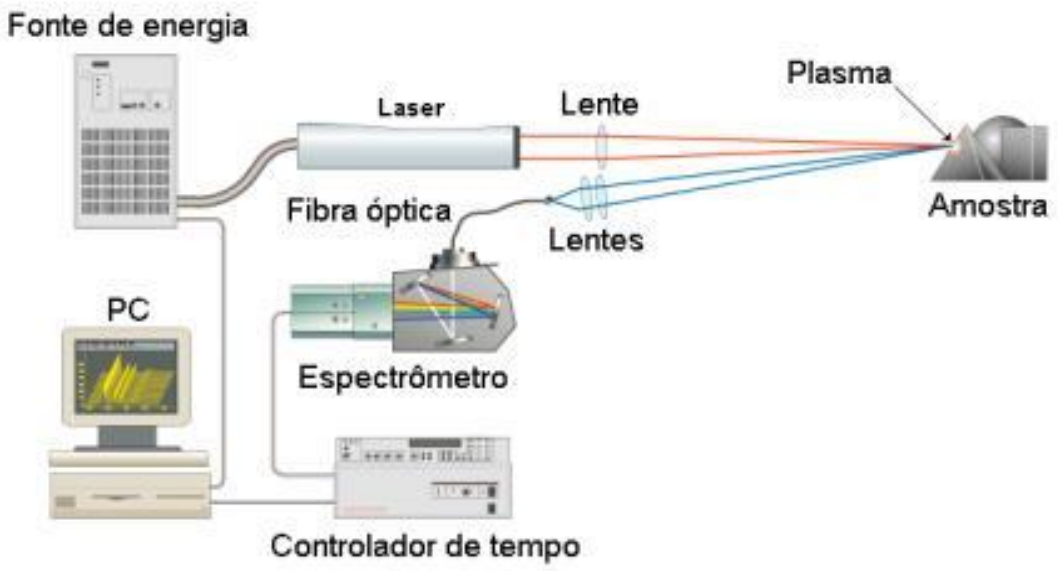


Figura 2 – Esquema de um espectrômetro LIBS (Fonte: www.appliedphotonics.co.uk, adaptada por Santos Junior (Santos Junior *et al.*, 2006)).

2.2. Análise quantitativa

A análise quantitativa é considerada o “calcanhar de Aquiles” da técnica LIBS, em primeiro lugar, devido à natureza complexa dos processos de interação entre o laser e a amostra, que depende tanto das características do laser quanto das propriedades da amostra, e também devido às interações entre as partículas e o plasma. Juntas, essas interações podem causar efeitos de matriz indesejáveis (Hahn e Omenetto, 2012).

Soma-se a esses fatores a dificuldade da construção da curva analítica de calibração, especialmente devido à falta de materiais de referência certificados (CRM). Diante disso, muitos esforços têm sido feitos para entender os efeitos de matriz, assim como desenvolver novos procedimentos de calibração.

A forma mais usual de calibração é a utilização de materiais de referência certificados (CRM), que possuem composição matricial similar à amostra problema. No caso das análises por LIBS, são necessários padrões sólidos de uma mesma matriz contendo diferentes e crescentes concentrações do analito. Embora existam mais de 12000 CRMs de diversas matrizes no mundo todo, encontrar uma matriz com concentrações ideais de analito não é trivial. Além disso, a grande maioria dos CRMs comercialmente disponíveis possuem a homogeneidade garantida para massas entre 100-500 mg, muito superior àquela empregada em LIBS (poucos microgramas), tornando-os inadequados para essa técnica.

Na tentativa de solucionar essa dificuldade, diversas estratégias tem sido adotadas para possibilitar a calibração do método e, consequentemente, as medições quantitativas. Trevizan e colaboradores (Trevizan *et al.*, 2008) utilizaram CRMs de matrizes diversas (folhas de macieira e pessegueiro, soja, flocos de arroz, galhos e arbustos, repolho, espinafre e milho) contendo diferentes concentrações dos analitos para construir a curva analítica de calibração nas determinações de macronutrientes em plantas por LIBS. Godoi e colaboradores (Godoi *et al.*, 2009) utilizaram polímeros impregnados com Ba, Cd, Cr e Pb para a determinação desses elementos em brinquedos por LIBS. Carvalho e colaboradores (Carvalho *et al.*, 2010) propuseram o uso de cápsulas multivitamínicas misturadas a celulose em diferentes proporções para a construção da curva analítica de calibração em LIBS e posterior determinação de macro e micronutrientes em suplemento multivitamínico. Para

determinar alguns elementos em madeira por LIBS, Chen e colaboradores (Chen *et al.*, 2008) doparam pedaços de madeiras com soluções aquosas de íons metálicos para construir a curva analítica de calibração. Porcionato e colaboradores (Porcionato *et al.*, 2010) adicionaram concentrações crescentes de Cd e Pb em cerâmica e a utilizaram como material calibrante na análise direta de solos e sedimentos por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite e Amostragem Direta de Sólidos (SS-GF AAS).

2.3. Dificuldades na análise de amostras líquidas

Embora LIBS seja uma técnica aplicável na análise de amostras em qualquer estado físico, sabe-se que sua aplicação na análise de amostras líquidas não é trivial. Se o laser é focado no interior do líquido, a intensidade do sinal diminui, pois a emissão é resultante do relaxamento em plasmas de curta duração (<1μs), por outro lado, se o laser é focado na superfície do líquido, a onda de pressão supersônica gerada espalha gotas de líquido que podem afetar a sensibilidade e o foco óptico do equipamento, o que resulta em perdas de precisão (Zhu *et al.*, 2012; Cortez e Pasquini, 2013). Além desses fatores, em amostras líquidas, grande parte da energia do laser é perdida na vaporização do solvente, promovendo a redução de energia e, consequentemente, a perda de sensibilidade. A análise aerossóis também tem sido estudada (Hahn e Lunden, 2000; Windom *et al.*, 2006), no entanto, é bastante complexa, pois muitos parâmetros estão envolvidos, como a composição, formato e densidade das partículas, atmosfera e teor de água (Radziemski e Cremers, 2006).

Uma alternativa para solucionar a dificuldade em analisar matrizes líquidas, seria realizar a extração do analito em fase sólida. Dentre as vantagens destacam-se o alto fator de enriquecimento, grande recuperação, rápida separação de fase, baixo custo, baixo ou nenhum consumo de solventes orgânicos e a habilidade de se combinar com diferentes técnicas de detecção (Tavallali *et al.*, 2013).

Na literatura existem alguns relatos bem sucedidos da aplicação de extração e pré-concentração em fase sólida para a quantificação de analitos por LIBS. Zhu e colaboradores (Zhu *et al.*, 2012) utilizaram carvão de bambu como material adsorvente para a

quantificação de chumbo em amostras de água. Cortez e Pasquini (Cortez e Pasquini, 2013) realizaram a pré-concentração de Na, Fe e Cu em papel de filtro, por meio da técnica de Ring-Oven, para a quantificação dos analitos em etanol combustível.

2.4. Cerâmica: material adsorvente de interesse

Velas cerâmicas, constituídas basicamente por SiO_2 (Cristobalita e Quartzo), Al_2O_3 (Corundum) e aluminossilicatos (Albita - ($NaAlSi_3O_2$)($CaAl_2O_8$)) como constatado por Alves (Alves e Assis, 2013) por difração de Raios X, são comumente empregadas na purificação de águas para consumo humano, pois possuem a capacidade de reter pequenas partículas sólidas e adsorver alguns elementos potencialmente tóxicos.

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual espécies de uma fase fluída se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida (Freitas, 2007). Se o processo de adsorção de uma ou mais espécies iônicas é acompanhado pela dessorção simultânea de outras espécies iônicas, esse processo é chamado troca iônica (Dąbrowski, 2001). A existência de cátions de compensação na estrutura do aluminossilicato, necessários para balancear a carga negativa gerada pela substituição parcial de átomos de Si(IV) por Al(III), faz do material cerâmico um bom trocador iônico, uma vez que os cátions de compensação estão livres para se moverem em solução (De Aguiar *et al.*, 2002)

Nos últimos anos a aplicação dos aluminossilicatos como material adsorvente de elementos químicos vem sendo muito estudada devido ao baixo custo e a facilidade de obtenção. Dal Bosco e colaboradores (Dal Bosco *et al.*, 2005) estudaram a aplicação de escolecita, uma zeólita natural, na remoção de Cr, Mn, Cd e Ni de água residuais e constataram seu potencial para purificação de águas contaminadas. Conclusões semelhantes tiveram Mier e colaboradores (Mier *et al.*, 2001) ao estudarem a aplicação de crinoptilolita na remoção de Pb, Cd e Cr.

2.5. Perspectivas: LIBS como técnica analítica em estações de tratamento

Para que efluentes industriais sejam descartados nos corpos d'água ou para que água tenha padrão de potabilidade, os mesmos devem ser adequadamente tratados, de modo que, entre outros critérios, a concentração dos metais dissolvidos não ultrapasse os limites legais estabelecidos pela resolução CONAMA 430/2011 e a portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

Atualmente, o processo empregado para a remoção de metais dissolvidos em Estações de Tratamento de Águas (ETAs) é a precipitação destes em compostos insolúveis, etapa conhecida como floculação, ilustrada na Figura 3.

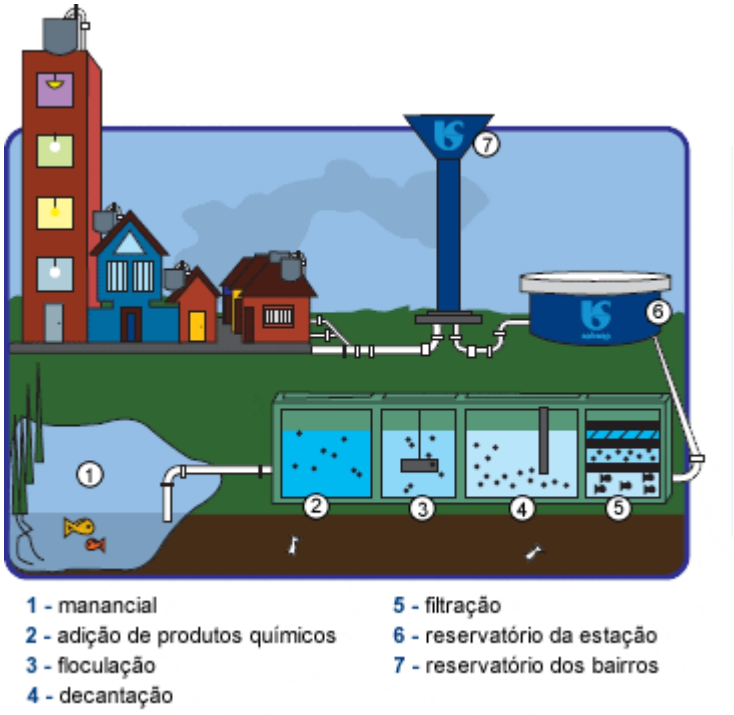


Figura 3 – Fluxograma de uma estação de tratamento de água. (Fonte: Sabesp)

Já o monitoramento da eficiência desse processo é feito por meio de análises químicas periódicas após a amostragem da água tratada.

Um método como o proposto nesse trabalho, que visa a extração de metais contidos em amostras líquidas em materiais adsorventes, como a cerâmica, e a medição do analito na fase sólida empregando o LIBS, pode trazer vantagens significativas a esse monitoramento, pois além de se tratar de uma técnica que possibilita a realização de análises *in situ*, o que

implica em redução de custos com coleta, transporte e armazenamento de amostras, grandes volumes de água poderiam ser amostrados, garantindo maior representatividade e detectabilidade, uma vez que a extração em fase sólida promove também a pré-concentração dos analitos.

3. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicabilidade da cerâmica, comumente usada na purificação de águas, como material adsorvente na extração, pré-concentração e especiação de Cr em amostras de água. A influência do pH, tempo de contato e a presença de íons potencialmente interferentes, entre outros, sobre a eficiência da adsorção de Cr foram avaliados. Foram estudados também os parâmetros instrumentais do LIBS para o desenvolvimento de um método de medição do analito na fase sólida, empregando cerâmica enriquecida com concentrações crescentes de Cr como material calibrante sintético.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

Os estudos foram desenvolvidos utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por laser, modelo J 200 Tandem (Applied Spectra, Fremont, EUA) composto por laser Q-Switiched Nd:YAG (Ultra 100, Quantel, EUA) operando no comprimento de onda de 266 nm, com feixe de laser com 4 mm de diâmetro, energia máxima de 25 mJ e 6 ns de duração por pulso e com a capacidade de operar com taxa de repetição de até 10 Hz. As medidas de emissão foram feitas por um espectrômetro de alta resolução Aurora (Applied Spectra, Fremont, EUA) com cobertura espectral de 186,132 a 1044,359 nm e detector CCD.

Como método comparativo, empregou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama AAS Vario 6 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) equipado com lâmpada de correção de fundo de deutério e lâmpada de cátodo oco para crômio operando em 357,9 nm como fonte de radiação. Os demais parâmetros instrumentais foram ajustados de acordo com recomendações do fabricante (Fluxo ar (L h^{-1})/acetileno (L h^{-1}): 400/80; Fenda: 0,2 nm; iHCl: 5 mA).

As pesagens dos materiais foram realizadas em balança analítica (Mettler Toledo, São Paulo, Brasil). Uma mesa agitadora operando em 300 rpm, modelo Q225M (Quimis, Diadema, Brasil), foi utilizada para homogeneização e agitação das amostras. Uma centrífuga para tubos, modelo Q222TM (Quimis, Diadema, Brasil), foi empregada na separação do sobrenadante da fase sólida. A secagem das amostras foi realizada em estufa modelo 317M-TIMER (Quimis, Diadema, Brasil). As medidas de pH foram feitas utilizando um pHmetro digital de bancada modelo DM-22 (Digimed, São Paulo, Brasil). A preparação das pastilhas para análise por LIBS foi feita em uma prensa hidráulica com controle automático de pressão e tempo, modelo X-Press 3635 (Spex SamplePrep, Metuchen, EUA).

4.2. Reagentes e Materiais

Água deionizada de alta pureza com uma resistividade final de 18,2 MΩ cm^{-1} obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) foi utilizada para o preparo das soluções.

Soluções estoques contendo 1000 mg L^{-1} de Cr(III) ($CrCl_3$), Cu(II) ($CuCl_2$), Fe(III) ($FeCl_3$), Mn(II) ($MnCl_2$), Zn(II) ($ZnCl_2$), Al(III) ($AlCl_3$) e Ba(II) ($BaCl_2$) (Tritisol, Merck, Damstadt, Alemanha), Cr(VI) (SpecSol, Coral Gables, EUA) em meio ácido (HNO_3, 0,1% v v^{-1}) e o sal de NaCl (Labsynth, Diadema, Brasil) foram utilizados no preparo das soluções.

Hidróxido de sódio (Merck, Damstadt, Alemanha), ácido clorídrico (Merck, Damstadt, Alemanha), ftalato ácido de potássio (Labsynth, Diadema, Brasil), fosfato de potássio (Labsynth, Diadema, Brasil) e carbonato de sódio (Fisher Chemical, Pittsburgh, EUA) foram utilizados no preparo do meios tamponados com valores de pH iguais a 4, 7 e 10.

O sal de $FeSO_4.7H_2O$ (Labsynth, Diadema, Brasil) foi utilizado para promover a redução da espécie Cr(VI) a Cr(III).

A cerâmica utilizada como material adsorvente são de velas de filtros comerciais (Filtros Salus, São Paulo, Brasil) e foram previamente moídas (diâmetro de partícula inferior a 100 µm) com almofariz e pistilo. Na confecção das pastilhas, celulose de alta pureza (Spex SamplePrep, Metuchen, EUA) foi empregada como material aglutinante.

Água de torneira coletada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo enriquecida com Cr(III) e Cr(VI) foi analisada com a finalidade de se verificar a aplicabilidade do método proposto.

4.3. Procedimento Experimental

Toda vidraria e recipientes utilizados nos experimentos foram previamente lavados com detergente neutro, descontaminados em banho de HNO_3 10% (v v^{-1}) durante 24 horas, enxaguados com água desmineralizada, secos no interior de capela com fluxo laminar e mantidos em recipiente fechado durante armazenamento.

4.3.1. Aplicabilidade da cerâmica como material adsorvente

A influência do pH na adsorção das espécies Cr(III) e Cr(VI), o tempo mínimo de contato entre cerâmica e solução, e o efeito de íons potencialmente interferentes sobre a eficiência da adsorção da espécie Cr(III) foram estudados com a intenção de se avaliar a aplicabilidade do material cerâmico como material adsorvente. Avaliou-se também a possibilidade de se obter o material cerâmico com concentrações crescentes do analito para que fosse empregado na confecção do material calibrante sintético. A redução da espécie Cr(VI) a Cr(III) empregando Fe(II) como agente redutor também foi estudada com a intenção de possibilitar a quantificação da espécie Cr(VI) por LIBS.

O esquema geral do procedimento empregado está apresentado na Figura 4.

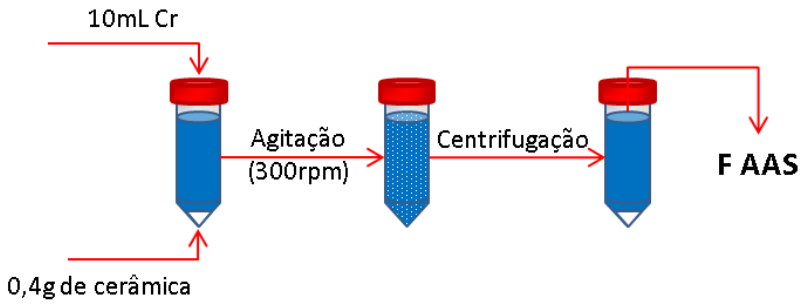


Figura 4 – Esquema geral do procedimento empregado no estudo de aplicabilidade da cerâmica como material adsorvente.

4.3.1.1. O efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH na adsorção das espécies Cr(III) e Cr(VI) pela cerâmica foram preparadas soluções tampão com valores de pH iguais a 4 (solução tampão de ftalato ácido de potássio – NaOH), 7 (solução tampão de fosfato de potássio – NaOH) e 10 (solução tampão de carbonato de sódio – HCl), 0,1 mol L^{-1}, conforme procedimento descrito por Morita (Morita e Assunpção, 1972).

As soluções tampão foram então utilizadas para se preparar 10 mL de soluções de Cr(III) 1 mg L^{-1} e 10 mL de soluções de Cr(VI) 1 mg L^{-1}, nos pHs de interesse, em frascos do tipo Falcon®. Após a adição de 0,4 g de material cerâmico, os frascos foram mantidos sob agitação por 40 minutos em temperatura ambiente. Após agitação as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e alíquotas das soluções sobrenadantes analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).

4.3.1.2. Tempo mínimo de contato

Para determinar o tempo mínimo de contato entre cerâmica e solução, no qual a eficiência da adsorção da espécie Cr(III) é máxima, foram preparadas uma solução de Cr(III) 2 mg L^{-1} e uma solução de Cr(III) 14 mg L^{-1} em pH 7.

Em 10 frascos do tipo Falcon® foram adicionados 10 mL dessas soluções e 0,4 g do material cerâmico. Os frascos foram mantidos sob agitação por um tempo variável (5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 1440 minutos) em temperatura ambiente. Após agitação as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e alíquotas das soluções sobrenadantes analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).

4.3.1.3. Efeito de íons potencialmente interferentes

Para avaliar o efeito de íons potencialmente interferentes, a adsorção do íon Cr(III) pela cerâmica foi estudada em soluções binárias de Cr(III) com os íons Cu(II), Fe(III), Mn(II), Na(I), Zn(II), Al(III) e Ba(II) e em uma solução contendo todos esses íons.

A razão entre as concentrações dos íons potencialmente interferentes e o Cr(III) foi calculada com base nas concentrações limites desses íons em água potável determinadas pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, apenas cátions com concentrações limites no mínimo duas vezes maior que a do Cr foram considerados. A partir desses valores calculou-se a concentração dos íons nas misturas, estipulando a concentração de Cr(III) como sendo 2 mg L^{-1} (Tabela 1).

Tabela 1– Razão entre as concentrações dos íons potencialmente interferentes e Cr(III) em água potável (Ministério da Saúde, Portaria n° 2914/2011) e concentrações estudadas.

Íon	**Razão [íon]/[Cr] Portaria 2914/2011**	**Concentração estudada (mg L^{-1})**
Cr	1	2
Cu	40	80
Fe	6	12
Mn	2	4
Na	4000	8000
Zn	100	200
Al	4	8
Ba	14	28

Em frascos do tipo Falcon® foram adicionados 10 mL de cada solução (misturas binárias de Cr(III) + íon potencialmente interferente (7 frascos), solução contendo apenas Cr(III) (1 frasco) e uma solução contendo Cr(III) e todos os íons potencialmente interferentes

(1 frasco)) e 0,4 g de cerâmica. Os frascos foram mantidos sob agitação por 40 minutos em temperatura ambiente. Após agitação as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e alíquotas das soluções sobrenadantes analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).

Soluções contendo apenas os íons interferentes e a mistura de íons interferentes foram analisadas por F AAS no comprimento de onda relacionado a absorção do Cr para que fosse possível avaliar a interferência desses íons na determinação de Cr por essa técnica.

4.3.1.4. Adsorção de diferentes concentrações de Cr(III) no material cerâmico

Para avaliar a possibilidade de se o obter o material cerâmico com concentrações crescentes do analito, que pudesse ser empregado como material calibrante sintético em LIBS, foram preparadas soluções de Cr(III) com concentrações desse elemento iguais a 2, 6, 10, 14, 18 e 40 mg L^{-1} em pH 7, de modo que as concentrações de Cr(III) na cerâmica (considerando que todo Cr(III) existente em 10mL de solução fosse adsorvido na cerâmica) fossem respectivamente 50, 150, 250, 350, 450 e 1000 mg kg^{-1}.

Em frascos do tipo Falcon® foram adicionados 10 mL de cada solução e 0,4 g de cerâmica. Os frascos foram mantidos sob agitação por 40 minutos em temperatura ambiente, após agitação as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e alíquotas das soluções sobrenadantes analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).

4.3.1.5. Redução de Cr(VI) a Cr(III)

Para avaliar a possibilidade de se quantificar a espécie Cr(VI) por LIBS, a espécie deve ser reduzida a Cr(III), o que viabiliza a adsorção no material cerâmico. Com essa intenção, preparou-se em um frasco do tipo Falcon® 10 mL de uma solução com concentração de Cr(VI) 1 mg L^{-1}, a essa solução foram adicionados 100 µL de uma solução de Fe(II) 0,5 g L^{-1}, o frasco foi então mantido sob agitação por 30 minutos para que a reação de redução

ocorresse. Após esse período adicionou-se 0,4 g de cerâmica na solução e o frasco foi novamente mantido sob agitação por 40 minutos. Após agitação as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e uma alíquota da solução sobrenadante analisada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).

4.3.2. Aplicação em LIBS

4.3.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS

Para otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS, pastilhas foram preparadas a partir de 0,35 g de material cerâmico contendo 350 mg Kg^{-1} de Cr e 0,15 g de celulose, que atua como material aglutinante. A mistura foi previamente homogeneizada com almofariz e pistilo, e então submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2} durante 5 minutos.

O tipo de amostragem utilizado em LIBS é o de linhas paralelas, no qual o sistema dispara continuamente o laser com uma determinada taxa de repetição ao longo de um caminho de tamanho pré-definido. O espectro obtido para cada linha é um espectro acumulado, resultante da soma das intensidades de emissão geradas a partir de cada pulso. Os resultados finais apresentados são uma média de 3 replicatas (3 linhas) e os desvios correspondem a ±1 desvio padrão das replicatas.

Utilizou-se o software Aurora (Applied Spectra, CA, EUA) para a análise dos espectros obtidos e a obtenção dos resultados correspondentes a área integrada do sinal de emissão do analito e a razão entre área integrada do sinal de emissão do analito e a área integrada do sinal de fundo. A Figura 5 esquematiza a integração do pico de emissão do analito e do sinal de fundo para se obter os resultados desejados.

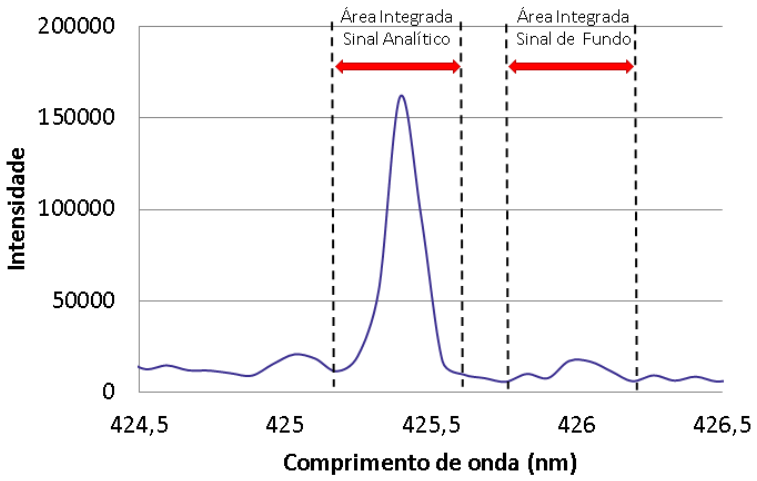


Figura 5 – Exemplo do tratamento de dados no software Aurora (Applied Spectra, CA, EUA).

Os parâmetros instrumentais do LIBS: diâmetro de focalização, tempo de atraso, energia por pulso, número de pulsos e fluxo de argônio, foram otimizados utilizando-se o método univariado, no qual varia-se apenas um parâmetro enquanto os outros são mantidos constantes.

4.3.2.2. Emprego de cerâmica impregnada com Cr como material calibrante sintético

A partir de 0,35 g de material cerâmico contendo concentrações crescentes de Cr (0 [branco], 50, 150, 250 e 350 mg kg^{-1}), seco em estufa por 48 horas após o procedimento de adsorção, e 0,15 g de celulose foram preparadas pastilhas para serem empregadas como material calibrante sintético na construção da curva analítica de calibração do LIBS, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados.

4.3.2.3. Aplicabilidade do método

Uma amostra de água de torneira foi enriquecida com 0,9 mg L^{-1} de Cr(III) e 0,9 mg L^{-1} de Cr(VI), para que um teste de recuperação fosse realizado com a finalidade de se verificar a aplicabilidade do método proposto.

A 80 mL dessa amostra foram adicionados 0,4 g de material cerâmico. O material cerâmico obtido após agitação e centrifugação foi seco em estufa por 48 horas e utilizado no preparo da pastilha analisada por LIBS, para que a concentração de Cr(III) fosse determinada.

A 40 mL dessa amostra foram adicionados 400 µL de uma solução de Fe(II) 0,5 g L^{-1}, sendo o frasco mantido sob agitação por 30 minutos. Em seguida adicionou-se 0,4 g do material cerâmico. O material cerâmico obtido após agitação e centrifugação foi seco em estufa por 48 horas e utilizado no preparo da pastilha que deveria ser analisada por LIBS, para que a concentração de Cr total fosse determinada, entretanto um problema técnico no equipamento LIBS impossibilitou a medição. Como alternativa, a solução sobrenadante foi analisada por F AAS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Aplicabilidade da cerâmica como material adsorvente

5.1.1. O efeito do pH

O efeito do pH na remoção das espécies Cr(III) e Cr(VI) presentes inicialmente nas soluções, seja por adsorção na cerâmica ou precipitação estão apresentadas na Figura 6, na qual a % de Cr removida da solução foi calculada comparando-se a concentração de Cr na solução inicial $[Cr]_i$ e na solução sobrenadante após a adição da cerâmica $[Cr]_f$ de acordo com a Equação 1.

$$\% \text{ Cr extraído} = \frac{[Cr]_i - [Cr]_f}{[Cr]_i} \text{ x } 100 \qquad \text{Equação 1}$$

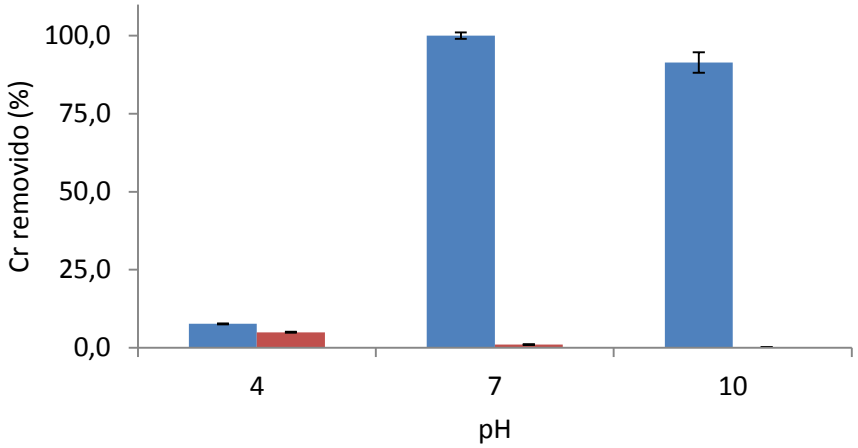


Figura 6 – Efeito do pH na remoção das espécies Cr(III) (■) e Cr(VI) (■), presentes inicialmente em solução, por adsorção na cerâmica ou precipitação. Concentração inicial de Cr em 10 mL de solução igual a 1 mg L^{-1} e massa de cerâmica igual a 0,4 g.

Observa-se que a extração do Cr(III), representada pelas barras de cor azul, é mais eficiente em meio com pH 7, condição na qual a concentração dessa espécie na solução sobrenadante é inferior ao limite de detecção do método (0,02 mg L^{-1}) para quantificação de Cr por F AAS, calculado a partir do desvio padrão (SD) de 10 leituras do branco e do coeficiente angular da curva analítica de calibração. Já a extração do

Cr(VI), representada pelas barras de cor vermelha, não é significativa nas condições estudadas.

Como descrito anteriormente, os aluminossilicatos, constituintes do material cerâmico, apresentam sítios negativos em sua estrutura que são balanceados por cátions que podem ser substituídos por outros cátions em solução. Por sua vez, as espécies Cr(III) e Cr(VI) podem existir de diferentes formas em solução, o que influencia diretamente suas afinidades pelos sítios de troca.

A Figura 7 mostra a distribuição da espécies Cr(III) em solução em função do pH.

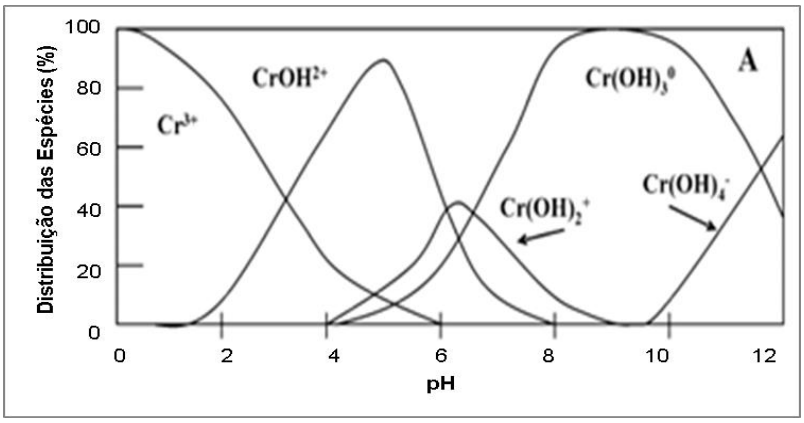


Figura 7 – Distribuição da espécie Cr(III) em função do pH. Fonte: (Bradl, 2004)

Levando-se em consideração a distribuição das espécies em função do pH, as hipóteses descritas a seguir são levantadas com a intenção de se explicar os resultados obtidos.

Em pH 4 a protonação dos sítios negativos dos aluminossilicatos ocasiona a repulsão eletrostática da espécie Cr(III), presente nas formas Cr^{3+} e $CrOH^{2+}$, o que justifica a baixa capacidade de adsorção dessa espécie nessa condição. Em pH 7 estão em equilíbrio $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ e $Cr(OH)_3$, as formas catiônicas são atraídas eletrostaticamente pelos sítios negativos do aluminossilicato o que poderia ocasionar o deslocamento dos equilíbrios (Equações 2 e 3) para esquerda, garantindo que nessa condição todo Cr(III) presente inicialmente na solução é adsorvido na cerâmica.

$$CrOH^{2+} + OH^- \leftrightarrows Cr(OH)_2^+ \qquad \text{Equação 2}$$

$$Cr(OH)_2^+ + OH^- \leftrightarrows Cr(OH)_3 \qquad \text{Equação 3}$$

Por fim em pH 10, coexistem as formas $Cr(OH)_3$ e $Cr(OH)_4^-$. Nesse pH tem-se então uma fração da espécie Cr(III) na forma precipitada e outra fração em solução, já que a forma aniônica não possui afinidade pelos sítios negativos do aluminossilicato.

A espécie Cr(VI) também pode existir de diferentes formas em solução de acordo com o pH, no entanto, todas elas são aniônicas ($Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} e $HCr_2O_7^-$) e portanto, são repelidas eletrostaticamente pelos sítios negativos do aluminossilicato, o que justifica a baixa adsorção dessa espécie na cerâmica.

De acordo com os resultados apresentados e com a intenção de se explorar a seletividade do material, o meio com pH 7 foi escolhido como ideal para os estudos subsequentes.

5.1.2. Tempo mínimo de contato

A distribuição do adsorbato entre a fase fluída e o adsorvente envolve um equilíbrio de fases, portanto, a velocidade com que ocorre a adsorção pode depender de alguns fatores como a temperatura, tamanho e a estrutura da molécula de adsorbato, natureza do solvente e propriedades químicas e físicas do adsorvente, como área superficial, tamanho e distribuição dos poros, estabilidade e concentração (Dąbrowski, 2001; Freitas, 2007).

Desse modo, realizou-se um estudo para que fosse possível determinar o tempo mínimo de contato entre cerâmica e solução, no qual a eficiência da adsorção de Cr(III) é máxima. Os resultados estão apresentados na Figura 8, na qual a % de Cr(III) adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 1, apresentada anteriormente.

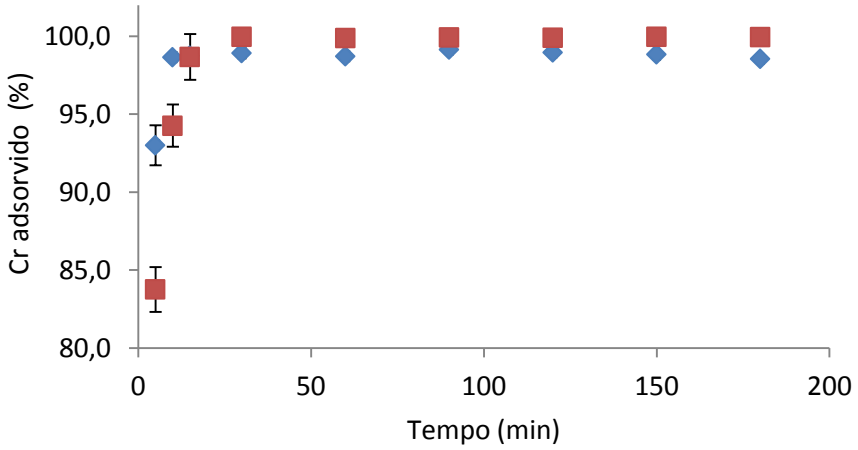


Figura 8 – Estudo do tempo mínimo de agitação para máxima eficiência de adsorção. Concentração inicial de Cr(III) em 10mL de solução: 2 mg L^{-1}(♦) e 14 mg L^{-1}(■) e massa de cerâmica igual a 0,4g.

Observa-se que após 5 minutos de agitação uma quantidade superior a 80% do Cr(III) presente em solução foi adsorvida no material cerâmico nas duas concentrações estudadas, atingindo valores próximos a 100% após 30 minutos, visto que após esse tempo a concentração de Cr(III) nas soluções sobrenadantes é inferior ao limite de detecção do método (0,02 mg L^{-1}) para quantificação de Cr por F AAS.

Foi constatado também que após 1440 minutos não se observa o fenômeno de dessorção. A dessorção de 62$\pm$5% do Cr(III) adsorvido é possível apenas com a lavagem da fase sólida empregando 10 mL de HNO_3 0,1%.

O tempo de 40 minutos foi então adotado como o ideal para se garantir uma adsorção eficiente da espécie Cr(III) no intervalo de concentração estudado. Uma adsorção rápida, como a evidenciada, reforça a vantagem da aplicação de extração em fase sólida como técnica para pré-concentração de analitos.

5.1.3. Efeito de íons potencialmente interferentes

Ao avaliar a seletividade da clinoptilolita ($(Ca,K,Na)_6(Si_{30}Al_6)O_{72}\cdot 20H_2O$) na adsorção de elementos potencialmente tóxicos, Langella e colaboradores (Langella *et al.*), constaram que a adsorção por troca iônica é seletiva e dependente de fatores

como a carga, tamanho e energia de hidratação do cátion. Ouki e Kavanagh (Ouki e Kavannagh, 1997) em estudo semelhante, acrescentaram que a concentração dos cátions em solução também é um fator relevante.

Acreditando que a adsorção de Cr(III) pela cerâmica, que possui em sua composição o trocador iônico Albita ($(NaAlSi_3O_2)(CaAl_2O_8)$), pudesse ser comprometida pela presença de outros íons em solução, um estudo do efeito de íons potencialmente interferentes na adsorção de Cr(III) pelo material cerâmico foi realizado e está apresentado na Figura 9.

Os resultados mostram que a presença dos íons não afeta significativamente a adsorção de Cr(III) pelo material cerâmico, sendo essa superior a 98% mesmo na solução contendo todos os íons.

Dessa forma, o material cerâmico pode ser utilizado adequadamente como material adsorvente de Cr(III) mesmo na presença de outros eletrólitos, levando-se em consideração as condições estudadas.

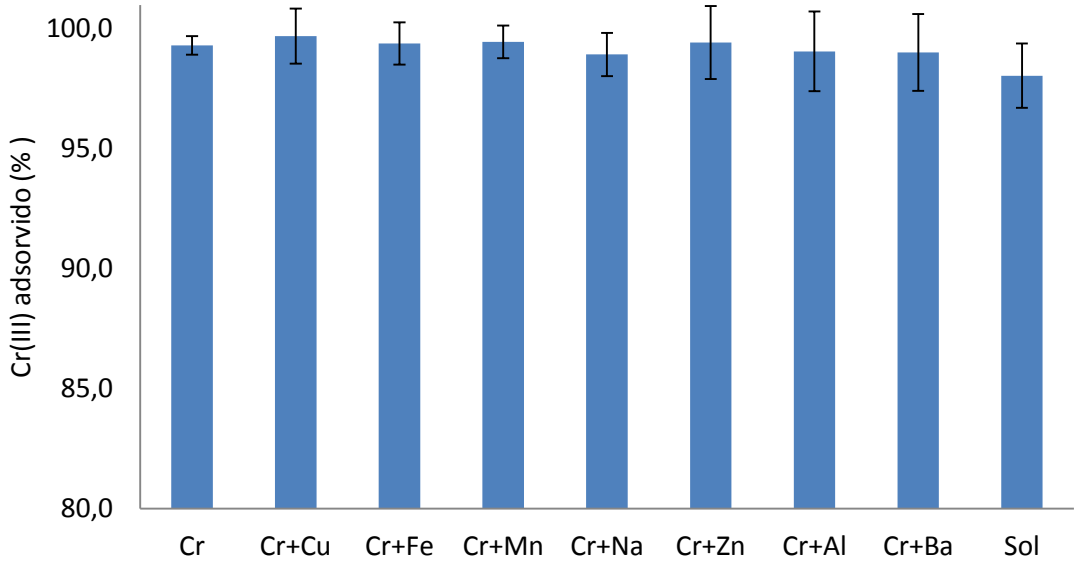


Figura 9 – Estudo do efeito da presença de íons potencialmente interferentes na adsorção de Cr(III) pela cerâmica.

Soluções contendo apenas os íons potencialmente interferentes foram analisadas por F AAS no comprimento de onda relacionado a absorção do Cr para que desse modo fosse possível avaliar a interferência desses íons na determinação de Cr

por essa técnica. Os íons, nas concentrações estudadas, não afetam os valores de absorbância para o Cr. Todos os valores encontrados estão abaixo do limite de detecção do método (LOD = 0,02mg L^{-1}) para quantificação de Cr por F AAS.

5.1.4. Adsorção de diferentes concentrações de Cr(III) no material cerâmico

O material cerâmico é um material sólido insolúvel com um número limitado de sítios de troca iônica, desse modo com a intenção de se adsorver concentrações crescentes de Cr(III), a capacidade de adsorção do analito foi estudada em um intervalo de concentração de interesse.

Observa-se na Tabela 2 que adsorção de Cr(III) no material cerâmico é eficiente no intervalo de concentração estudado (50 a 1000 mg kg^{-1}), uma vez que a concentração dessa espécie nas soluções sobrenadantes, obtidas após a adsorção, foi inferior ao limite de detecção do método (LOD< 0,02mg L^{-1}) para quantificação de Cr por F AAS.

Tabela 2 – Concentrações de Cr(III) nas soluções antes $[Cr]_i$ e depois da adsorção em cerâmica $[Cr]_f$.

$[Cr]_i$ (mg L^{-1})	$[Cr]_f$ (mg L^{-1})	$[Cr]_{cer}$* (mg kg^{-1})
2	<LOD	50
6	<LOD	150
10	<LOD	250
14	<LOD	350
18	<LOD	450
40	<LOD	1000

*valor estimado, considerando que todo Cr(III) presente nas soluções tenha sido adsorvido na cerâmica.

Constatou-se dessa forma que de acordo com o método proposto é possível obter um material cerâmico com concentrações crescentes do analito de interesse para ser empregado como material calibrante sintético em análises feitas por LIBS.

5.1.5. Redução de Cr(VI) a Cr(III)

Como verificado anteriormente, a cerâmica é capaz de adsorver seletivamente a espécie Cr(III). Com a intenção de viabilizar a quantificação da espécie Cr(VI) por LIBS, foi proposta a redução dessa espécie empregando Fe(II) como agente redutor, tal reação, no intervalo de pH de 6 a 8 é descrita por Schroeder e Lee (Schroeder e Lee, 1975) e representada na Equação 4.

$$3Fe^{+2}_{(aq)} + CrO_4^{-2}{}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} \rightarrow 3\ Fe(OH)_{3(s)} + Cr(OH)_2^{+}{}_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} \qquad \text{Equação 4}$$

Após a redução da espécie, a concentração de Cr na solução sobrenadante foi inferior ao limite de detecção do método (LOD = 0,02 mg L^{-1}) para quantificação de Cr por F AAS. Esse resultado garantiu, portanto, que o Cr(VI) presente inicialmente na solução foi convertido a Cr(III), o que evidencia a eficiência do Fe(II) como agente redutor nas condições estudadas e viabiliza a quantificação de ambas as espécies, Cr(III) e Cr(VI), por LIBS.

5.2. Aplicação em LIBS

5.2.1. Otimização de parâmetros instrumentais do LIBS

A unidade mais crítica de um sistema LIBS é o laser, pois ele determina a interação da energia radiante com o material da amostra e afeta diretamente o comportamento do plasma resultante (Santos Junior *et al.*, 2006). Consequentemente, as propriedades do laser e as condições nas quais a medida de emissão é realizada podem influenciar as determinações feitas por LIBS.

Visando obter o melhor compromisso entre a área integrada do sinal de emissão do analito e a razão entre a área integrada do sinal de emissão do analito e da emissão do sinal de fundo (SBR), os seguintes parâmetros instrumentais do LIBS foram otimizados: diâmetro de focalização, tempo de atraso, energia por pulso, número de pulsos e fluxo de argônio.

A linha de emissão Cr(I) 425,435 nm foi a escolhida e a otimização foi feita empregando-se o método univariado. A Tabela 3 resume as condições experimentais, estão destacados em cinza o parâmetro instrumental otimizado em cada etapa. Foram mantidos constantes durante toda a otimização: a taxa de repetição dos pulsos de laser (10 Hz) e a velocidade de deslocamento da amostra (0,15 mm s^{-1}).

Tabela 3 – Condições experimentais do LIBS em cada etapa de otimização.

Etapas de Otimização	Diâmetro de Focalização (µm)	Tempo de atraso (µs)	Energia por pulso (mJ)	Número de pulsos	Fluxo de argônio (L min^{-1})
I	35 a 140	0,25	20	403	0
II	65	0,25 a 1	20	403	0
III	65	0,75	5-20	403	0
IV	65	0,75	20	268-536	0
V	65	0,75	20	403	0 a 1

5.2.1.1. Diâmetro de focalização

A energia de um laser pulsado é direcionada para uma lente convergente que focalizada o pulso de laser na superfície da amostra e induz a formação de um plasma, promovendo a microamostragem e a excitação de átomos neutros, íons e/ou moléculas dos analitos (Santos Junior *et al.*, 2006). Por meio da alteração da distância lente-amostra (Figura 10) é possível modificar o diâmetro de focalização e consequentemente a intensidade das linhas de emissão, pois estão sendo modificadas também a massa de amostra ablada e a fluência, definida como sendo a quantidade de energia por unidade de área irradiada pelo laser (Radziemski e Cremers, 2006).

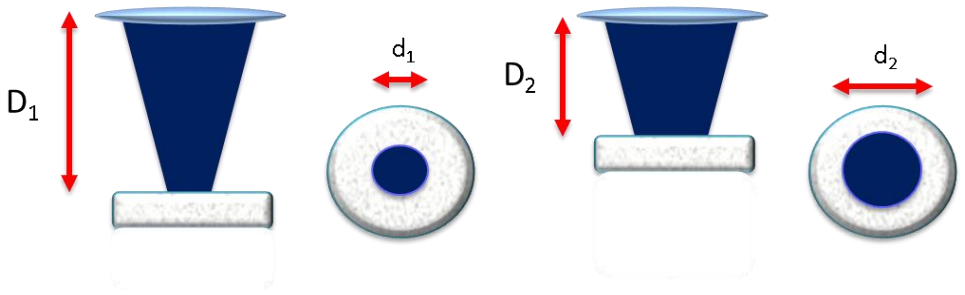
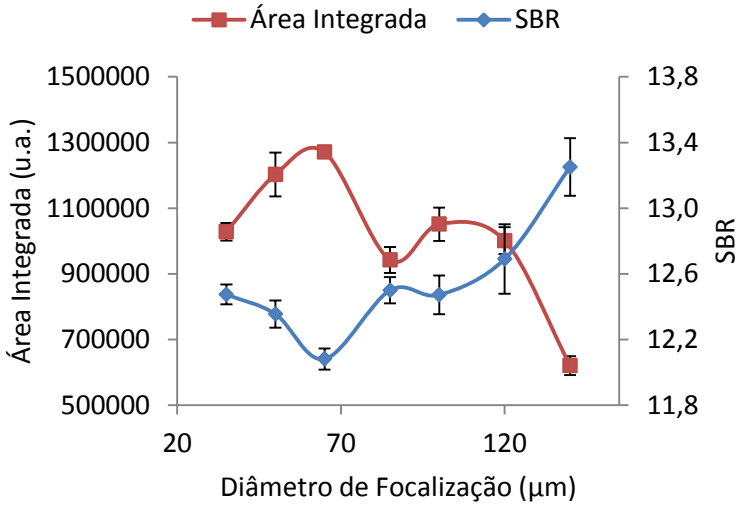
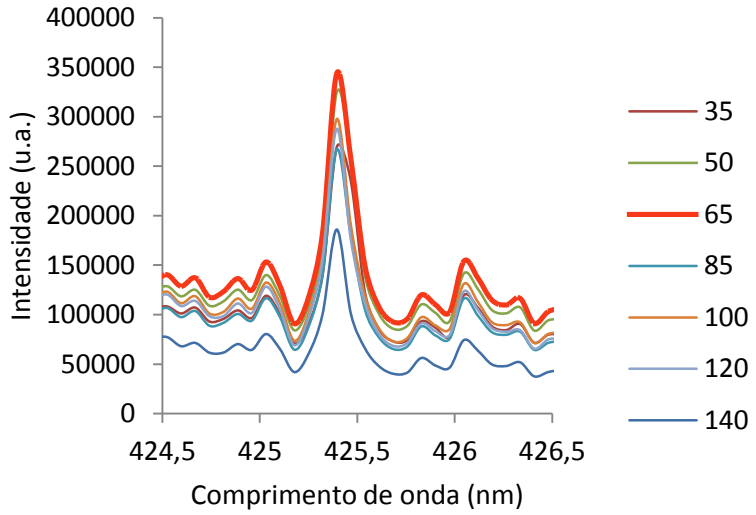


Figura 10 – Esquema ilustrativo do sistema óptico de focalização do laser utilizando uma lente plano-convexa (D: distância lente-amostra, d: diâmetro de focalização).

Para otimização do diâmetro de focalização, os valores de área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e o valor da SBR foram obtidos variando-se esse parâmetro de 35 a 140 µm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 11, assim como os espectros obtidos na região correspondente ao comprimento de onda de 425,435 nm para cada um dos diâmetros de focalização estudados.



(a)



(b)

Figura 11 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do diâmetro de focalização. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com diâmetros de focalização variando de 35 a 140 µm.

Observa-se na Figura 11 (a) duas regiões distintas, a primeira entre 25 e 65µm, na qual há um aumento progressivo na área integrada do sinal de emissão do analito e

a segunda entre 85 e 140 µm na qual há uma redução progressiva na área integrada do sinal de emissão do analito.

O aumento progressivo na primeira região pode ser explicado como sendo em função predominantemente da massa ablada, pois com o aumento do diâmetro de focalização, maior a massa de material ablada e maior o número de átomos vaporizados e excitados, consequentemente maior a intensidade de emissão.

Na segunda região, o fator determinante é a fluência, pois a energia por pulso de laser foi mantida constante, sendo assim, com o aumento do diâmetro de focalização a energia por área irradiada é menor e, consequentemente, menor a energia absorvida para excitação e menor a intensidade de emissão.

Além disso, a ablação de uma massa maior de amostra com o aumento do diâmetro de focalização, leva ao aumento no número de partículas suspensas na câmara de ablação o que pode ocasionar espalhamento ou absorção significativos da radiação emitida pelo analito. Dessa forma, esses fatores, podem também ser responsáveis pela menor intensidade de emissão detectada quando se aplica diâmetros de focalização maiores.

Observa-se que um valor maior da SBR foi obtido para o diâmetro de focalização de 140 µm, no entanto, não se trata de um aumento significativo e nesse caso a intensidade do sinal de emissão do analito é praticamente duas vezes menor que as obtidas nos demais diâmetros de focalização. Diante desses resultados, o diâmetro de focalização de 65 µm foi selecionado, por apresentar a maior intensidade de sinal de emissão do analito.

5.2.1.2. Tempo de atraso

O tempo de atraso é o tempo decorrido entre a incidência do laser na amostra para formar o plasma e o início da integração dos sinais de emissão (Miziolek *et al.*, 2006; Radziemski e Cremers, 2006). Como o laser é uma fonte pulsada, o espectro resultante altera-se rapidamente com o tempo. A Figura 12 apresenta,

esquematicamente, a evolução temporal do plasma em um sistema LIBS de nanosegundos.

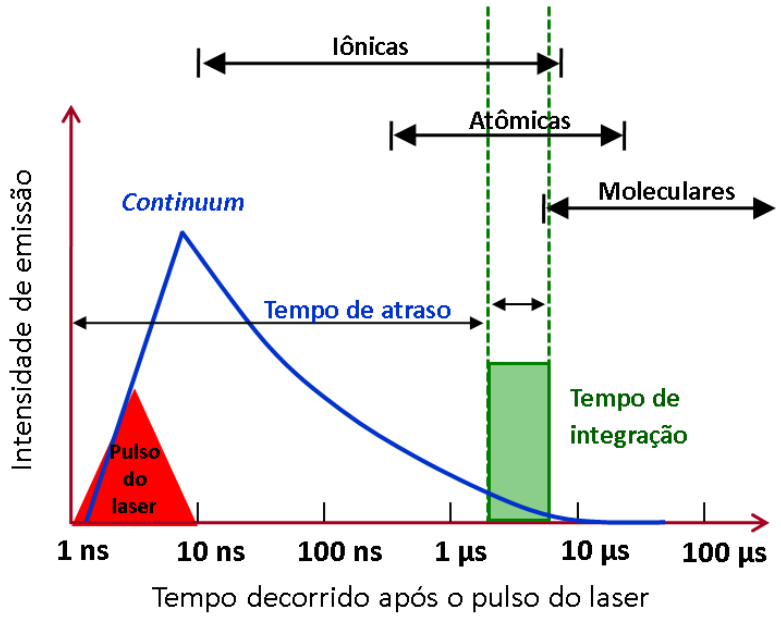
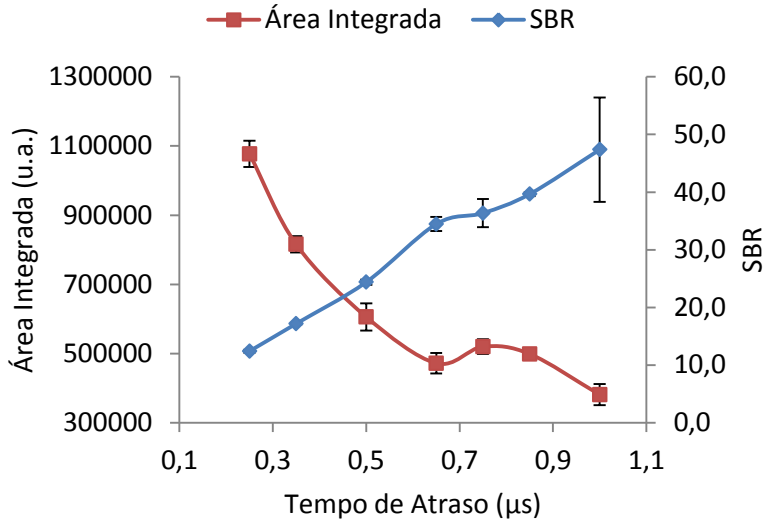


Figura 12 – Evolução temporal do plasma em um sistema LIBS de nanosegundos. (Fonte: (Miziolek *et al.*, 2006), adaptada por Francisco José Krug).

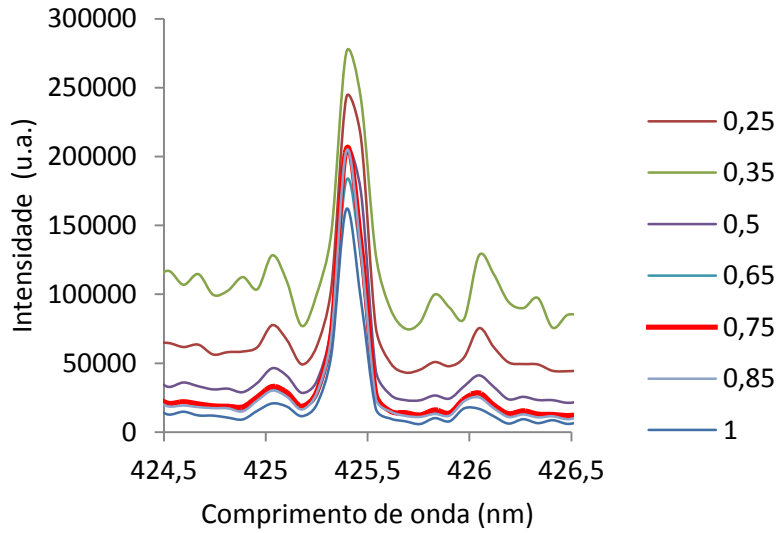
Imediatamente após a interação do laser com a amostra, ocorre a emissão do *continuum* (emissão de fundo) e de espécies iônica excitadas (Radziemski e Cremers, 2006). O *continuum* é a "luz branca" emitida pelo plasma devido, entre outros fenômenos, a recombinação de elétrons livres com os íons. A emissão do *continuum* apresenta pouca variação de intensidade com relação aos comprimentos de onda e não fornece muitas informações espectrais. Com o decaimento do plasma, ocorre uma diminuição da intensidade de emissão da radiação proveniente do *continuum* e o espectro começa a ser caracterizado pela radiação emitida por átomos neutros e moléculas simples formadas pela recombinação de espécies atômicas (Miziolek *et al.*, 2006; Radziemski e Cremers, 2006).

Se a integração do sinal é feita durante todo tempo de emissão do plasma, o *continuum* pode interferir na detecção de emissões mais fracas como as provenientes de elementos traço. Portanto, o tempo de atraso ideal é aquele no qual já houve o decaimento do *continuum*, garantido-se assim que as linhas de emissão do elemento de interesse se tornem mais nítidas, em função do aumento da razão sinal-sinal de fundo (Miziolek *et al.*, 2006).

Para otimização do tempo de atraso, os valores de área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e o valor da SBR foram obtidos variando-se esse parâmetro de 0,25 a 1 µs. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13, assim como os espectros obtidos na região correspondente ao comprimento de onda de 425,435 nm em cada um dos tempos de atraso estudados.



(a)



(b)

Figura 13 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do tempo de atraso. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com tempos de atraso variando de 0,25 a 1 µs.

Na Figura 13(a), observa-se que o valor da SBR aumenta com o aumento do tempo de atraso, um indicativo de que a emissão do *continuum* está diminuindo mais

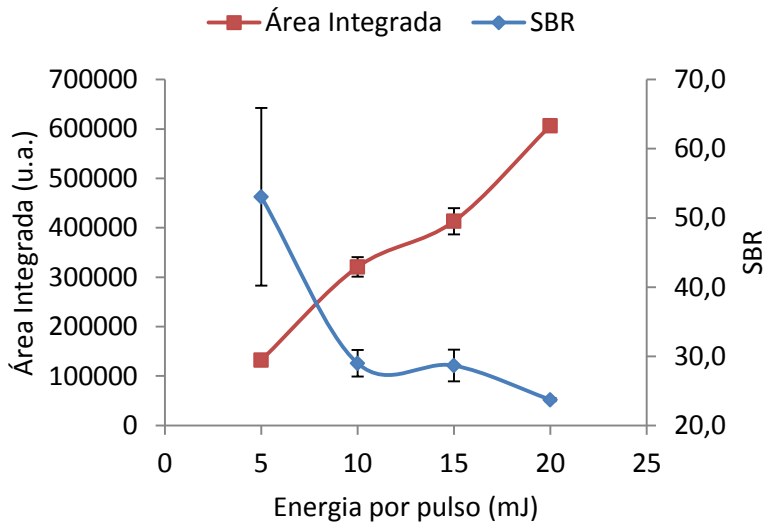
rapidamente que o decaimento da emissão para a linha atômica selecionada. Para o tempo de atraso de 1 µs a emissão do *continuum* praticamente não é observada (Figura 13(b)), no entanto, há uma perda significativa na intensidade do sinal de emissão. Dessa forma, considerando-se o melhor compromisso entre a área integrada do sinal de emissão do analito e a SBR, o tempo de atraso de 0,75 µs foi selecionado.

5.2.1.3. Energia por pulso

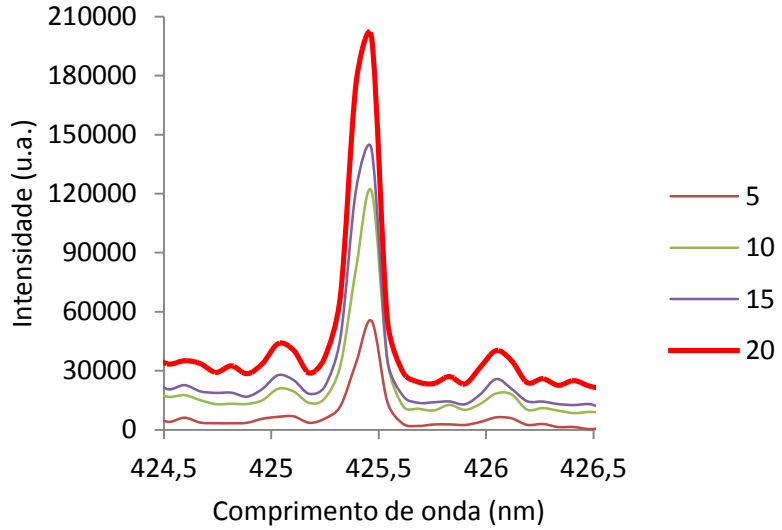
Para otimização da energia por pulso, os valores de área integrada do sinal de emissão do analito e o valor da SBR foram obtidos variando-se esse parâmetro de 5 a 20 mJ. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 14, assim como os espectros obtidos na região correspondente ao comprimento de onda de 425,435 nm para cada um dos valores de energia por pulso utilizados.

Irradiâncias mais altas levam a formação de plasmas com maiores temperaturas, o que favorece um maior grau de dissociação e de excitação, assim como o aumento da sensibilidade analítica (Santos Junior *et al.*, 2006). Dessa forma, conforme o esperado, verificou-se um aumento progressivo da intensidade do sinal de emissão do analito com o aumento da energia por pulso empregada.

O maior valor da SBR foi encontrado para a energia de 5 mJ pulso^{-1}, no entanto, o valor de RSD também é o mais alto. Para os demais valores de energia por pulso, a SBR sofre um decréscimo com o aumento desse parâmetro, porém em uma proporção menor do que o aumento observado na intensidade dos sinais de emissão. Diante desses resultados, a energia de 20 mJ pulso $^{-1}$ foi escolhida.



(a)



(b)

Figura 14 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função da energia por pulso. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com energias por pulso variando de 5 a 20 mJ pulso^{-1}.

5.2.1.4. Número de pulsos

Como o tipo de amostragem utilizado é o de linhas, no qual o sistema dispara continuamente o laser com uma determinada taxa de repetição ao longo de um caminho de tamanho pré-definido, alterando-se o comprimento do caminho de

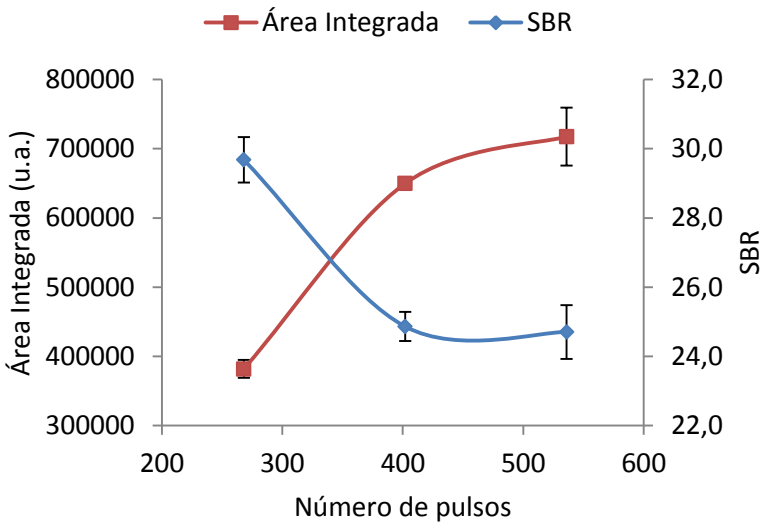
amostragem e mantendo constante a velocidade com a qual a amostra se desloca é possível avaliar o efeito do número de pulsos na intensidade do sinal obtido.

Para otimização do número de pulsos, os valores de área integrada do sinal de emissão do analito e o valor da SBR foram obtidos variando-se esse parâmetro de 268 a 536 pulsos. Para isso a velocidade de deslocamento da amostra foi mantida constante em 0,15 mm s^{-1} e o comprimento do caminho de amostragem foi modificado entre 4 e 6 mm. Os valores estabelecidos estão apresentados na Tabela 4.

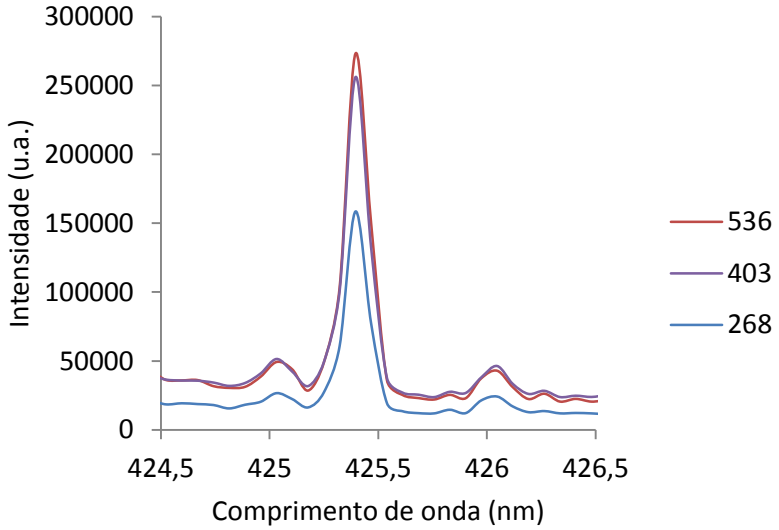
Tabela 4 – Velocidade de deslocamento da amostra e comprimento da linha amostrada para otimização do número de pulsos.

Número de pulsos	**Velocidade (mm s^{-1})**	**Comprimento do caminho de amostragem (mm)**
268	0,15	4
402	0,15	6
536	0,15	8

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15, assim como os espectros obtidos na região correspondente ao comprimento de onda de 425,435 nm para cada um dos valores de número de pulsos utilizados.



(a)



(b)

Figura 15 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do número de pulsos. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda com números de pulso variando de 268 a 536 pulsos.

É esperado que com o aumento do número de pulsos e, consequentemente, da massa de amostra ablada, o sinal de emissão aumente, no entanto é possível que seja verificado também o efeito de absorção e espalhamento da radiação emitida devido ao aumento de partículas suspensas na câmara de ablação.

Observa-se na Figura 15 (a), que o aumento no número de pulsos de 268 para 403 ocasiona um aumento no valor de área integrada do sinal de emissão do analito, no entanto, o aumento no número de pulsos de 403 para 536 não apresenta esse

mesmo comportamento, o que se observa é uma saturação na intensidade do sinal. Já a SNR sofre um decréscimo com o aumento do número de pulsos de 268 para 403, porém em uma proporção menor do que o aumento obervado na intensidade dos sinais de emissão. Diante desses resultados o número de pulsos igual a 403 foi escolhido.

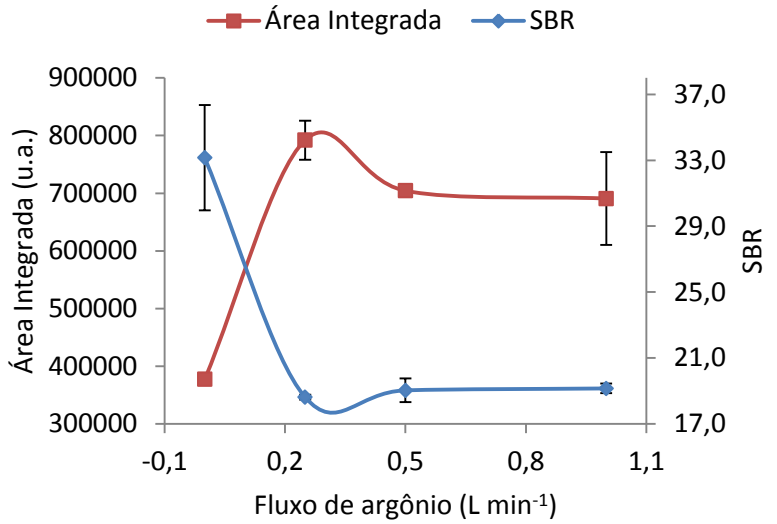
5.2.1.5. Fluxo de argônio

A atmosfera em que ocorre o processo de ablação também pode influenciar as determinações por LIBS, principalmente, na análise de amostras orgânicas. A análise desse tipo de amostra por LIBS é muito sensível à interação entre o plasma e o ar ambiente devido a emissões de elementos e compostos orgânicos resultantes da dissociação e/ou da recombinação entre o plasma e o ar (Baudelet *et al.*, 2007). Assim, a realização das medidas em uma atmosfera composta por um gás inerte, como o argônio, pode ser útil para evitar a ocorrência de um pronunciado efeito de matriz na análise desse tipo de amostra.

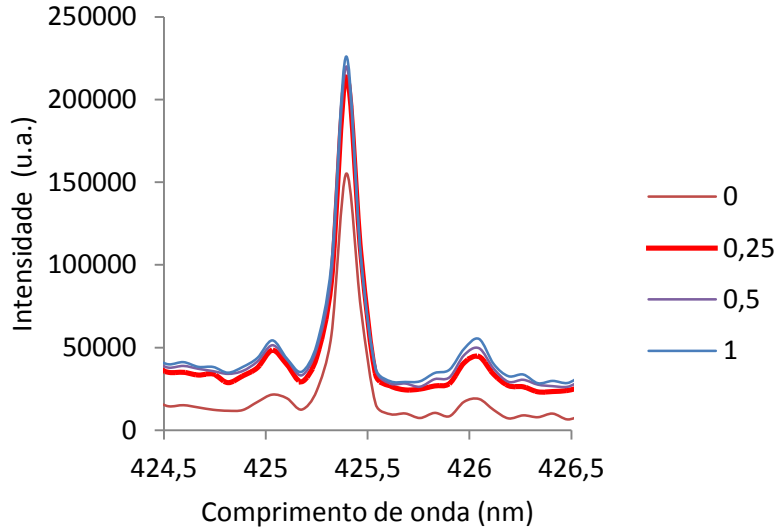
Além da redução de interferências moleculares, a realização das análises em atmosfera de argônio promove um reforço da intensidade da ignição (Miziolek *et al.*, 2006) e pode evitar o acúmulo de material particulado.

Para otimização do fluxo de argônio, os valores de área integrada do sinal de emissão do analito e o valor da SBR foram obtidos variando-se esse parâmetro de 0 a 1 L min^{-1}, inicialmente realizou-se ainda uma purga com duração de 90 segundos na câmara de ablação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 16, assim como o espectro obtido na região correspondente ao comprimento de onda de 425,4 nm para cada um dos valores de fluxo de argônio utilizados.

Observa-se que embora o uso de argônio proporcione um aumento no valor de área integrada do sinal de emissão do analito, há uma redução significativa no valor da SBR. Dessa forma, optou-se por não empregar o fluxo de argônio, levando-se em consideração a possibilidade de se realizar análise *in situ* e o fato que o uso de gás acrescenta custos à análise.



(a)



(b)

Figura 16 – (a) Área integrada do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm e SBR em função do fluxo de argônio. (b) Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435nm em função do comprimento de onda com fluxo de argônio variando de 0 a 1 L min^{-1}.

5.2.1.6. Parâmetros instrumentais do LIBS otimizados

Os parâmetros instrumentais do LIBS otimizados, que foram empregados nos estudos subsequentes, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros instrumentais do LIBS otimizados.

Parâmetros Instrumentais	Valores
Diâmetro de focalização	65 µm
Tempo de atraso	0,75 µs
Energia por pulso	20 mJ pulso^{-1}
Número de pulsos	403
Fluxo de Argônio	Ausente

* massa de cerâmica/massa de celulose: 0,35 g/ 0,15 g

A Figura 17 ilustra a importância de se realizar a otimização dos parâmetros instrumentais do equipamento. Após a otimização observa-se uma melhora significativa na razão entre a área integrada do sinal de emissão do analito e a área integrada do sinal de emissão de fundo, garantindo assim que a linha de emissão de interesse seja melhor resolvida.

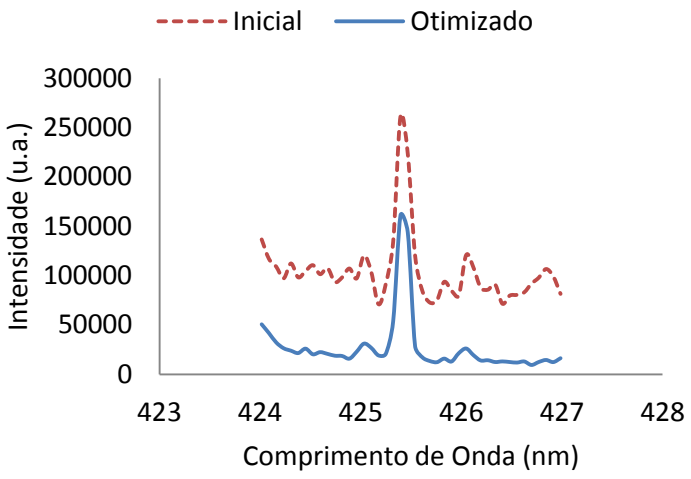


Figura 17 – Intensidade do sinal de emissão de Cr(I) 425,435 nm em função do comprimento de onda antes e depois da otimização dos parâmetros instrumentais.

5.2.2. Emprego de cerâmica impregnada com Cr como material calibrante sintético

Pastilhas preparadas com concentrações crescentes de Cr foram empregadas como material calibrante sintético na construção da curva de calibração do LIBS, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados anteriormente.

A curva analítica de calibração foi plotada a partir dos valores de área integrada dos sinais de emissão de Cr em função da concentração de Cr presente na cerâmica, como pode ser observado na Figura 18.

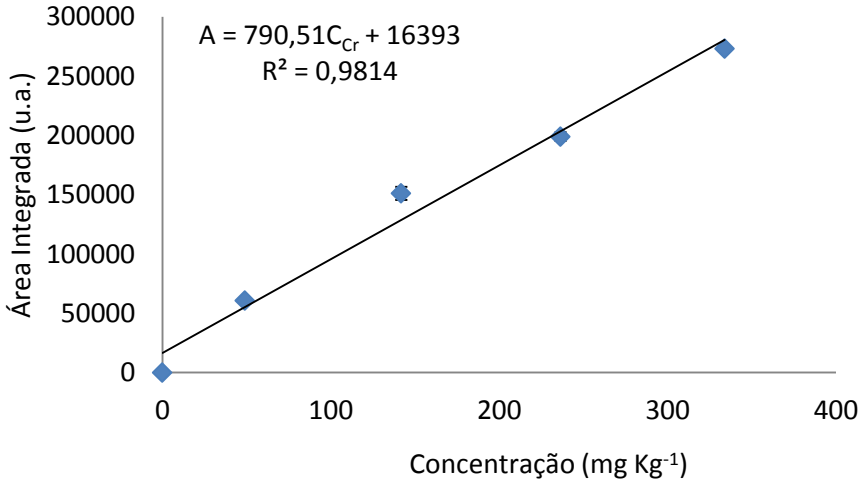


Figura 18 – Curva analítica de calibração para a quantificação de Cr em cerâmica por LIBS.

A curva de calibração analítica $A = 790{,}51C_{Cr} + 16393$, na qual C_{Cr} é a concentração do analito em mg kg^{-1} e A a área integrada do sinal de emissão do analito, possui coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9814 o que demonstra uma satisfatória correlação linear entre os valores de área integrada do sinal de emissão do analito e concentração de Cr nas pastilhas.

5.2.2.1. O uso de Si como padrão interno

A técnica LIBS está susceptível a alterações instrumentais e operacionais. A ablação de uma quantidade diferente de amostra em cada espectro gerado, é um

exemplo de parâmetro que pode afetar o desempenho analítico. A padronização interna pode ser utilizada com a finalidade de compensar esses erros intrínsecos e garantir uma maior qualidade dos resultados.

Esse método baseia-se na comparação do sinal analítico do analito com um ou mais sinais de referência de elementos previamente selecionados. Quando a padronização interna é usada, supõe-se que tanto o analito, quanto o padrão interno são igualmente perturbados por alterações nas condições instrumentais e operacionais (Fernandes *et al.*, 2003).

Nesse caso optou-se por verificar o efeito do padrão interno escolhendo um elemento existente em abundância na própria matriz da amostra, no caso o Si. Dessa forma, a razão do sinal analítico pelo sinal do padrão interno é utilizada para construção da curva analítica de calibração ao invés do sinal analítico apenas, com isso há a possibilidade de compensar qualquer perturbação negativa ou positiva nos sinais (Fernandes *et al.*, 2003).

A curva de calibração analítica obtida utilizando Si como padrão interno está apresentada na Figura 19.

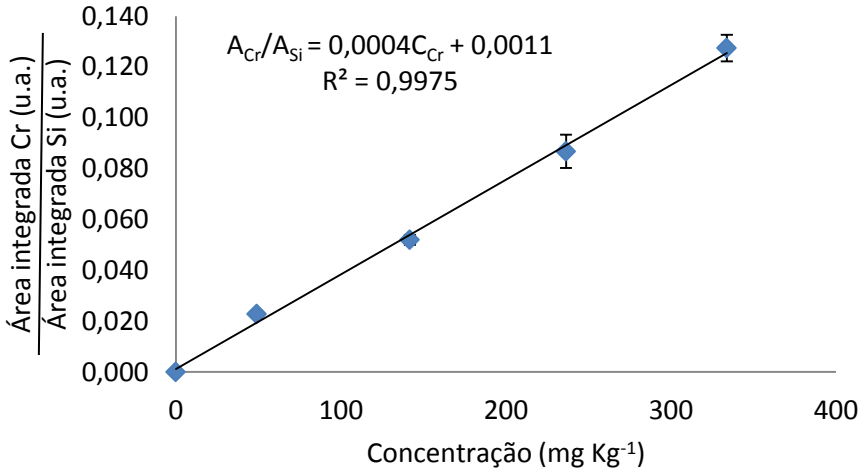


Figura 19 – Curva analítica de calibração para a quantificação de Cr em cerâmica por LIBS utilizando Si como padrão interno.

Como esperado, há uma melhora na correlação linear, constatada ao se comparar os coeficientes de determinação das curvas analíticas com e sem o uso de Si

como padrão interno, sendo os valores de R^2 iguais a 0,9814 e 0,9975, respectivamente.

5.2.3. Aplicabilidade do método

As concentrações de Cr(III) e Cr(VI) determinadas por F AAS em uma amostra de água da torneira, coletada no laboratório, são inferiores ao limite de detecção do método (LOD) (0,02mg L^{-1}), portanto, um teste de recuperação foi realizado como uma alternativa para se verificar a aplicabilidade do método proposto.

Desse modo, 80 mL da amostra de água de torneira enriquecida com 0,9 mg L^{-1} de Cr(III) e 0,9 mg L^{-1} de Cr(VI) foi submetida ao procedimento de extração proposto utilizando 0,4g do material cerâmico. A recuperação de Cr(III) empregando e não empregando Si como padrão interno foi, respectivamente, 105$\pm$2 e 106$\pm$5%.

Notou-se que o uso de silício como padrão interno, embora melhore o coeficiente de determinação da curva analítica de calibração, não afeta de modo significativo a exatidão do resultado obtido, mas proporciona um aumento no desvio padrão das medidas. Concluiu-se portanto, que a curva analítica de calibração que não faz uso do silício como padrão interno pode ser adequadamente empregada.

Os procedimentos de extração do analito em fase sólida, como o proposto, em geral, promovem a pré-concentração do analito, o que em LIBS é de grande relevância para se aumentar a sensibilidade da técnica. O coeficiente de pré-concentração (K) pode ser expresso em termos de massa (Equação 5, adaptada de Cortez e Pasquini (Cortez e Pasquini, 2013)):

$$K_{m/m} = \frac{m_{amostra}}{m_{cerâmica}} \qquad \text{Equação 5}$$

Na qual $K_{m/m}$ é o coeficiente de pré-concentração em termos de massa, e $m_{amostra}$ e $m_{cerâmica,}$ são as massas da amostra de água e de cerâmica, respectivamente. Dessa forma, na determinação de Cr(III) descrita acima em que o elemento presente inicialmente em 80 mL de água foi pré-concentrado em 0,4 g de cerâmica, tem-se um coeficiente de pré-concentração igual a 200.

O limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método para a determinação de Cr no material cerâmico por LIBS, calculados a partir dos valores de desvio padrão (SD) de 10 leituras do branco (pastilha confeccionada com material cerâmico sem Cr adsorvido) e do coeficiente angular (a) (Equações 6 e 7) da curva de calibração (Figura 18), são respectivamente 21 mg kg^{-1} e 70 mg kg^{-1}, equivalentes a 0,1 mg L^{-1} e 0,35 mg L^{-1}, considerando-se o coeficiente de pré-concentração igual a 200 (m/m).

$$LOD = \frac{3.SD}{a}$$ Equação 6

$$LOQ = \frac{10.SD}{a}$$ Equação 7

Teve-se também a intenção de se verificar a recuperação de Cr total, para isso 40 mL da mesma amostra de água de torneira, foi submetida ao procedimento de redução com Fe(II) e adsorção em 0,4g de cerâmica, no entanto, um problema técnico envolvendo o equipamento LIBS não possibilitou a análise de tal material e a solução sobrenadante foi então analisada por F AAS. A concentração de Cr encontrada estava abaixo no limite de detecção do método (LOD = 0,02 mg L^{-1}) e acredita-se, portanto, que a análise por LIBS forneceria resultados de acordo com o esperado.

6. CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados constatou-se que a cerâmica é aplicável como material adsorvente na extração, pré-concentração e especiação de Cr em soluções, sendo este um processo rápido, de baixo custo, cuja eficiência é pouco afetada pela presença de outro eletrólitos.

Os estudos relacionados a otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS permitiram avaliar seus efeitos na área integrada do sinal de emissão do analito e na razão entre a área integrada do sinal de emissão do analito e do sinal de fundo. Os resultados indicaram que um diâmetro de focalização de 65 µm, um tempo de atraso de 0,75 µs, a energia por pulso de 20 mJ e um número de pulsos igual a 403 podem ser recomendados para a medição de Cr no material cerâmico.

Nessas condições e utilizando cerâmica enriquecida com concentrações crescentes de Cr como material calibrante sintético, obteve-se uma curva analítica de calibração com correlação satisfatória entre a área integrada do sinal de emissão do analito e a concentração de Cr na cerâmica.

Uma amostra de água de torneira enriquecida com 0,9 mg L^{-1} de Cr(III) e 0,9 mg L^{-1} de Cr(VI) foi analisada pelo método proposto, sendo possível constatar a adsorção seletiva da espécie Cr(III), com recuperação de 105$\pm$2 e 106$\pm$5%, empregando e não empregando Si como padrão interno, respectivamente.

Embora a determinação de Cr total não tenha sido realizada no LIBS por problema técnicos, acredita-se que a mesma seria possível, visto que extração total do elemento presente na amostra pela cerâmica foi evidenciada após a redução da espécie Cr(VI) a Cr(III) empregando Fe(II) como agente redutor.

7. REFERÊNCIAS

ALVES, C. R.; ASSIS, O. B. G. Changes on surface of commercial ceramic filtration candles, via sol-gel, aiming at an increase in organophilicity. **Cerâmica,** v. 59, n. 350, p. 225-230, 2013.

BAUDELET, M. et al. Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 62, n. 12, p. 1329-1334, 2007.

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

CARVALHO, G. G. A. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectrometry for the determination of macro and micronutrients in pharmaceutical tablets. **Journal of analytical atomic spectrometry,** v. 25, n. 6, p. 803-809, 2010.

CHEN, Z. et al. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 63, n. 1, p. 64-68, 2008.

CORTEZ, J.; PASQUINI, C. Ring-oven based preconcentration technique for microanalysis: simultaneous determination of Na, Fe, and Cu in fuel ethanol by laser induced breakdown spectroscopy. **Analytical chemistry,** v. 85, n. 3, p. 1547-1554, 2013.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science,** v. 93, n. 1, p. 135-224, 2001.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 281, n. 2, p. 424-431, 2005.

DE AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova,** v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.

DOBROWOLSKI, R.; OTTO, M. Study of chromium (VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application. **Adsorption,** v. 16, n. 4-5, p. 279-286, 2010.

FERNANDES, K. G. et al. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova,** v. 26, n. 2, p. 249-252, 2003.

FREITAS, P. A. D. M. **Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH**. 2007. Tese de Doutorado Universidade de São Paulo

GODOI, Q. et al. Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 64, n. 6, p. 573-581, 2009.

HAHN, D. W.; LUNDEN, M. M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. **Aerosol Science & Technology,** v. 33, n. 1-2, p. 30-48, 2000.

HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied spectroscopy,** v. 66, n. 4, p. 347-419, 2012.

LANGELLA, A. et al. NH4+, Cu2+, Zn2+, Cd2+ and Pb2+ exchange for Na+ in sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. **Micropor. Mesopor. Mater,** v. 37, p. 337-343,

LEME, F. O. **Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para análise de embalagens plásticas**. 2011. Tese de Doutorado Universidade de São Paulo

LIU, Y. et al. Speciation, adsorption and determination of chromium (III) and chromium (VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrophotometry. **Journal of separation science,** v. 36, n. 24, p. 3949-3957, 2013.

LUZ, M. S.; OLIVEIRA, P. V. Chromium speciation in waters using silica nanoparticles organofunctionalized with APTES and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry,** v. 4, p. 194-200, 2011.

MEERAVALI, N. N.; MADHAVI, K.; KUMAR, S. J. A sensitive sequential non-chromatographic speciation analysis of chromium in natural/wastewaters by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry,** v. 26, n. 1, p. 214-219, 2011.

MIER, M. V. et al. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange. **Water Research,** v. 35, n. 2, p. 373-378, 2001.

MIZIOLEK, A. W.; VINCENZO, P.; ISRAEL, S. **Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications**: New York, USA: Cambridge University Press 2006.

MORITA, T.; ASSUNPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança, descarte de produtos químicos**. E. Blucher, 1972.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management & Research,** v. 15, n. 4, p. 383-394, 1997.

PASQUINI, C. et al. Laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 18, n. 3, p. 463-512, 2007.

PORCIONATO, R.; ÍNTIMA, D. P.; NOMURA, C. S. Preparation of ceramics spiked with cadmium and lead as synthetic calibrating material. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry,** v. 1, p. 49-53, 2010.

RADZIEMSKI, L. J.; CREMERS, D. A. **Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy**: John Wiley & Sons, West Sussex, England 2006.

SACCHI, C. A. Laser-induced electric breakdown in water. **Jornal of the Optical Society of America,** v. 8, n. 2, p. 337-345, 1991.

SANCHEZ-FERNANDEZ, M. E. et al. An oxidative procedure for the electrochemical determination of chromium (VI) using modified carbon paste electrodes. **Bulletin of Electrochemistry,** v. 21, n. 12, p. 529-535, 2005.

SANTOS JUNIOR, D. et al. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)-fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, 2006.

SCHROEDER, D. C.; LEE, G. F. Potential transformations of chromium in natural waters. **Water, Air, and Soil Pollution,** v. 4, n. 3-4, p. 355-365, 1975.

TAVALLALI, H.; DEILAMY-RAD, G.; PEYKARIMAH, P. Preconcentration and speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase. **Environmental monitoring and assessment,** v. 185, n. 9, p. 7723-7738, 2013.

TREVIZAN, L. C. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 63, n. 10, p. 1151-1158, 2008.

WINDOM, B. C.; DIWAKAR, P. K.; HAHN, D. W. Dual-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy for analysis of gaseous and aerosol systems: Plasma-analyte interactions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 61, n. 7, p. 788-796, 2006.

WINEFORDNER, J. D. et al. 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, n. 9, p. 1061-1083, 2004.

ZHU, D. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of trace metals in aqueous solution using bamboo charcoal as a solid-phase extraction adsorbent. **Analytical Methods,** v. 4, n. 3, p. 819-823, 2012.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Alexandrina Aparecida Costa Carvalho

Local e data de nascimento: São Bento do Sapucaí, SP, 19 de novembro de 1986

EDUCAÇÃO

- Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. Mestre em Ciências (Química Analítica). 2016.
- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil. Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas. 2010.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- Curso: Configuração e operação do Software Tiamo no equipamento Titrando 808 com amostrador 814. Carga horária: 19 horas. Metrohm, São Paulo, 2012.
- Curso: Avaliação de Incerteza da Medição. Carga horária: 4 horas. Mettler-Toledo, São Paulo, 2012.
- Curso: Incerteza de Medições em Ensaios Químicos. Carga horária: 16 horas. Centro de Educação Profissional, São Paulo, 2011.
- Curso: Validação de Métodos Analíticos. Carga horária: 16 horas. Centro de Educação Profissional, São Paulo, 2011.

OCUPAÇÃO

- Bolsista de Doutorado, Capes. Processo: 33002010191P0. Vigência: 01/03/2016 a 29/02/2020.

HISTÓRICO PROFISSIONAL

- Química no Laboratório de Controle de Processos e Qualidade. Votorantim Metais, Alumínio, SP. 03/2011 a 12/2012.
- Estagiária em Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento. Rhodia Poliamida e Especialidades, Paulínia, SP. 08/2007 a 2009.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

- **CARVALHO, A.A.C.**; SILVESTRE, D. M.; NOMURA, C. S. Estudo de parâmetros na determinação de Crômio em água por LIBS utilizando cerâmica como material adsorvente. 4° Congresso Latin America, São Paulo, 2015.
- OLIVEIRA, A. P.; **CARVALHO, A.A.C.**; NOMURA, C.S.; NAOZUKA, J. Determinação de elementos essenciais em feijão Azuki (Vigna angularis) por ICP OES. 2015. 4° Congresso Latin America, São Paulo, 2015.
- **CARVALHO, A.A.C.**; SILVESTRE, D.M. ; NAOZUKA, J.; NOMURA, C.S. Especiação de Crômio em água usando cerâmica com fase sólida. 4° Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, Curitiba, 2014.
- **CARVALHO, A.A.C.**; CARVALHO, D.R.; PAULA, T.A.; PAIVA, A.P.S.; SILVA, M.C.S.; ASSUNCAO, L.S.; KAZUYA, M.C.; NOMURA, C.S.; NAOZUKA, J. Potencial de absorção de Selênio pelo micélio de *Pleurotus ostreatus*. 4° Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, Curitiba, 2014.

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

- 4° Congresso Analitica Latin America. São Paulo, SP, 2015.
- II Workshop Sobre Laser em Química Analítica. São Carlos, SP, 2015.
- 4° Encontro Brasileiro sobre Especiação Química. Curitiba, PR, 2014.
- I Workshop Sobre Laser em Química Analítica. São Paulo, SP, 2014.

ATIVIDADES ACADÊMICAS

- Monitora da disciplina QFL 0230 (Química Analítica), sob supervisão da Profa. Dra. Marina Maggi Tavares. Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE). IQ/USP. 2° semestre de 2014.
- Treinamento Técnico 1 "Materiais Multicomponentes Poliméricos" com bolsa FAPESP (Processo 10/12874-7), sob orientação da Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti. IQ/Unicamp. 2° semestre de 2010.
- Monitora da disciplina QG 100 (Química Geral), sob supervisão do Prof. Dr. Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi. Programa de Apoio Didático (PAD). IQ/Unicamp. 1° semestre de 2010.
- Intercâmbio Acadêmico para Universidade Técnica de Lisboa pelo programa de mobilidade Santander-Unicamp, com bolsa auxílio adquirida por méritos acadêmicos. Universidade Técnica de Lisboa. 2° semestre de 2009.

OUTRAS INFORMAÇÕES

- Artigo em fase final de redação:

CARVALHO, A.A.C.; SILVESTRE, D.M.; LEME; F.O.; NAOZUKA, J.; INTIMA, D.P.; NOMURA, C.S. Feasibility use of ceramics as solid support for Cr(III) preconcentration in water and detection by LIBS.