

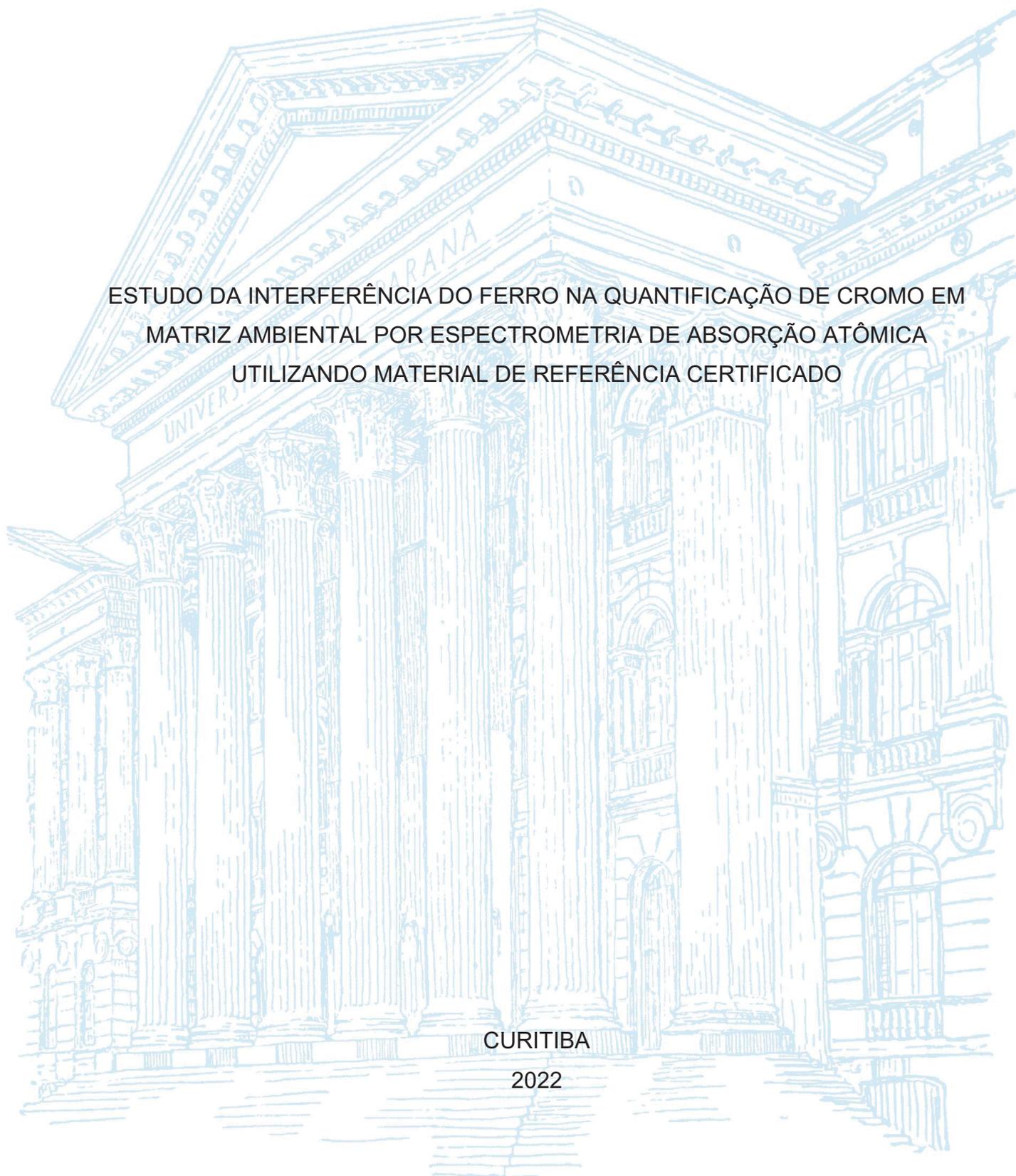
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DÉBORA GONÇALVES DA SILVA

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO FERRO NA QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM  
MATRIZ AMBIENTAL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
UTILIZANDO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

CURITIBA

2022



DÉBORA GONÇALVES DA SILVA

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO FERRO NA QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM  
MATRIZ AMBIENTAL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA  
UTILIZANDO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em parceria com a Universidade de Stuttgart e do Sistema Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná (SENAI), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Débora Gonçalves da.

Estudo da interferência do ferro na quantificação de cromo em matriz ambiental por espectrometria de absorção atômica utilizando material de referência certificado. / Débora Gonçalves da Silva. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial; Universidade de Stuttgart e SENAI-PR.

Orientadora: Profa. Dra. Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti.

1. Ferro. 2. Cromo. 3. Fertilizantes. 4. Espectrometria. I. Cerutti, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial. III. Universidade de Stuttgart. IV. SENAI-PR. V. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MEIO AMBIENTE  
URBANO E INDUSTRIAL - 40001016057P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de DEBORA GONÇALVES DA SILVA intitulada: ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DE FERRO NA QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM MATRIZ AMBIENTAL POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA UTILIZANDO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO, sob orientação da Profa. Dra. MYRIAM LORENA MELGAREJO NAVARRO CERUTTI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Março de 2022.

Assinatura Eletrônica

05/04/2022 17:01:01.0

MYRIAM LORENA MELGAREJO NAVARRO CERUTTI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

05/04/2022 11:58:30.0

REGINA WEINSCHUTZ

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/04/2022 09:41:28.0

ANDREA PINTO DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (55001974)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em especial ao Instituto de Tecnologia SENAI em Meio Ambiente e Química pela liberação do espaço para realização prática deste estudo e por custear as despesas.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial – PPGMAUI da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI – Sistema Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná e a Universidade de Stuttgart pela oportunidade de aprendizado.

À Profa. Dra. Myriam Lorena Melgarejo Navarro pela orientação e seus ensinamentos e por toda a paciência e gentileza que sempre teve comigo.

Aos meus familiares por sempre estarem me apoiando em qualquer projeto que disponibilizo a realizar.

Aos meus colegas de trabalho pela paciência e aos meus amigos por sempre me apoiarem.

Ao meu mentor espiritual e aos espíritos superiores por sempre estarem presentes e me guiando para seguir as minhas intuições para que esse dia chegasse e eu pudesse concretizar mais uma conquista.

A mim por não desistir todas as vezes que surgiram obstáculos.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho, muito obrigada!

“Quanto mais auxiliardes aos outros, mais amplo auxílio recebereis da Vida Mais Alta.” (Bezerra de Menezes, Psicografia Chico Xavier)

## RESUMO

O método de referência para a quantificação de cromo em matrizes ambientais recomenda a técnica analítica de espectrometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno. No entanto, estudos indicam que o ferro pode ser um interferente nesta análise, já que pode ocorrer a formação do complexo ferro-cromo. A primeira parte desta dissertação teve como foco evidenciar a interferência do ferro na quantificação de cromo utilizando materiais de referência certificados. Posteriormente, foi proposto um método de quantificação de cromo por espectrometria de absorção atômica em chama de óxido nitroso-acetileno. A exatidão da quantificação foi avaliada através do erro relativo e a precisão através do coeficiente de variação. Na segunda parte do estudo, foram adicionados cromo e ferro em concentrações conhecidas em água ultrapura. Essas amostras foram analisadas pelo método de referência e pelo método proposto, a fim de se estimar a partir de qual concentração o ferro pode tornar-se um interferente na quantificação de cromo. As amostras de materiais de referência certificados utilizadas continham alto teor de ferro e os testes iniciais mostraram a interferência causada pelo ferro na quantificação de cromo usando o método de referência, tendo apresentado recuperações compreendidas entre 59,8% e 83,5%. As mesmas amostras foram analisadas usando o método proposto e a recuperação ficou entre 98,2% e 101,1%, ou seja, dentro dos critérios estabelecidos. Os resultados indicam que, quando empregada a chama de óxido nitroso-acetileno, apresentam uma melhor exatidão e precisão. Os testes com adição dos analitos em água nos níveis 1, 2 e 3 revelaram que, a partir de 1 mg/L de ferro, este se apresenta como um interferente na quantificação de cromo utilizado a chama de ar-acetileno. Nos níveis 4 e 5 a interferência se manifesta a partir de 2 mg/L de ferro. O presente trabalho sugere que o método proposto, que utiliza a chama de óxido nitroso-acetileno, seja validado para a utilização na quantificação de cromo em matrizes ambientais, pois as legislações ambientais brasileiras estipulam limites de tolerância de ferro variando entre 0,30 e 300 mg/L.

Palavras-chave: ferro; cromo; FAAS; Iodo; fertilizantes.

## ABSTRACT

The reference method for chromium quantification in environmental matrices recommends the flame atomic absorption spectrometry technique using acetylene-air flame. However, studies have shown that iron might be an interferent in this analysis since an iron-chromium complex can be formed. The first part of this study focused on showing the interference caused by iron in chromium quantification using certified reference materials. Afterward, a method for chromium quantification by flame atomic absorption spectrometry using nitrous oxide/acetylene flame was proposed. The results' accuracy was evaluated considering the relative error and the precision was evaluated considering the coefficient of variation. In the second part of the study, known amounts of iron and chromium were added to ultrapure water. These samples were analyzed using both the reference method and the proposed method, in order to estimate the minimum concentration in which iron can become an interferent in chromium quantification. The certified reference material samples used had high iron content, and the initial tests showed the interference caused by iron in chromium quantification, with recoveries between 59.8% and 83.5%. The same samples were analyzed using the proposed method and the recoveries fell between 98.2% and 101.1%, hence meeting the established criteria. The results indicate that better accuracy and precision are achieved when using a nitrous oxide/acetylene flame. The tests in which the analytes were added to water on levels 1, 2, and 3 revealed that iron in concentrations of 1.0 mg/L and higher can be an interferent in chromium quantification with air/acetylene flame. On levels 4 and 5, the interference happens with iron concentrations of 2.0 mg/L and higher. The present study suggests the method to be validated and used for chromium quantification in environmental matrices since the Brazilian environmental laws define iron tolerance levels that vary between 0.30 and 300 mg/L.

Keywords: iron; chromium; FAAS; sludge; fertilizers.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – LÂMPADA DE CÁTODO OCO .....	21
FIGURA 2 – PROCESSO DE ATOMIZAÇÃO .....	22
FIGURA 3 – ESQUEMA MONOCROMADOR.....	24
FIGURA 4 – CRITÉRIO DE ACEITABILIDADE PARA O DESVIO PADRÃO RELATIVO .....	44
FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DA DIGESTÃO DOS MRC UTILIZANDO O MÉTODO EPA 3050B.....	45
FIGURA 6 – MÉTODO DE REFERÊNCIA SMWW DE QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM CHAMA DE AR/ACETILENO .....	46
FIGURA 7 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE REFERÊNCIA EM CHAMA A/AC.....	50
FIGURA 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO N/AC .....	54

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 1.....	65
GRÁFICO 2 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 2.....	66
GRÁFICO 3 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 3.....	67
GRÁFICO 4 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 4.....	67
GRÁFICO 5 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 5.....	68

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – LIMITES DE TOLERÂNCIA DECRETO 1190:2004.....	36
TABELA 2 – LIMITES DE TOLERÂNCIA CONAMA 357:2005 .....	37
TABELA 3 – LIMITES DE TOLERÂNCIA CONAMA 420:2009 .....	38
TABELA 4 – CERTIFICADO DE ANÁLISE FORNECIDO PELO FABRICANTE DO MRC DE FERTILIZANTES.....	40
TABELA 5 – CERTIFICADO DE ANÁLISE FORNECIDO PELO FABRICANTE DO MRC DE LODO .....	41
TABELA 6 – BFL COM ADIÇÃO DE ANALITOS .....	48
TABELA 7 – RESULTADO CROMO MRC FERTILIZANTES - A/Ac.....	51
TABELA 8 – RESULTADO CROMO MRC LODO - A/Ac .....	52
TABELA 9 – RESULTADO CROMO MRC FERTILIZANTES - N/Ac.....	55
TABELA 10 – RESULTADO CROMO MRC LODO - N/Ac.....	56
TABELA 11 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS A/Ac E N/Ac DOS RESULTADOS DO MRC DE FERTILIZANTES .....	56
TABELA 12 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS A/Ac E N/Ac DOS RESULTADOS DO MRC DE LODO .....	57
TABELA 13 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 1 - A/Ac.....	58
TABELA 14 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 2 - A/Ac.....	59
TABELA 15 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 3 - A/Ac.....	60
TABELA 16 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 4 - A/Ac.....	60
TABELA 17 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 5 - A/Ac.....	61
TABELA 18 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 1 - N/Ac .....	62
TABELA 19 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 2 - N/Ac .....	63
TABELA 20 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 3 - N/Ac .....	63
TABELA 21 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 4 - N/Ac .....	64
TABELA 22 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 5 - N/Ac .....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
A/Ac	- Ar/Acetileno
APA	- Área de Proteção Ambiental
BFL	- Branco Fortificado de Laboratório
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	- Environmental Protection Agency
FAAS	- Flame Atomic Absorption Spectrometry
HCL	- Hollow-cathode lamp
ISO	- International Organization for Standardization
IST	- Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química
MR	- Material de Referência
MRC	- Material de Referência Certificado
N/Ac	- Óxido Nitroso/Acetileno
NBR	- Norma Brasileira
NIST	- National Institute of Standards & Technology
NTU	- Unidade de Turbidez Nefelométrica
OMS	- Organização Mundial da Saúde
SMWW	- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1	OBJETIVO .....	17
1.1.1	Objetivo geral .....	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
2.1	ABSORÇÃO ATÔMICA.....	19
2.1.1	Histórico.....	19
2.1.2	Processo Atômico.....	20
2.1.3	Fontes de Radiação.....	21
2.1.4	Atomização em chama .....	22
2.1.5	Monocromador .....	23
2.1.6	Sistema Óptico .....	24
2.1.7	Detector .....	25
2.1.8	Aspectos gerais de interferentes da chama.....	26
2.2	MATRIZ AMBIENTAL.....	27
2.2.1	Solo .....	27
2.2.2	Sedimento .....	29
2.2.3	Resíduos Sólidos Industriais .....	29
2.2.4	Fertilizantes .....	29
2.3	MATERIAL DE REFERÊNCIA.....	30
2.4	FERRO .....	31
2.5	CROMO.....	32
2.6	FERRO X CROMO .....	34
2.6.1	Complexação ferro cromo .....	34
2.6.2	Redução cromo .....	35
2.7	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA.....	36
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
3.1	PADRÕES E REAGENTES.....	39
3.2	EQUIPAMENTOS.....	42
3.3	LIMPEZA DOS MATERIAIS .....	42
3.4	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	42
3.4.1	Quantificação do cromo nos MRC de fertilizantes e de lodo .....	43

3.4.1.1	Digestão dos MRC.....	44
3.4.1.2	Quantificação de cromo utilizando MRC pelo método de referência em chama A/Ac .....	45
3.4.1.3	Quantificação do cromo utilizando MRC pelo método proposto em chama N/Ac.....	46
3.4.2	Quantificação do cromo pela recuperação de adição de padrão.....	47
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
4.1	QUANTIFICAÇÃO DO CROMO UTILIZANDO MRC PELO MÉTODO DE REFERÊNCIA EM CHAMA A/AC .....	50
4.1.1	MRC em matriz de fertilizantes – A/Ac .....	51
4.1.2	MRC em matriz de lodo – A/Ac .....	52
4.2	QUANTIFICAÇÃO DE CROMO UTILIZANDO MRC PELO MÉTODO PROPOSTO N/AC.....	53
4.2.1	MRC em matriz de fertilizantes – N/Ac .....	54
4.2.2	MRC em matriz de lodo – N/Ac .....	55
4.3	QUANTIFICAÇÃO DE CROMO NAS AMOSTRAS BFL.....	57
4.3.1	Amostras BFL pelo método de referência em chama A/Ac .....	57
4.3.2	Amostras BFL pelo método proposto em chama N/Ac.....	61
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A espectrometria de absorção atômica com atomização em chama é uma técnica analítica rápida, conveniente, robusta e geralmente com alta seletividade, adequada para ser utilizada em laboratórios analíticos em larga escala. Em contrapartida, podem ocorrer erros aleatórios e sistemáticos como alterações na temperatura da chama, na vazão da aspiração da solução, na composição da amostra, entre outros, que podem prejudicar a precisão e exatidão dos resultados. O método de referência para quantificação de cromo em matrizes ambientais recomenda o uso da mistura de gases ar/acetileno para a formação da chama (USEPA, 2007; SMWW, 2017).

Segundo o método 7000B da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2007), a interferência mais evidente na espectrometria de absorção atômica é a interferência química. Uma das causas é a não absorção de átomos ligados na combinação da chama, o que pode ocorrer quando a temperatura da chama não é suficiente para dissociar a molécula ou quando o átomo dissociado é oxidado a um composto que não se dissociará na temperatura da chama.

A forma da complexação dos espectros de absorção é afetada pela variação de temperatura da chama. A temperatura da chama determina o número relativo de átomos excitados e não excitados. Quanto maior a temperatura, maior a sensibilidade da técnica, ou seja, maior a população total de átomos na chama. No entanto, para alguns metais esse aumento pode ocasionar a perda de átomos por ionização. A escolha do oxidante e do combustível da chama determina a eficiência da atomização, convertendo em átomos livres ou íons (SKOOG *et al.*, 2006).

O ferro é encontrado em grande quantidade na crosta terrestre, sendo um dos primeiros constituintes do corpo sólido da terra. É quantificado em alta concentração em matrizes ambientais, tornando-se um interferente para o ensaio de cromo por espectrometria de absorção atômica em chama de ar/acetileno (CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 2015).

O cromo é um contaminante inorgânico e tem recebido atenção especial, uma vez que na sua forma hexavalente é extremamente tóxico para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações baixas. Estes efeitos tóxicos para o homem e para os ambientes aquáticos são bastante conhecidos. Por seu

poder acumulativo, o cromo não é eliminado do organismo uma vez ingerido (CLAAS; MAIA, 2003).

A forma trivalente é um nutriente essencial para o ser humano, atuando na manutenção do metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o cromo trivalente no grupo 3, não carcinogênico e para o cromo hexavalente no grupo 1 como elemento cancerígeno para o ser humano (CETESB, 2017).

A avaliação de impactos ambientais é um instrumento legal no Brasil, fundamentado na Constituição Brasileira e indicado pela Política Nacional de Meio Ambiente, seguido por diretrizes apropriadas pela atuação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e de seus similares nos estados da federação brasileira. Dessa forma, se faz necessária a quantificação correta dos analitos, com confiabilidade e garantia dos resultados. Sabendo que matrizes ambientais podem ter altas concentrações de ferro, decidiu-se avaliar a sua interferência (BRASIL, 1981).

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a interferência do ferro na quantificação de cromo por espectrometria de absorção atômica em chama de ar/acetileno e em chama de óxido nitroso/acetileno.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Evidenciar a interferência do ferro na quantificação de cromo usando Material de Referência Certificado de lodo e de fertilizantes pelo método de referência em chama de ar/acetileno;
- b) Propor um método de quantificação de cromo por espectrometria de absorção atômica em chama de óxido nitroso/acetileno;

c) Estimar a partir de qual concentração o ferro efetivamente torna-se um interferente na quantificação de cromo utilizando o método de referência e o método proposto.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os assuntos relacionados à técnica analítica e aos analitos, Cr e Fe, para estudar as possíveis interferências no método de quantificação do cromo.

### 2.1 ABSORÇÃO ATÔMICA

#### 2.1.1 Histórico

Em 1672 Isaac Newton descobria a decomposição e recomposição da luz do sol por um prisma. A partir disso, vários experimentos foram realizados com espectros decorrentes da decomposição da luz solar (WELZ; SPERLING, 1999). Em 1801 ocorreram os primeiros estudos sobre a absorção de luz por Wollaston e a conclusão foi a de que existe no espectro solar uma radiação de energia mais alta que a luz violeta. Essa radiação, invisível a nossos olhos, foi chamada de ultravioleta. Por sua vez, Fraunhofer, usando inicialmente prismas e depois grades de difração, constatou que o espectro solar na realidade contém centenas de linhas negras sobre as cores e que algumas dessas linhas podem ser vistas no espectro solar (FILGUEIRAS, 1996).

Brewster, em 1820, observou que as raias que Fraunhofer havia descoberto em 1814 ocorriam devido à presença de vapores atômicos na atmosfera solar, os quais absorviam parte da radiação. Um tempo depois, estudando sistematicamente várias linhas do espectro dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, Kirchhoff e Bunsen estabeleceram o princípio da absorção. Em 1860 Kirchhoff afirmou que todos os corpos podem absorver radiação que eles próprios emitem (WELZ; SPERLING, 1999).

Max Planck, em 1900, afirmou que a energia não seria contínua, estabelecendo assim a lei quântica de absorção e emissão da radiação. O átomo pode somente absorver radiação de comprimento de onda bem definido (SILVIA, 2008).

Em 1955, Alan Walsh verificou que a maior parte dos átomos livres presentes em chama permanecia no estado fundamental, pois a chama não tinha

energia suficiente para promover transições eletrônicas para níveis mais elevados. Com base na lei de Kirchhoff, Walsh propôs o conceito de um AAS - Espectrometria de Absorção Atômica (ALKEMADE, 1955).

Pelo princípio fundamental, átomos no estado fundamental são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um estado excitado. Para que isso ocorra, a amostra deve ser submetida a um ambiente de alta energia térmica (MANAHAN, 2013).

### 2.1.2 Processo Atômico

Cada elemento possui um núcleo atômico em uma estrutura orbital única, com um número específico de elétrons que ocupam orbitais posicionados em um caminho ordenado. O estado fundamental é a configuração eletrônica mais estável do átomo, ou seja, com menor energia. Após a aplicação de certa quantidade de energia ao átomo, esta será absorvida, resultando na promoção de um elétron mais externo para a configuração menos estável, mudando para o estado excitado. Devido à instabilidade desse estado, o átomo espontaneamente retorna ao estado fundamental liberando energia luminosa (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

Pela lei de Beer-Lambert, EQUAÇÃO 01:

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

Sendo:

$A$  = absorvância

$\epsilon$  = absorvidade molar

$b$  = comprimento de onda

$c$  = concentração do analito na solução

A técnica de absorção atômica é um método comparativo e não absoluto, pois apesar de a absorvância ter uma correlação linear com a concentração, tem-se duas incógnitas, só sendo possível a análise através da comparação com a

absorbância de um padrão de concentração conhecida (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

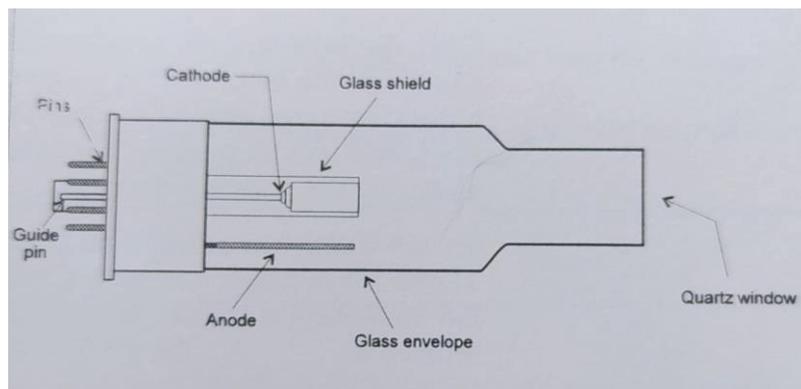
Basicamente um espectrômetro de absorção atômica é composto por cinco partes principais: fonte de radiação, atomizador, monocromador, sistema óptico e detector (SKOOG *et al.*, 2006).

### 2.1.3 Fontes de Radiação

A fonte de radiação mais usada para a técnica AAS é a lâmpada de cátodo oco, conhecida como HCL (Hollow-cathode lamp), que emite uma radiação estável e intensa do elemento de interesse e é uma fonte de radiação por linhas, ou seja, emite somente alguns comprimentos de onda (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999; SKOOG *et al.*, 2006).

A HCL representada na FIGURA 1, é composta por um cátodo totalmente oco constituído inteiramente ou em parte de metal e um ânodo de tungstênio. O cátodo e o ânodo são selados em uma cápsula de vidro preenchida com gás inerte a baixa pressão, que pode ser argônio ou neônio. A janela por onde passa a radiação é feita de quartzo (SKOOG *et al.*, 2006).

FIGURA 1 – LÂMPADA DE CÁTODO OCO



FONTE: VARIAN (1994).

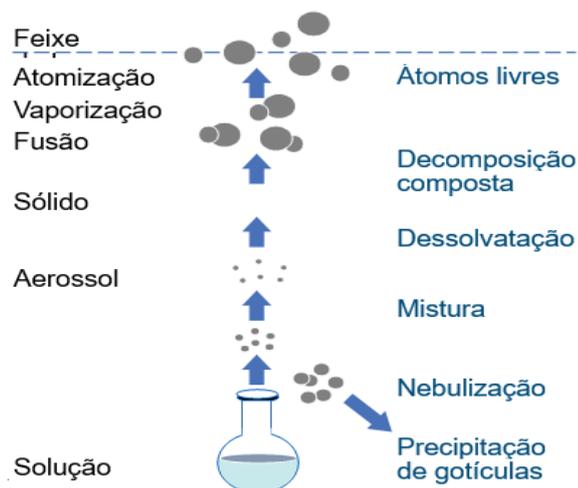
O processo de emissão da HCL consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo promovendo uma descarga dentro do recipiente lacrado que contém o gás inerte com baixa pressão provocando a ionização do gás de preenchimento. Os íons positivos formados são atraídos e acelerados em direção

do catodo colidindo com as paredes internas da cavidade da lâmpada, com isso os átomos ficam no estado vapor dentro do catodo oco. Esses átomos soem colisões com os íons do gás de enchimento recebendo energia suficiente para que ocorra a transição eletrônica, que é chamado de excitação. O átomo no estado excitado é instável e somente adquire sua estabilidade quando volta para seu estado fundamental, emitindo a energia armazenada na forma de radiação eletromagnética o qual o comprimento de onda é característico do elemento que compõe o catodo. (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

#### 2.1.4 Atomização em chama

O espectro do elemento emitido pela fonte de radiação passa através de uma célula de absorção, na qual uma porção da radiação incidente é absorvida pelos átomos no seu estado fundamental. O atomizador com chama é constituído por três partes: nebulizador, câmara de nebulização e queimador (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

FIGURA 2 – PROCESSO DE ATOMIZAÇÃO



FONTE: Adaptada de AGILENT TECHNOLOGIES (2016).

Para o processo de atomização ocorrer deve-se produzir átomos individuais da amostra, o que se inicia com uma solução de íons. As etapas envolvidas nesse processo, ilustradas na FIGURA 2, são: precipitação de gotículas, nebulização,

mistura, dessolvatação, decomposição composta e átomos livres (AGILENT TECHNOLOGIES, 2016).

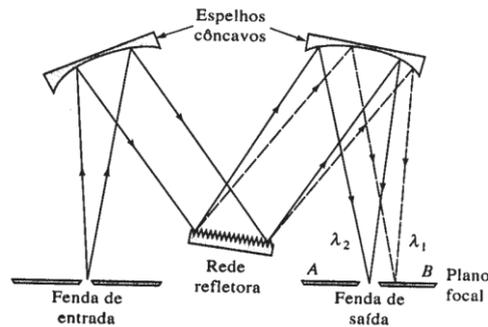
Quando a amostra é aspirada ocorre a nebulização das partículas, ou seja, é formado um fino aerossol. As gotículas entram na câmara de nebulização e são levadas ao queimador pelo combustível e pelo oxidante. Na sequência as gotículas menores passam pelo aquecimento da chama. A remoção dos solventes, denominada dessolvatação, resulta em um aerossol seco, ou seja, uma suspensão de finas partículas sólidas do material da amostra. A elevada temperatura irá vaporizar a amostra. Neste ponto do processo, o metal de interesse ainda está ligado com algum ânion formando moléculas, de forma que ainda não é possível observar o fenômeno da absorção atômica. Por fim, ocorre a atomização: pela aplicação de mais energia a molécula é dissociada em átomos individuais (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999; SKOOG *et al.*, 2006).

Para ocorrer a atomização em chama é possível utilizar algumas misturas de combustíveis e oxidantes diferentes. Uma dessas misturas é a de ar comprimido e acetileno, que chega a temperaturas de 2.100 a 2.400°C. Nessa temperatura e com essa mistura de gases os metais alcalinos e alcalinos terrosos são facilmente atomizados. Para a mistura de óxido nitroso e acetileno, a temperatura registrada é de 2.600 a 2.800°C. Esta faixa de temperatura é recomendada para contaminantes inorgânicos, já que estes apresentam maior dificuldade de serem excitados (SKOOG *et al.*, 2006).

#### 2.1.5 Monocromador

O conjunto de monocromador, ilustrado na FIGURA 3, faz a separação da linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, utilizando um prisma ou rede de difração associado a duas fendas estreitas que servem para entrada e saída da radiação. O prisma ou a rede de difração irá decompor o feixe de radiação em discretos comprimentos de ondas, com diferentes ângulos. Dessa forma, através da fenda de saída é possível selecionar apenas a linha do comprimento de onda desejado (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

FIGURA 3 – ESQUEMA MONOCROMADOR



FONTE: RODRIGUES *et al.* (2014).

No sistema com grade de difração a radiação emitida pela HCL é focalizada por uma fenda de entrada e vai a um espelho em que é colimada em feixes paralelos e então refletida para a grade de difração. Este é o monocromador mais utilizado em absorção atômica. A grade de difração consiste num bloco de vidro com uma das superfícies coberta com alumínio altamente refletivo. Esta superfície possui grande quantidade de sulcos, de 500 a 3000 sulcos por mm. Estes sulcos devem ser retos, com o mesmo formato e igualmente espaçados. A radiação incidente sobre os sulcos é difratada e a luz é dispersada em ângulos diferentes. O espectro resultante que deixa a superfície da grade de difração é bem disperso e qualquer um dos comprimentos de onda do espectro pode ser focalizado na fenda de saída através do segundo espelho colimador (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

A largura das fendas é um parâmetro que mede a eficiência do monocromador, pois a fenda tem a função de controlar e quantificar a resolução e separar os comprimentos de onda adjacentes. Se a fenda for larga, a intensidade da radiação transmitida será alta e a relação sinal-ruído será excelente, porém a linha de ressonância desejada pode não estar isolada das outras. E, se a fenda for estreita, a resolução pode ser excelente, mas a relação sinal-ruído pode ficar comprometida devido à baixa intensidade de radiação que sai do monocromador. Dessa forma, a fenda ideal é aquela que permite uma boa resolução das linhas espectrais sem sacrificar a radiação que alcança o detector, ou seja, é aquela que leva à melhor razão sinal/ruído (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

### 2.1.6 Sistema Óptico

A função dos sistemas ópticos basicamente é conduzir a radiação desde a fonte de emissão até o detector através de um caminho óptico que atravessa uma população de átomos no estado fundamental e o monocromador. A configuração óptica pode ser mono-feixe ou duplo-feixe e lentes ou espelhos podem ser usados como elementos de transição, apresentados na sequência (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

Espectrômetro de absorção atômica de feixe simples: a radiação da fonte de emissão caminha com apenas um feixe através do atomizador. Nesse sistema é necessário medir a intensidade inicial da linha de ressonância e depois de aspirar a solução determina-se a intensidade transmitida. Assim, o simples feixe requer que a fonte de radiação permaneça estável durante todo o período de ensaio, ou seja, a intensidade inicial não poderá sofrer variações de nenhuma espécie enquanto a intensidade transmitida estiver sendo medida (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

Espectrômetro de absorção atômica de duplo feixe: a luz proveniente da fonte é dividida em dois feixes, sendo um deles o feixe da amostra que é focalizado no atomizador e o outro o feixe de referência que passa ao redor do atomizador. Nesse sistema, o sinal analítico representa a razão entre as intensidades de luz do feixe da amostra e do feixe de referência. Dessa forma, flutuações na intensidade de luz na fonte não são percebidas, uma vez que ambos os feixes sofrem as mesmas flutuações que são canceladas no cálculo de transmitância, tornando o sinal mais estável (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

#### 2.1.7 Detector

O detector em AAS é o tubo fotomultiplicador. A fotomultiplicadora produz sinal elétrico que é proporcional à intensidade de radiação que foi isolada pelo monocromador. Este sinal elétrico é então amplificado e utilizado para prover o sinal analítico. (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

Um eletrodo adjacente é mantido com um potencial elétrico positivo e os elétrons gerados são atraídos para este segundo eletrodo, que é chamado de dínodo. Cada elétron que colide com o dínodo libera elétrons secundários que são atraídos por outro dínodo que tem um potencial maior em relação ao primeiro. O

número de elétrons é multiplicado em cada estágio. A fotomultiplicadora possui de 9 a 13 estágios de dínodos que amplificam a corrente gerada no fotocátodo em  $10^8$  a  $10^{10}$  vezes (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

O sistema de leitura traduz o sinal elétrico em um sinal analítico. A fotomultiplicadora produz um sinal que é proporcional à intensidade inicial da linha de ressonância isolada pelo monocromador. Quando os átomos no estado fundamental absorvem a radiação, a intensidade da linha é reduzida para a intensidade transmitida e o sinal produzido pela fotomultiplicadora é reduzido automaticamente. As voltagens correspondentes à intensidade inicial e à intensidade transmitida são medidas e a razão entre elas é calculada. O logaritmo dessa razão é derivado eletronicamente e o resultado é mostrado em um medidor de absorbância (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

#### 2.1.8 Aspectos gerais de interferentes da chama

Nas análises por absorção atômica podem ocorrer interferências, tanto de efeitos físicos e químicos quanto de natureza espectral. As interferências físicas podem ocorrer devido a substâncias presentes na amostra, afetando o processo de aspiração, vazão, a eficiência da nebulização ou a dessolvatação. A presença de substâncias combustíveis pode alterar a temperatura do atomizador (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999; SKOOG *et al.*, 2006).

Após a dessolvatação, no processo da conversão das partículas sólidas em íons, podem ocorrer interferências químicas, como reações de dissociação, reações de ionização e formação de compostos de baixa volatilidade (SKOOG *et al.*, 2006).

As interferências relacionadas a reações de dissociação podem ocorrer quando há presença de óxidos e hidróxidos de metais alcalinos terrosos. Estes possuem espectros de menor intensidade, exceto em temperaturas altas, quando essas bandas são mais intensas que as linhas para átomos ou íons. Entretanto, a intensidade das linhas para óxidos e hidróxidos de metais alcalinos é alta, mesmo em temperaturas baixas, pois se dissociam muito mais facilmente (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

A chama, em alta temperatura, fornece energia suficiente para ionizar os metais alcalinos, diminuindo a concentração de átomos neutros e causando a

diminuição da intensidade de emissão. A ionização gera elétrons livres como produtos, por isso o grau de ionização do metal será fortemente influenciado pela presença de outros metais (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

Para minimizar as interferências químicas podem ser usadas temperaturas mais altas, além de agentes de liberação e/ou agentes de proteção (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

Interferência espectral pode resultar da presença de compostos combustíveis com banda larga de absorção ou produtos particulados que espalham a radiação. Estas não são tão comuns pelo fato de as linhas de emissão dos cátodos ociosos serem muito estreitas. Pode ocorrer também a auto absorção, impedindo que o fóton atinja o detector, pois o próprio elemento, no estado fundamental, consegue absorver a radiação emitida por ele no estado excitado. Geralmente essas interferências podem ser corrigidas pelo método de correção de fundo, por exemplo, usando-se lâmpada de deutério (BEATY; KERBER, 1993; WELZ; SPERLING, 1999).

## 2.2 MATRIZ AMBIENTAL

Matriz ambiental é uma fração de material ambiental, como solo, sedimentos, água, ar ou biota, amostrada para medição de parâmetros com o intuito de verificar e quantificar indicativos de contaminação, geralmente proveniente de ação humana.

### 2.2.1 Solo

De acordo a norma NBR 6502 (ABNT, 1995), a definição de solo é “material proveniente de decomposição das rochas pela ação de agentes físicos e químicos, podendo ou não conter matéria orgânica”. Em Agronomia, solo é a parte agriculturável da crosta terrestre, enquanto para a Geotecnia, o solo é o material natural com origem desconhecida que se forma na crosta terrestre e de fácil desmonte. Por fim, para a Biologia, o solo compreende os diferentes ecossistemas e habitats dos seres vivos (SANTOS; DAIBERT, 2014; SANTOS NETO, 2018).

O solo encontra-se entre a litosfera e a atmosfera. É uma camada mais superficial da crosta, composta por sais minerais dissolvidos na água intersticial, com seres vivos e rochas em decomposição. Originam-se diferentes tipos de solo dependendo da sua formação, das suas características físicas e da quantidade de minerais e nutrientes predominantes em cada ambiente (SANTOS; DAIBERT, 2014).

Segundo a normativa do CONAMA nº 420 (BRASIL, 2009), o solo tem as seguintes principais funções:

- servir como meio básico para sustentação da vida e de habitat para pessoas, plantas e outros organismos vivos;
- manter o ciclo da água e nutrientes;
- servir como meio para produção de alimentos e outros bens primários de consumo;
- agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;
- proteger as águas superficiais e subterrâneas;
- servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;
- constituir fonte de recursos minerais;
- servir como meio básico para ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

Nem todo solo consegue exercer as funções acima. Para alguns, pode ser devido às características dele ou aos resultados da ação antrópica. O uso do solo pode ser limitado pela alta concentração de alguns elementos ou substâncias. Nesse caso, um solo pode ser caracterizado como contaminado. Essa contaminação pode ocorrer a partir de atividades que liberem contaminantes químicos, físicos e/ou biológicos, como hidrocarbonetos, contaminantes inorgânicos ou pesticidas. A exploração irregular e os descartes inadequados de resíduos sólidos e líquidos podem, além de contaminar o solo, atingir os lençóis freáticos (SANTOS, 2017; STEIN *et al.*, 2018).

O maior risco de contaminação do solo por elementos poluentes é essas substâncias serem arrastadas pelas águas superficiais e subterrâneas por distâncias que se encontrem fora das áreas sob controle e monitoramento (STEIN *et al.*, 2018).

### 2.2.2 Sedimento

A sedimentação é a acumulação de partículas essencialmente minerais em meios sub-aquosos ou sub-aéreos móveis, em condições físicas e químicas dentro da normalidade, ou seja, na temperatura superficial e pressão atmosférica. Esse material depositado é originário de rochas ou formado por processos biológicos ou bioquímicos. Os sedimentos detríticos são provenientes de alterações de outras rochas, enquanto os sedimentos químicos são formados a partir de solutos presentes na água e os sedimentos orgânicos ou bioquímicos são formados a partir de atividades e/ ou morte de organismos (SUGUIO, 2003).

Ao longo do tempo, os sedimentos podem ser transportados pela água, gelo e/ou vento, de forma que diversas substâncias, tanto de fontes naturais quanto antropogênicas, podem ser depositadas e acumuladas sobre os sedimentos. Dependendo da mobilidade de alguns organismos presentes em ambientes marinhos, estes podem capturar as partículas sólidas depositadas nos sedimentos. Este é um dos diversos motivos que tornam o monitoramento ambiental necessário (AMADO FILHO *et al.*, 2008).

### 2.2.3 Resíduos Sólidos Industriais

Segundo a NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004), resíduos sólidos industriais são os resíduos no estado sólido ou semissólido resultantes das atividades industriais. São incluídos nessa definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, os gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou que precisem para isso de soluções técnica e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

### 2.2.4 Fertilizantes

Fertilizantes são substâncias utilizadas para fornecer nutrientes dos quais o solo necessita, de forma a aumentar a produtividade. Os fertilizantes podem ser

minerais, orgânicos, naturais ou sintéticos. Os fertilizantes podem ser ricos em micronutrientes ou macronutrientes, sendo estes últimos classificados em primários, que são nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) (grupo conhecido por NPK), e secundários, que são enxofre, cálcio e magnésio. Dependendo da composição do fertilizante é possível encontrar micronutrientes, como boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, silício e zinco (FRIEDRICH, 2012).

A lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, regulamentada pelo Decreto 4954/2004, classifica os fertilizantes como fertilizante mineral, orgânico ou organomineral, podendo ter origem natural ou sintética. Há também classificações em relação às características dos nutrientes presentes, como mononutriente, binário, ternário, com outros macronutrientes e com micronutriente.

Os nutrientes presentes nos solos cultivados influenciam diretamente na qualidade dos alimentos e no aumento da produtividade. No entanto, uma das preocupações é a presença de contaminantes inorgânicos como cádmio, chumbo, cromo, níquel, selênio e mercúrio em fertilizantes, que podem causar contaminação através de lixiviação ou volatilização. Os contaminantes inorgânicos são cumulativos e prejudiciais à saúde humana, podendo ocasionar câncer ou mutação. Também podem causar doenças cardiovasculares e a redução da absorção de alguns nutrientes pelo organismo. A ingestão desses contaminantes inorgânicos pode estar relacionada ao consumo de peixes e águas (MORAES, 2009).

### 2.3 MATERIAL DE REFERÊNCIA

Segundo a ISO GUIA 30 (ABNT, 2016), um Material de Referência (MR) consiste em um material homogêneo e estável com uma ou mais propriedades estritas, auxiliando a avaliação da precisão de medição. Segundo o mesmo guia, um Material de Referência Certificado (MRC) é um material de referência acompanhado de um certificado, com uma incerteza associada juntamente com a rastreabilidade metrológica.

O MRC é um material homogêneo e estável que possui uma documentação emitida por uma instituição reconhecida fornecendo valores de concentração específicos, ou outra grandeza, com incertezas e rastreabilidade metrológica associadas para cada parâmetro. Usualmente são utilizados em diversas atividades

rotineiras laboratoriais como validação e verificação de métodos analíticos, avaliação e monitoramentos de eficiência de resultados, ferramentas de controle de qualidade para finalidade de garantia externa de qualidade, pesquisas e desenvolvimento e curvas de calibração de instrumentos analíticos (ABNT, 2017a e 2020).

No Brasil são disponibilizadas guias publicadas pela International Organization for Standardization (ISO) e traduzidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para a produção de material de referência. As guias estabelecem diretrizes e orientações com abordagens práticas da preparação do material de forma a garantir rastreabilidade e qualidade. Algumas dessas guias são: ABNT ISO GUIA 30, que apresenta os termos e os significados associados em relação ao material de referência; ABNT ISO GUIA 31, que estabelece as informações que devem constar em um certificado de MR, rótulos e documentos associados; ABNT ISO GUIA 33, que traz orientações para boas práticas de utilização; ABNT ISO GUIA 34, que foi cancelada e substituída pela ABNT NBR ISO 17034 e que orienta requisitos e competências técnica e científica para produção de material de referência e material de referência certificado, o que exige que os parâmetros sejam controlados conforme um Sistema de Gestão da Qualidade; e ABNT ISO GUIA 35, utilizada para auxiliar na avaliação da homogeneidade e estabilidade do material de referência.

Para todo material de referência certificado produzido deverão ser definidos os parâmetros quantitativos ou qualitativos associados. A documentação deve conter a especificação e a sua caracterização de modo que cada parâmetro de interesse tenha rastreabilidade e garantia de confiabilidade, apresentando inclusive a incerteza de medição. A produção deverá seguir as seguintes etapas: definição do material de referência; amostragem; preparo da amostra; estudo de caracterização; estudo de homogeneidade, estudo da estabilidade; cálculo da incerteza associada às três últimas etapas (caracterização, homogeneidade e estabilidade) e, por último, a elaboração do relatório com a certificação (ABNT, 2017a).

## 2.4 FERRO

O ferro é um elemento químico de símbolo Fe, número atômico igual a 26, massa molar de 55,845 g/mol, ponto de fusão de 1535 °C e ponto de ebulição de

2862 °C. É um metal de transição, pertencente ao grupo 8 e ao quarto período da tabela periódica, e sua configuração eletrônica é apresentada da seguinte forma:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$  (MEDEIROS, 2010; DUARTE, 2020).

Dos metais de transição, o ferro é o mais abundante da crosta terrestre. Grandes concentrações de minério de ferro são encontradas em diversas localidades. O minério de ferro tem coloração branca prateada, é maleável e apresenta propriedades magnéticas. O elemento não é encontrado na sua forma metálica ou elementar ( $Fe^0$ ), mas sim na sua forma oxidada, como íon ferroso ( $Fe^{+2}$ ) e íon férrico ( $Fe^{+3}$ ), em minérios como a hematita ( $Fe_2O_3$ ), a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), a siderita ( $FeCO_3$ ) e a pirita ( $FeS_2$ ). A partir desses minérios é possível obter o ferro metálico. O ferro em seu estado de oxidação +2 é facilmente oxidado para ferro +3 e esse comportamento o classifica como um agente redutor forte, associando-se em íons ou formando complexos quelatos (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2015; DUARTE, 2020).

O íon  $Fe^{+2}$  encontrado na forma solúvel no solo é absorvido pelas plantas e, dependendo do pH, sua solubilidade e disponibilidade podem aumentar ou diminuir. Com a dissolução do minério pelo gás carbônico, o ferro encontra-se em águas subterrâneas na forma de carbonato ferroso. No período de chuvas o nível de ferro aumenta nas águas superficiais. Nas águas residuais a presença de ferro dependerá do ramo das indústrias, mas pode ocorrer principalmente pela limpeza ou remoção de excesso de oxidação de peças utilizadas (COTTA, 2003).

O ferro é essencial para o funcionamento do organismo humano, e a quantidade saudável varia entre 3 e 5 gramas para um indivíduo adulto. Ele é fundamental em várias reações enzimáticas, sendo um elemento que tem facilidade em fornecer e captar elétrons. O ferro tem várias funções no organismo, sendo que a principal é na composição da hemoglobina, responsável pelo transporte do oxigênio. O excesso ou a deficiência de ferro no organismo pode acarretar diversos problemas (MAHAN, 2005; PLANTIER, 2010).

## 2.5 CROMO

O cromo é um elemento químico de símbolo Cr, número atômico igual a 24, massa molar de 51,9961 g/mol, ponto de fusão de 1907 °C e ponto de ebulição de

2672 °C. É um metal de transição, pertencente ao grupo 6 e ao quarto período da tabela periódica, e um metal pesado tóxico. Este elemento foi isolado em 1798 através da redução do  $\text{CrO}_3$  com carvão mineral, em altas temperaturas. O elemento denominado como cromo devido à cor intensa de seus compostos, descobertos por Nicolas-Louis Vauquelin um ano antes (ROCHA, 1983).

A principal fonte de cromo é o minério cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), o único mineral contendo óxido de cromo que apresenta aplicabilidade econômica e possibilidade de aproveitamento. Seu uso tem três principais categorias, a metalúrgica, a refratária e a química. As aplicações se diferenciam em parte pela quantidade de cromo na relação cromo-ferro (CASTILHOS *et al.*, 2001; LOURENÇO, 2003). Os estados de oxidação do cromo variam entre -2 e +6, mas os mais comuns e estáveis são Cr (III) e Cr (VI). Estes se diferem significativamente quanto às propriedades geoquímicas e biológicas. O Cr (III) em concentração ideal é essencial à vida humana, uma vez que tem participação no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, enquanto o Cr (VI) apresenta efeitos extremamente tóxicos, carcinogênicos e acumulativos para plantas, animais e homens (BERTELLI, 2007).

As fontes alimentares mais consumidas de Cr (III) são oleaginosas, aspargo, cerveja, cogumelo, ameixa, cereais integrais, carnes, legumes e vegetais (CLARKSON, 1997). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a ingestão diária recomendada de Cr (III) para adultos é de 50 a 200  $\mu\text{g}$ . Sua deficiência pode causar neuropatia e encefalopatia, e sua ausência pode gerar alterações no metabolismo, afetando a interação da insulina com o receptor celular, causando intolerância à glicose. Por outro lado, seu excesso pode apresentar efeitos tóxicos (GONDAL, 2010).

A exposição e o contato direto com o Cr (VI) afetam principalmente a pele e o trato respiratório. Quando ingerido, ocorre irritação gastrointestinal. Devido à facilidade de penetração em tecidos e à forte capacidade oxidante, o Cr (VI) é altamente tóxico, mutagênico e carcinogênico, tendo um potencial bioacumulativo, ou seja, o elemento é excretado do corpo muito lentamente e acaba se acumulando (FUCK, 2008).

Em ambiente aquático o cromo hexavalente encontra-se predominantemente na forma solúvel, o que possibilita seu transporte entre os meios. Em contato com espécies redutoras, este cromo será convertido para sua forma trivalente. Em solo

há uma quantidade significativa de Cr (III), forma que apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade e toxicidade ao ambiente e aos organismos vivos. Em contraste, o cromo hexavalente é instável, móvel, solúvel e, após condições oxidantes, o Cr (VI) será encontrado no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, potencialmente tóxicos para o ambiente e organismos vivos (COTTA, 2003; ATSDR, 2012).

## 2.6 FERRO X CROMO

As interferências na quantificação de cromo em matrizes ambientais podem estar relacionadas com a formação de hidróxidos, óxidos e íons poliatômicos que ocorrem pelas interações entre os elementos presentes na matriz com elementos do solvente, provenientes da atomização (DENADAI, 2019).

### 2.6.1 Complexação ferro cromo

Um complexo é formado por um íon metálico central rodeado de várias espécies intimamente ligadas a ele, sendo que essas espécies podem ser moléculas neutras ou íons (FORTE *et al.*, 2019). Reações de complexação ocorrem pelo compartilhamento de elétrons entre um cátion metálico e um ligante iônico ou molecular pela doação ao metal, por ligação covalente, de um ou mais pares de elétrons deste ligante. Quando o ligante doa mais do que um par de elétrons ao cátion metálico é chamado polidentado e, se este ligante se reorganiza como uma estrutura anelar envolvendo o íon metálico, é chamado de agente quelante (SKOOG *et al.*, 2006).

O íon metálico pode formar complexos organometálicos ao reagir com a matéria orgânica do solo. Devido à matéria orgânica dissolvida encontrada em amostras ambientais ocorre a complexação do Fe (III) com o Cr (III). O processo de oxirredução do cromo hexavalente o reduz para trivalente e viabiliza a complexação (SANTOS *et al.*, 2009).

Estudos relacionados à especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume verificaram que a presença de óxidos de ferro na forma de

goethita na fração argila possibilita a formação de complexos estáveis com o cromo, impedindo sua extração nas etapas iniciais do estudo (BIANCHIN, 2011).

Quadro *et al.* (2018) concluíram que a aplicação de lodo de curtume alterou a dinâmica dos óxidos de ferro e houve uma substituição do ferro pelo cromo nos óxidos. Essa alteração isomórfica pode ser uma opção para retenção de cromo no solo com alta força de fixação, isto é, a aplicação de lodo em um solo pode ser benéfica na retenção do cromo livre, diminuindo sua disponibilidade no ambiente e sua consequente contaminação ambiental.

### 2.6.2 Redução cromo

Os íons Fe (II), uma vez no ambiente, têm a capacidade de realizar uma reação de oxirredução rápida do Cr (VI). Dessa forma, em áreas de água, solos e sedimentos contaminados, os íons Fe (II) são considerados alguns dos principais agentes redutores de Cr (VI). A capacidade do ferro para reduzir compostos contendo cromo em água tem sido demonstrada em escala de bancada de laboratório e em testes em campo (CUNDY *et al.*, 2008).

Já o ferro metálico tem sido muito utilizado na descontaminação de águas subterrâneas, pois é um agente redutor moderado que pode interagir com o oxigênio dissolvido e a água do solo (MANCILHA, 2007; REGINATTO, 2017). Estudos relacionam a redução do cromo de solos e águas com o uso do ferro. Segundo Gueye *et al.*, em 2015 foi possível reduzir o contaminante de 70 a 91% em testes de bancada. No estudo de Li *et al.*, em 2017, foi utilizado ferro no tratamento de efluente contaminado por diversos metais, porém a redução de cromo ocorreu na faixa de 0,1 a 1%.

Alguns estudos relatam a eficiência da redução do cromo em solos utilizando ferro. Observou-se que quando o solo tem o pH mais ácido a eficiência é muito melhor comparando com os solos com características mais alcalinas. Os testes demonstraram reduções de 82 a 95%, o que permite concluir que o ferro atua como um bom agente redutor do cromo (SINGH *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2012).

Em testes realizados em bancada utilizando nano ferro de valência zero e cromo hexavalente em uma proporção 43:1 (1000 mg de ferro como agente redutor para cada 23 mg de cromo hexavalente) foram obtidos bons resultados na redução

do cromo hexavalente para cromo trivalente. A eficiência nessa relação atingiu 85%, porém podem ocorrer dificuldades em uma escala maior devido ao uso de grandes quantidades do agente redutor (REGINATTO, 2017).

## 2.7 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA

O Decreto 1190 (PARANÁ, 2004) estabelece que “ficam definidos no município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solo e água subterrânea”. Este decreto se restringe à região de Curitiba e possui limites diferenciados para zonas localizadas em áreas industriais e residenciais. A TABELA 1 apresenta os limites de tolerância para os parâmetros de cromo e de ferro.

TABELA 1 – LIMITES DE TOLERÂNCIA DECRETO 1190:2004

Substâncias	Parâmetros de Referência				
	Solo (mg/kg)			Águas subterrâneas	
	Uso do solo				
	Residencial/APA	Comercial/ Serviços	Industrial	Residencial/APA/ Comercial/Serviços	Industrial
Cromo	700	800	1000	30 µg/L	50 µg/L
Ferro	--	--	--	300 mg/L	300 mg/L

FONTE: Modificada de PARANÁ (2004).

A Resolução nº 357 do CONAMA “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento” (BRASIL, 2005).

A TABELA 2 apresenta os limites de tolerância para os parâmetros de cromo e de ferro para água classificada como classe 1 (água doce, salina e salobra), classe 3 (água doce) e classe 2 (água salina e salobra).

TABELA 2 – LIMITES DE TOLERÂNCIA CONAMA 357:2005

Classe 1 – Água (doce, salina, salobra)	
Padrões de referência	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cromo total	0,05 mg/L
Ferro dissolvido	0,30 mg/L
Classe 3 – Água doce	
Padrões de referência	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cromo total	0,05 mg/L
Ferro dissolvido	5,0 mg/L
Classe 2 – Água (salina, salobra)	
Padrões de referência	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cromo total	1,1 mg/L

FONTE: Modificada de BRASIL (2005).

A Resolução nº 375 do CONAMA “define critérios e procedimentos, para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências”. Esta resolução define que a concentração máxima de cromo permitida no lodo de esgoto ou produto derivado é de 1000 mg/kg, e para ferro a resolução não define concentração máxima (BRASIL, 2006).

A Resolução nº 420 do CONAMA “dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividade antrópicas” (BRASIL, 2009).

A TABELA 3 apresenta os limites de tolerância para solo em prevenção, investigação agrícola, residual e industrial, e, por fim, limites de investigação para água subterrânea.

TABELA 3 – LIMITES DE TOLERÂNCIA CONAMA 420:2009

Substâncias	Parâmetros de referência				
	Solo (mg/kg)				Água subterrânea (µg/L)
	Investigação				Investigação
	Prevenção	Agrícola	Residencial	Industrial	
Cromo	75	150	300	400	50
Ferro	--	--	--	--	2450

FONTE: Modificada de BRASIL (2009).

A Resolução do CONAMA nº 430 “dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente”. Esta resolução define que o valor máximo de cromo hexavalente para lançamento de efluente é de 0,1 mg/L, o de cromo trivalente é 1,0 mg/L e o de ferro dissolvido é 15,0 mg/L (BRASIL, 2011a).

A Portaria nº 888 do Ministério de Estado da Saúde “dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade” e define que para cromo o valor máximo permitido é de 0,05 mg/L e para ferro é de 0,30 mg/L (BRASIL, 2021).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório IST – Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, com o principal objetivo de estudar a interferência do ferro na quantificação do cromo pelo método de referência SMWW que utiliza chama de ar/acetileno (A/Ac) e propor outro tipo de chama.

A primeira parte do estudo visa a evidenciar a interferência do ferro na quantificação do cromo utilizando MRC de lodo e de fertilizantes. Após a evidência da interferência é proposto um método de quantificação utilizando a chama de óxido nitroso/acetileno (N/Ac) e são avaliados os resultados pela comparação com o método de referência.

A outra parte do estudo teve como objetivo verificar a partir de qual concentração o ferro se torna uma interferência na quantificação de cromo. Para isso, utilizamos brancos fortificados em laboratório (BFL), que são obtidos a partir da adição de concentrações conhecidas de ferro e de cromo em água ultrapura. A quantificação foi realizada por espectrometria de absorção atômica (EAA), utilizando o método de referência e o método proposto.

#### 3.1 PADRÕES E REAGENTES

Todas as soluções aquosas, curva analítica e as amostras empregadas neste experimento foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema de purificação de água, com condutividade menor que 0,50  $\mu\text{S}$  a 25°C. Para a limpeza dos materiais utilizamos Extran®, da marca Merck. Todos os reagentes utilizados possuem grau P.A.

A curva analítica de cromo foi preparada a partir de diluições do padrão de estoque de cromo 1000 mg/L da marca Sigma Aldrich acidificado com ácido nítrico PA. Para a adição de padrões nas amostras de BFL usou-se o mesmo padrão de estoque de cromo 1000 mg/L da marca Sigma Aldrich e o padrão de ferro 1000 mg/L da marca Inorganic. Os padrões de estoque são padrões de referência produzidos conforme ABNT ISO 17034 (2017a).

O MRC de fertilizantes identificado como Trace Elements in Multi-nutrient Fertilizer é produzido pelo NIST - National Institute of Standards & Technology e pertence ao lote 695. Seu material foi preparado seguindo as normativas ISO Guia 35 e ISO ABNT NBR 17034 e apresenta certificado de análise para 22 elementos das classes macronutriente, micronutriente e traços de elementos, conforme mostrado na TABELA 4.

TABELA 4 – CERTIFICADO DE ANÁLISE FORNECIDO PELO FABRICANTE DO MRC DE FERTILIZANTES

Elementos	Concentração %	Incerteza	Elementos	Concentração mg/kg	Incerteza
Cálcio	2,2	± 0,04	Arsênio	200	± 5
<b>Ferro</b>	<b>3,9</b>	<b>± 0,08</b>	Cádmio	16	± 0,2
Magnésio	1,7	± 0,05	<b>Cromo</b>	<b>244</b>	<b>± 6</b>
Manganês	0,3	± 0,005	Cobalto	65	±2,4
Sódio	0,4	± 0,007	Cobre	1225	± 9
Potássio	11,6	± 0,13	Mercúrio	1955	± 0,036
Zinco	0,3	± 0,005	Molibdênio	20	± 0,3
Alumínio	0,6	± 0,03	Níquel	135	± 2
Boro	0,1	± 0,002	Chumbo	27	± 17
Nitrogênio	13.900	± 13,9	Vanádio	122	± 3
Fósforo	7,2	± 0,1			

FONTE: Adaptada de NIST (2015).

O MRC de lodo é produzido pelo fabricante Sigma-Aldrich com o nome de Trace Metals – Sewage Sludge 2 e pertence ao lote LRAB1332. O material foi preparado a partir de lodo de esgoto doméstico seguindo as normativas ISO Guia 35 e ISO ABNT NBR 17034 e apresenta certificado de análise para 38 elementos, conforme mostrado na TABELA 5.

TABELA 5 – CERTIFICADO DE ANÁLISE FORNECIDO PELO FABRICANTE DO MRC DE LODO

Elementos	Concentração	Incerteza	Elementos	Concentração	Incerteza
Antimônio	97*	± 17,9	Potássio	2730,0*	± 250
Arsênio	178*	± 15,4	Selênio	81,1*	± 7,4
Bário	600*	± 80,4	Prata	82,5*	± 8,2
Berílio	103*	± 9,4	Sódio	886*	± 153
Boro	147*	± 22,7	Estrôncio	402*	± 24,2
Cádmio	51*	± 3,1	Tálio	138*	± 9,6
Cálcio	48900*	± 3010,0	Titânio	247*	± 53,1
<b>Cromo</b>	<b>279*</b>	<b>± 10,5</b>	Vanádio	179*	± 14,1
Cobalto	127*	± 6,3	Zinco	935*	± 59,4
Cobre	481*	± 21,8	Amoniacal (N)	5160*	± 474
<b>Ferro</b>	<b>22300*</b>	<b>± 469</b>	Nitrato + Nitrito	2640*	± 360
Chumbo	75*	± 6,47	Enxofre	15900*	± 3320
Lítio	154*	± 32	Alumínio	17800*	± 2010
Magnésio	9390*	± 394	Nitrogênio total	4,1**	± 0,549
Manganês	841*	± 78,2	Fósforo total	2,0**	± 0,217
Mercúrio	9,82*	± 1,87	Sólidos totais	90,8**	± 1,41
Molibdênio	185*	± 18,4	pH	6,64	± 0,0778
Níquel	203*	± 8,9			

\*mg/kg

FONTE: Adaptada de SIGMA-ALDRICH (2022).

\*\*%

As amostras de MRC de fertilizantes e de lodo precisam passar por um processo chamado de digestão, que consiste em disponibilizar o elemento de interesse através da eliminação da matéria orgânica utilizando-se uma mistura de ácidos com aquecimento. A digestão de matrizes ambientais sólidas usualmente utiliza o método EPA 3050b (USEPA, 1996). Para tal, os reagentes utilizados foram:

ácido nítrico 65% (HNO<sub>3</sub>) v/v P.A. da marca Merck, ácido clorídrico 35% (HCl) v/v P.A. da marca Fluka e peróxido de hidrogênio 30% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) v/v P.A. da marca Fluka.

### 3.2 EQUIPAMENTOS

O principal equipamento utilizado foi o espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama da marca Varian, modelo 240FS, utilizando como fonte de radiação lâmpada de cátodo oco da Photron. O comprimento de onda utilizado para quantificação de cromo em matrizes ambientais usualmente é de 357,9 nm e a corrente da lâmpada foi de 6 mA. Para a atomização em chama, os gases especiais utilizados foram acetileno 2.8AA, óxido nítrico 2.5AA e ar comprimido.

Para o preparo das amostras e das soluções utilizou-se o purificador de água da marca Veolia Elga modelo Optimium, balança analítica da marca Shimadzu com capacidade máxima de 220 g, chapa de aquecimento da marca Nova Ética, micropipetas automáticas da marca Brand com vários volumes (fixos e variáveis) e estufa de secagem da marca Nova Ética. Para as amostras BFL, a adição dos analitos cromo e ferro foi feita utilizando-se micropipetas de diferentes volumes e tubos de ensaios.

### 3.3 LIMPEZA DOS MATERIAIS

Todos os materiais utilizados nos experimentos, vidrarias, tubos de ensaio, espátulas, erlenmeyers, ponteiras, vidros de relógio, foram previamente lavados com água da torneira e solução de Extran® 50mL/ L para remover os resíduos. Depois os materiais passaram por um processo de enxague com água deionizada e deixados de molho em solução de ácido nítrico 50mL/L por 12 horas. Posteriormente os materiais foram enxaguados de 3 a 5 vezes com água da torneira e em seguida enxaguados 8 vezes com água deionizada e secos em estufa de secagem.

### 3.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Para evidenciar a interferência do ferro na quantificação de cromo em matrizes ambientais, foram analisados um MRC de matriz de lodo e um MRC de matriz de fertilizantes pelo método de referência, que utiliza chama A/Ac.

#### 3.4.1 Quantificação do cromo nos MRC de fertilizantes e de lodo

O documento orientativo o DOQ-CGCREC-008 do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020) indica que para avaliar o desempenho do método os resultados devem ser comparados com os valores do certificado de referência do MRC. A recuperação de um analito pode ser calculada seguindo a EQUAÇÃO 2.

$$\text{Recuperação \%} = \left( \frac{CRE}{CA} \right) \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

*CRE* = Concentração resultado equipamento

*CA* = Concentração adicionada do analito

O desvio padrão relativo (DPR) é utilizado para avaliar a precisão dos resultados obtidos para circunstâncias específicas de medições. Nesse aspecto, há três diferentes maneiras de se avaliar a precisão utilizando o DPR e a média dos resultados: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. Neste trabalho realizou-se a repetitividade, e o critério de aceitabilidade foi definido conforme a FIGURA 4, proveniente do documento orientativo DOQ-CGCREC-008 do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020). Para a concentração utilizada 244 mg/kg (MRC fertilizantes) e 279 mg/kg (MRC lodo), o DPR aceitável é  $\leq 5,3\%$ . O cálculo é realizado conforme EQUAÇÃO 3.

$$CV = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

$CV = DPR$

$DP =$  Desvio padrão

$CMD =$  Concentração média de determinado resultado

FIGURA 4 – CRITÉRIO DE ACEITABILIDADE PARA O DESVIO PADRÃO RELATIVO

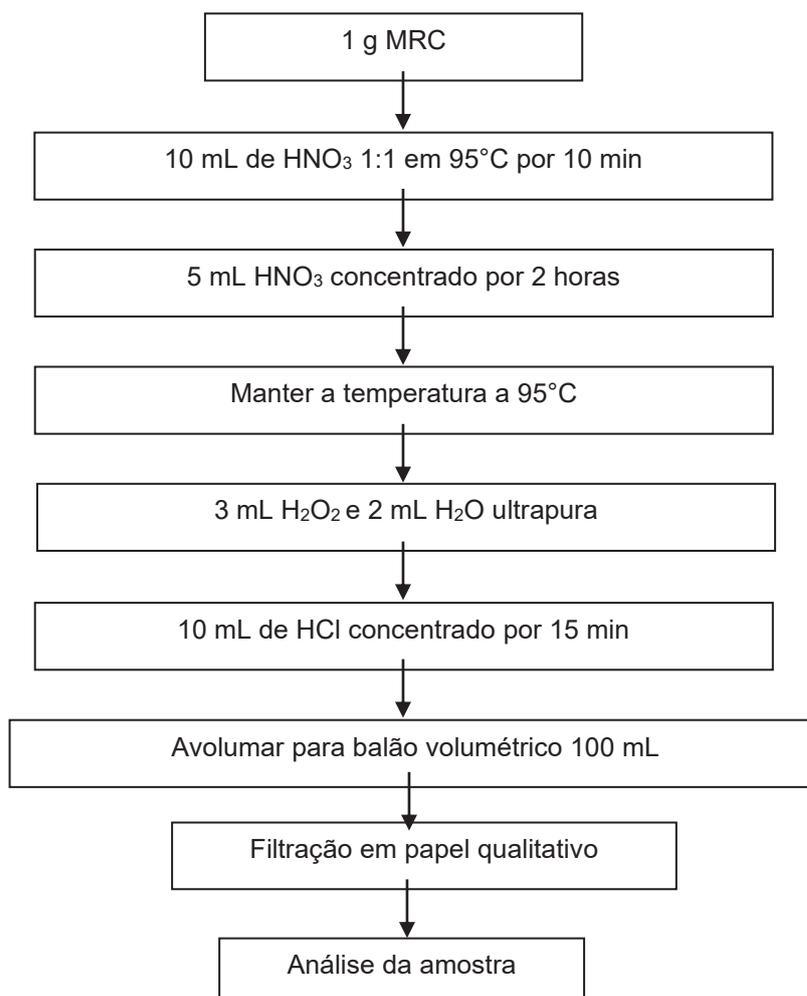
<b>Analito %</b>	<b>Fração Mássica (C)</b>	<b>Unidade</b>	<b>DPR, %</b>
100	1	100%	1,3
10	$10^{-1}$	10%	1,9
1	$10^{-2}$	1%	2,7
0,1	$10^{-3}$	0,1%	3,7
0,01	$10^{-4}$	100 ppm (mg/kg)	5,3
0,001	$10^{-5}$	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	$10^{-6}$	1 ppm (mg/kg)	11
0,00001	$10^{-7}$	100 ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	15
0,000001	$10^{-8}$	10 ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	21
0,0000001	$10^{-9}$	1 ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	30

FONTE: AOAC (2016).

#### 3.4.1.1 Digestão dos MRC

Para matrizes ambientais sólidas é necessário realizar a digestão da amostra. Neste experimento optou-se por empregar o método EPA 3050b (USEPA, 1996), por ser um método mais comum para amostras sólidas e por ser o método sugerido pelos certificados dos MRC de fertilizantes e de solo utilizados. As principais etapas desse preparo podem ser visualizadas no fluxograma apresentado na FIGURA 5.

FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DA DIGESTÃO DOS MRC UTILIZANDO O MÉTODO EPA 3050B



FORNTE: Adaptada de USEPA (1996).

Foram preparadas sete replicatas de cada MRC (lodo, fertilizante) e um branco analítico, seguindo o fluxograma da FIGURA 4. As amostras do MRC-lodo identificadas como L1, L2, L3, L4, L5, L6 e L7 e as amostras do MRC-fertilizante como F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7, totalizando 14 amostras além do branco analítico. O branco analítico transcorreu com as mesmas condições de preparo das amostras de MRC.

#### 3.4.1.2 Quantificação de cromo utilizando MRC pelo método de referência em chama A/Ac

Depois da etapa de digestão foram realizadas as análises das amostras pelo método de referência SMWW (2017), que utiliza os gases A/Ac na chama (FIGURA

6). O equipamento teve suas condições de uso otimizadas de forma a manter a absorvância mais estável. A quantificação do cromo transcorreu com as seguintes vazões: 11,7 L/min para o ar comprimido e de 3,30 L/min para o acetileno, parâmetro definido na otimização. A curva analítica de cromo conteve as concentrações de: 0,05 mg/L; 0,10 mg/L; 0,50 mg/L e 1,0 mg/L. Depois avaliou-se a interferência de ferro considerando o erro relativo, o desvio padrão e o coeficiente de variação.

FIGURA 6 – MÉTODO DE REFERÊNCIA SMWW DE QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM CHAMA DE AR/ACETILENO

Tabela 3111 – Faixas de concentração de absorção atômica		
Analito	Comprimento de onda	Gases (FAAS)
Cromo	357.9	A/Ac

FONTE: Adaptada SMWW (2017).

#### 3.4.1.3 Quantificação do cromo utilizando MRC pelo método proposto em chama N/Ac

O método por espectrometria em chama de óxido nitroso/acetileno foi proposto devido à temperatura da chama, que é de aproximadamente 3000 °C. Além disso, esta é uma chama com características redutoras que facilitam a atomização de elementos refratários, os quais não atomizam na chama de ar/acetileno (TOYA *et al.*, 2016).

Acredita-se que a interferência do ferro é causada por formações de óxidos refratários. Com o intuito de melhorar a exatidão dos resultados na quantificação de cromo e de reduzir as interferências, as amostras de MRC preparadas conforme o fluxograma da FIGURA 5 foram analisadas pelo método proposto em chama N/Ac.

O equipamento teve sua otimização realizada de forma a manter as condições ideais para o analito de interesse. As vazões definidas na otimização foram de 9,0 L/min para o óxido nitroso e de 6,95 L/min para o acetileno.

Para avaliar a eficácia do método proposto utilizou-se a recuperação do analito e o DPR, demonstrados nas EQUAÇÕES 2 e 3.

### 3.4.2 Quantificação do cromo pela recuperação de adição de padrão

Para estimar a partir de qual concentração o ferro torna-se uma interferência para a quantificação do cromo foi usado o método de referência SMWW, seções 3020A e 3030E (2017), para analisar soluções preparadas por adição de padrões de cromo e ferro com concentrações conhecidas em água ultrapura isenta dos analitos em questão, denominadas de BFL – branco fortificado de laboratório.

Foram preparadas soluções com cinco níveis de concentração de cromo, assim: nível 1, 0,08 mg/L; nível 2, 0,12 mg/L; nível 3, 0,30 mg/L; nível 4, 0,60 mg/L e nível 5, 0,80 mg/L. Os níveis atendem desde o primeiro até o último ponto da curva analítica. Cada nível de concentração analisou-se em cinco replicatas, totalizando 25 amostras BFL mais o branco analítico. O branco analítico é a solução preparada sem os analitos de interesse. O ferro foi adicionado em concentrações crescentes nas cinco replicatas, assim: 0,10 mg/L; 0,50 mg/L; 1,00 mg/L; 2,00 mg/L e 5,00 mg/L. As concentrações de cromo e ferro em cada solução estão apresentadas na TABELA 6.

As amostras não precisaram ser digeridas, pois conforme SMWW seção 3030E (2017), amostras que tenham turbidez < 1,0 NTU não terão necessidade de preparo.

A recuperação de um analito pode ser estimada pela adição de concentrações conhecidas de elementos específicos. O documento orientativo DOQ-CGCREC-008 do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020) menciona que pelo menos três níveis de concentração devem ser escolhidos para se avaliar a faixa de uso do método. A recuperação é calculada seguindo a EQUAÇÃO 2.

Para estimar a partir de qual concentração o ferro é uma interferência na quantificação do cromo, foram comparados os resultados obtidos para as amostras BFL pelos dois métodos. A exatidão foi avaliada a partir da recuperação dos resultados obtidos e a precisão dos resultados pelo DPR. Os critérios de aceitabilidade foram de 85 a 115% para a recuperação e de 15% para o DPR, conforme a norma SMWW (2017).

Primeiramente, os BFL foram analisados usando-se o método de referência em chama A/Ac, com as seguintes vazões: 11,7 L/min para o ar comprimido e de

3,30 L/min para o acetileno. A curva analítica de cromo conteve as concentrações de: 0,05 mg/L; 0,10 mg/L; 0,50 mg/L e 1,0 mg/L.

TABELA 6 – BFL COM ADIÇÃO DE ANALITOS

(continua)

<b>Amostra</b>	<b>Adição de padrão cromo (mg/L)</b>	<b>Adição de padrão ferro (mg/L)</b>
<b>Nível 1</b>		
BFL 1	0,08	0,10
BFL 2	0,08	0,50
BFL 3	0,08	1,00
BFL 4	0,08	2,00
BFL 5	0,08	5,00
<b>Nível 2</b>		
BFL 6	0,12	0,10
BFL 7	0,12	0,50
BFL 8	0,12	1,00
BFL 9	0,12	2,00
BFL 10	0,12	5,00
<b>Nível 3</b>		
BFL 11	0,30	0,10
BFL 12	0,30	0,50
BFL 13	0,30	1,00
BFL 14	0,30	2,00
BFL 15	0,30	5,00
<b>Nível 4</b>		
BFL 16	0,60	0,10
BFL 17	0,60	0,50
BFL 18	0,60	1,00

TABELA 6 – BFL COM ADIÇÃO DE PADRÕES

(conclusão)

BFL 19	0,60	2,00
BFL 20	0,60	5,00
Nível 5		
BFL 21	0,80	0,10
BFL 22	0,80	0,50
BFL 23	0,80	1,00
BFL 24	0,80	2,00
BFL 25	0,80	5,00

FONTE: O autor (2022).

As amostras de BFL, preparadas conforme TABELA 6 e analisadas pelo método de referência, sucederam pelo método proposto. Para realizar a comparação dos métodos, foram avaliadas a recuperação, conforme EQUAÇÃO 2, e o coeficiente de variação e o desvio padrão seguindo a EQUAÇÃO 3. O equipamento foi calibrado e otimizado com a curva analítica de cromo com os seguintes pontos de concentração: 0,05 mg/L; 0,10 mg/L; 0,50 mg/L e 1,0 mg/L.

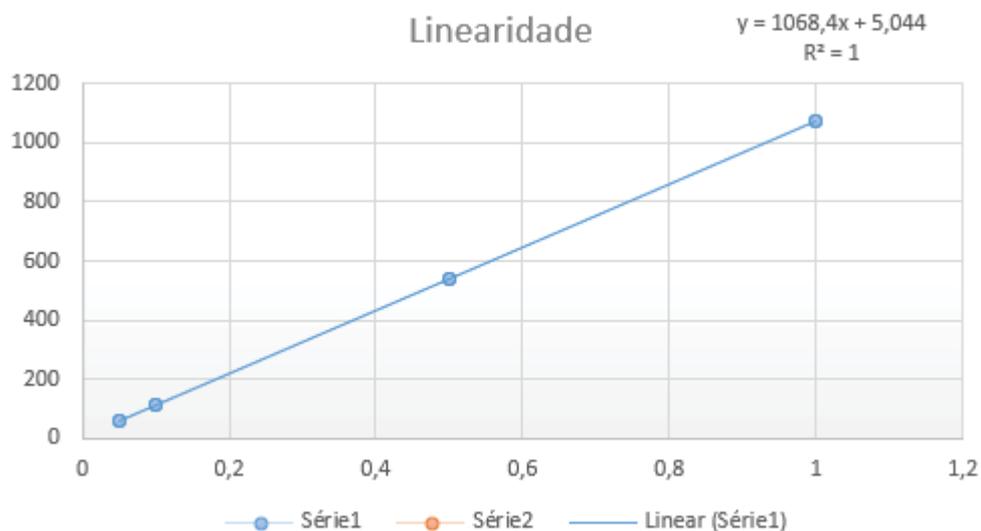
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 QUANTIFICAÇÃO DO CROMO UTILIZANDO MRC PELO MÉTODO DE REFERÊNCIA EM CHAMA A/AC

As condições operacionais do equipamento, como altura do queimador, vazão dos gases e taxa de aspiração das soluções, foram definidas no momento da otimização do ensaio. Essas condições são fundamentais para atingir a absorvância ideal do elemento de interesse. A variação da altura do queimador possibilita uma distância ótima entre a base do queimador e o feixe de radiação da lâmpada de cátodo oco. A vazão dos gases determina a quantidade do acetileno e do ar. A taxa de aspiração influencia na quantidade de amostra que irá para a chama. Nos testes foi utilizada a taxa de aspiração definida no manual do equipamento fornecido pelo fabricante, que é de 5 mL/min.

Após a otimização das condições operacionais do equipamento, procedeu-se à calibração com a curva analítica de cromo, que tem os seguintes pontos: 0,05 mg/L; 0,10 mg/L; 0,50 mg/L e 1,0 mg/L. A curva analítica obtida está representada na FIGURA 7. Seu coeficiente de correlação é  $r = 1,0000$ , ou seja, cumpre o critério estabelecido pelo SMWW (2017), que define que o  $r$  aceitável é  $\leq 0,996$ .

FIGURA 7 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE REFERÊNCIA EM CHAMA A/AC



FONTE: O autor (2022).

Como o teor de cromo nos MRC de fertilizantes e de lodo está acima do último ponto da curva analítica, foi necessário realizar a diluição das amostras. Sendo assim, os resultados obtidos pelo equipamento deram-se pela multiplicação do fator de diluição, que nesse caso é 5. Os resultados detectados em mg/L foram convertidos a mg/kg, a partir da massa inicial e do volume final de cada amostra.

#### 4.1.1 MRC em matriz de fertilizantes – A/Ac

Foram analisadas 07 replicatas do MRC de fertilizantes, denominadas F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7. De acordo com o certificado de análise do fabricante, as concentrações de cromo e ferro no MRC são de 244 mg/kg e 10.500 mg/kg, respectivamente.

Conforme apresentado na TABELA 7, verificamos a média de 153 mg/kg, e DPR de 4,5%. Para a amostra F1 obteve-se uma recuperação de 67,6%; para a amostra F2, 63,9%; para a amostra F3, 65,1%; para a amostra F4, 59,8%; para a amostra F5, 60,2%; para a amostra F6, 62,2% e para a amostra F7, 61,0%. Os resultados mostram boa precisão, uma vez que o DPR está dentro do critério mínimo estipulado. No entanto, os resultados de recuperação apresentam-se fora da aceitabilidade estipulada. Podemos observar que os valores encontrados nas sete replicatas ficaram abaixo do valor do certificado para o analito cromo.

TABELA 7 – RESULTADO CROMO MRC FERTILIZANTES - A/Ac  
(continua)

Dados do MRC	X <sub>v</sub> = 244 mg/kg
Resultado cromo método recomendado MRC fertilizante	Recuperação%
Amostra F1 - 165 mg/kg	67,6
Amostra F2 - 156 mg/kg	63,9
Amostra F3 - 159 mg/kg	65,1
Amostra F4 - 146 mg/kg	59,8
Amostra F5 - 147 mg/kg	60,2

TABELA 7 – RESULTADO CROMO MRC FERTILIZANTES - A/Ac  
(conclusão)

Amostra F6 - 152 mg/kg	62,2
Amostra F7 - 149 mg/kg	61,0
<b>Média = 153 mg/kg</b>	
<b>DPR = 4,5%</b>	

FONTE: O autor (2022).

#### 4.1.2 MRC em matriz de lodo – A/Ac

Foram analisadas 07 replicatas do MRC de lodo, denominadas L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7. De acordo com o certificado de análise do fabricante, as concentrações de cromo e ferro no MRC são de 279 mg/kg e 22.000 mg/kg, respectivamente.

Conforme apresentado na TABELA 8, verificamos a média de 230 mg/kg, com DPR de 1,7%. Para a amostra L1 obteve-se uma recuperação de 83,5%; para a amostra L2, 82,7%; para a amostra L3, 82,9%; para a amostra L4, 83,1%; para a amostra L5 = 82,8%; para a amostra L6, 79,2% e para a amostra L7, 83,5%. Os resultados mostram boa precisão, uma vez que o DPR está dentro do critério mínimo estipulado. No entanto, os resultados de recuperação apresentam-se fora dos critérios de aceitabilidade estipulados. Podemos observar que os valores obtidos nas sete replicatas ficaram abaixo do valor do certificado para o analito cromo.

TABELA 8 – RESULTADO CROMO MRC LODO - A/Ac  
(continua)

Dados do MRC	$X_v = 279 \text{ mg/kg}$
Resultado cromo método recomendado MRC lodo	Recuperação%
Amostra L1 - 233 mg/kg	83,5
Amostra L2 - 231 mg/kg	82,7
Amostra L3 - 231 mg/kg	82,9

TABELA 8 – RESULTADO CROMO MRC LODO - A/Ac  
(conclusão)

Amostra L4 - 232 mg/kg	83,1
Amostra L5 - 231 mg/kg	82,8
Amostra L6 - 221 mg/kg	79,2
Amostra L7 - 233 mg/kg	83,5
<b>Média = 230 mg/kg</b>	
<b>DPR = 1,7%</b>	

FONTE: O autor (2022).

Os resultados de cromo das amostras de MRC de fertilizantes apresentados na TABELA 7 ficaram mais distantes do valor real informado no certificado do que os resultados das amostras de MRC de lodo conforme TABELA 8. Também é possível observar que quanto maior o teor de ferro, mais o resultado de cromo obtido se aproximou do valor certificado.

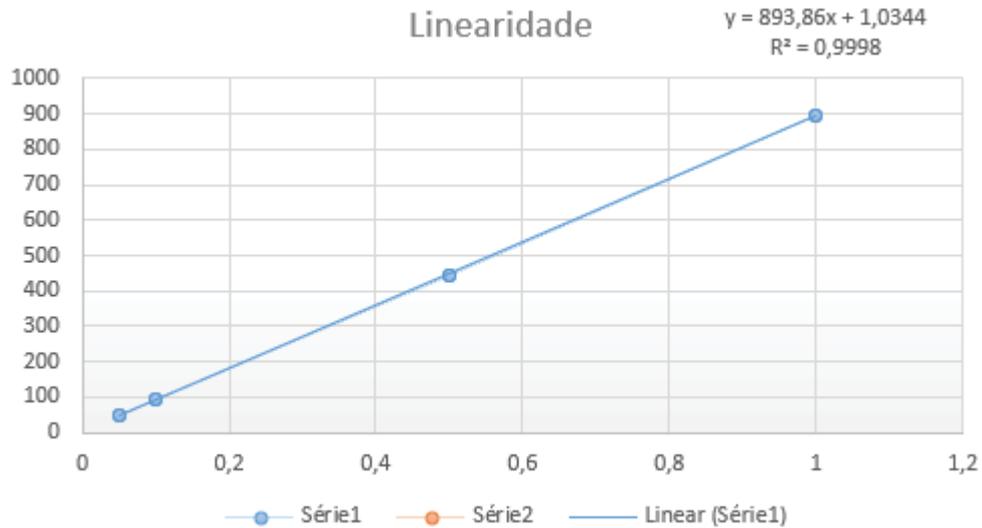
As matrizes das amostras podem conter componentes que interferem no desempenho da medição. Esses interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, comprometendo o resultado, um fenômeno chamado de efeito matriz (INMETRO, 2020). Podemos observar que no caso dos resultados apresentados nas TABELAS 7 e 8 houve uma redução do sinal. Conforme mostrado nas TABELAS 4 e 5, as amostras de MRC utilizadas continham vários elementos além daqueles de interesse. Dessa forma, podemos deduzir que, além da interferência de ferro demonstrada utilizando o método de referência em chama A/Ac, pode ter ocorrido o efeito matriz.

#### 4.2 QUANTIFICAÇÃO DE CROMO UTILIZANDO MRC PELO MÉTODO PROPOSTO N/AC

Para evitar erros provenientes das etapas de digestão e diluição das amostras, utilizaram-se as mesmas já preparadas anteriormente tanto para as análises pelo método de referência em chama A/Ac quanto para as análises pelo método proposto, que usa chama N/AC. A curva analítica obtida está representada

na FIGURA 8. Seu coeficiente de correlação é  $r = 0,9998$ , ou seja, cumpre o critério estabelecido pelo SMWW (2017), que define que o  $r$  aceitável é  $\leq 0,996$ .

FIGURA 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO N/AC



FONTE: O autor (2022).

Como o teor de cromo nos MRC de fertilizantes e de lodo está acima do último ponto da curva analítica, foi necessário realizar a diluição das amostras. Sendo assim, os resultados obtidos pelo equipamento deram-se pela multiplicação do fator de diluição, que nesse caso é 5. Os resultados detectados em mg/L foram convertidos a mg/kg, a partir da massa inicial e do volume final de cada amostra.

#### 4.2.1 MRC em matriz de fertilizantes – N/Ac

Conforme apresentado na TABELA 9, obteve-se a média de 241 mg/kg, com DPR de 0,29%. Para a amostra F1 constatou-se uma recuperação de 98,3%; para a amostra F2, 98,3%; para a amostra F3, 99,2%; para a amostra F4, 98,7%; para a amostra F5, 98,7%; para a amostra F6, 98,7% e para a amostra F7, 98,4%. Os resultados mostram boa precisão, uma vez que o DPR está dentro do critério mínimo estipulado. Os resultados de recuperação também estão conformes devido aos resultados dentro dos critérios estabelecidos, o que indica boa exatidão. Podemos observar que os valores encontrados nas sete replicatas foram próximos do valor certificado para o analito cromo.

TABELA 9 – RESULTADO CROMO MRC FERTILIZANTES - N/Ac

<b>Dados do MRC</b>	<b>X<sub>v</sub> = 244 mg/kg</b>
<b>Resultado cromo método proposto MRC fertilizante</b>	<b>Recuperação%</b>
Amostra F1 - 240 mg/kg	98,3
Amostra F2 - 240 mg/kg	98,3
Amostra F3 - 242 mg/kg	99,2
Amostra F4 - 241 mg/kg	98,7
Amostra F5 - 241 mg/kg	98,7
Amostra F6 - 241 mg/kg	98,7
Amostra F7 - 240 mg/kg	98,4
<b>Média = 241 mg/kg</b>	
<b>DPR = 0,29%</b>	

FONTE: O autor (2022).

#### 4.2.2 MRC em matriz de lodo – N/Ac

Conforme apresentado na TABELA 10, verificamos a média de 280 mg/kg, com DPR de 1,0%. Para amostra L1 obteve-se uma recuperação de 98,2%; para a amostra L2, 100,3%; para a amostra L3, 100,0%; para a amostra L4, 101,1%; para a amostra L5, 101,1%; para a amostra L6, 101,1% e para a amostra L7, 100,7%. Os resultados demonstram boa precisão, uma vez que o DPR está dentro do critério mínimo estipulado. Os resultados de recuperação também estão conformes, o que indica boa exatidão. Podemos observar que os valores encontrados nas sete replicatas foram próximos do valor certificado para o analito cromo.

TABELA 10 – RESULTADO CROMO MRC LODO - N/Ac

<b>Dados do MRC</b>	<b>X<sub>v</sub> = 279 mg/kg</b>
<b>Resultado cromo método proposto MRC Iodo</b>	<b>Recuperação%</b>
Amostra L1 - 274 mg/kg	98,2
Amostra L2 - 280 mg/kg	100,3
Amostra L3 - 279 mg/kg	100,0
Amostra L4 - 282 mg/kg	101,1
Amostra L5 - 282 mg/kg	101,1
Amostra L6 - 282 mg/kg	101,1
Amostra L7 - 281 mg/kg	100,7
<b>Média = 280 mg/kg</b>	
<b>DPR = 1,0%</b>	

FONTE: O autor (2022).

Os resultados apresentados nas TABELAS 9 e 10 atenderam aos critérios estipulados para avaliação, demonstrando a eficácia da quantificação de cromo pelo método proposto em amostras com alto teor de ferro.

TABELA 11 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS A/Ac E N/Ac DOS RESULTADOS DO MRC DE FERTILIZANTES

<b>Amostras</b>	<b>Método A/Ac</b>		<b>Método N/Ac</b>	
	<b>mg/kg</b>	<b>Recuperação%</b>	<b>mg/kg</b>	<b>Recuperação%</b>
F1	165	67,6	240	98,3
F2	156	63,9	240	98,3
F3	159	65,1	242	99,2
F4	146	59,8	241	98,7
F5	147	60,2	241	98,7
F6	152	62,2	241	98,7
F7	149	61,0	240	98,4

FONTE: O autor (2022).

TABELA 12 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS A/Ac E N/Ac DOS RESULTADOS DO MRC DE LODO

Amostras	Método A/Ac		Método N/Ac	
	mg/kg	Recuperação%	mg/kg	Recuperação%
L1	233	83,5	274	98,2
L2	231	82,7	280	100,3
L3	231	82,9	279	100,0
L4	232	83,1	282	101,1
L5	231	82,8	282	101,1
L6	221	79,2	282	101,1
L7	233	83,5	281	100,7

FONTE: O autor (2022).

Quando comparados os resultados dos MRC de fertilizantes e de lodo apresentados nas TABELAS 11 e 12, é possível verificar a interferência causada pelo ferro. Os resultados obtidos pelo método de referência em chama A/Ac apresentaram uma precisão dentro dos critérios estabelecidos, ou seja, não houve divergência significativa entre as replicatas. No entanto, a exatidão desses resultados ficou não conforme, o que indica que o método de referência não é o ideal para quantificação de cromo quando a amostra apresenta alto teor de ferro. Já os resultados obtidos pelo método em chama N/Ac proposto neste trabalho apresentaram precisão e exatidão dentro dos critérios estabelecidos. Porém, podemos observar que a interferência foi maior no MRC de fertilizantes que obtinha menor concentração de ferro, sendo de 10.500 mg/kg Fe, com a recuperação de Cr entre 60,2% a 67,6%. No MRC de lodo a concentração de 22.000 mg/L Fe obteve uma recuperação de Cr entre 79,2% a 83,5%. Dessa forma, observamos que o método de referência A/Ac, chama menos oxidante, não é ideal para a quantificação do analito cromo, acredita-se que o analito ferro potencializa a não atomização de cromo em chama A/Ac. Quando observado as mesmas amostras em condições de uma chama oxidante a interferência torna-se nula.

### 4.3 QUANTIFICAÇÃO DE CROMO NAS AMOSTRAS BFL

#### 4.3.1 Amostras BFL pelo método de referência em chama A/Ac

Após a otimização das condições operacionais do equipamento, procedeu-se à calibração com a curva analítica de cromo, que tem os seguintes pontos: 0,05 mg/L; 0,10 mg/L; 0,50 mg/L e 1,0 mg/L. A curva analítica obtida está representada na FIGURA 7. Seu coeficiente de correlação é  $r = 1,0000$ , ou seja, cumpre o critério estabelecido pelo SMWW (2017), que define que o  $r$  aceitável é  $\leq 0,996$ .

As amostras BFL nível 1 têm a concentração de 0,08 mg/L nas cinco replicatas. À primeira replicata foram adicionados 0,10 mg/L de ferro, à segunda, 0,50 mg/L de ferro, à terceira, 1,0 mg/L de ferro, à quarta, 2,0 mg/L e à quinta, 5,0 mg/L de ferro. Os resultados estão apresentados na TABELA 13. Na primeira replicata obteve-se 103,7% de recuperação do analito cromo, na segunda, 71,2%, na terceira, 57,3%, na quarta, 60,0% e na quinta, 27,5%. A concentração média foi de 0,051 mg/L, com DPR de 43,5%. Os resultados de recuperação de cromo das replicatas 2 a 5 não atendem o critério estabelecido, que é de 85 a 115%. O DPR obtido também está fora do critério mínimo.

TABELA 13 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 1 - A/Ac

Adição Ferro	Resultado Cr 0,08mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,083 mg/L	103,7
0,50 mg/L	0,057 mg/L	71,2
1,0 mg/L	0,043 mg/L	57,3
2,0 mg/L	0,048 mg/L	60,0
5,0 mg/L	0,022 mg/L	27,5
<b>Média = 0,051 mg/L</b>		
<b>DPR = 43,5%</b>		

FONTE: O autor (2022).

As amostras BFL nível 2 têm a concentração de 0,12 mg/L de cromo nas cinco replicatas. À primeira replicata foram adicionados 0,10 mg/L de ferro, à segunda, 0,50 mg/L de ferro, à terceira, 1,0 mg/L de ferro, à quarta, 2,0 mg/L e à quinta, 5,0 mg/L de ferro. Os resultados estão apresentados na TABELA 14. Na primeira replicata obteve-se 101,7% de recuperação do analito cromo, na segunda, 95,0%, na terceira, 82,5%, na quarta, 62,5% e na quinta, 49,2%. A concentração

média foi de 0,094 mg/L, com DPR de 28,1%. Os resultados de recuperação de cromo das amostras que têm 1,0 mg/L ou mais de ferro não atendem o critério estabelecido, que é de 85 a 115%. O DPR obtido também está fora do critério mínimo.

TABELA 14 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 2 - A/Ac

Adição Ferro	Resultado Cr 0,12mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,122 mg/L	101,7
0,50 mg/L	0,114 mg/L	95,0
1,0 mg/L	0,099 mg/L	82,5
2,0 mg/L	0,075 mg/L	62,5
5,0 mg/L	0,059 mg/L	49,2
<b>Média = 0,094 mg/L</b>		
<b>DPR = 28,1%</b>		

FONTE: O autor (2022).

As amostras BFL nível 3 têm a concentração de 0,30 mg/L de cromo nas cinco replicatas. À primeira replicata foram adicionados 0,10 mg/L de ferro, à segunda, 0,50 mg/L de ferro, à terceira, 1,0 mg/L de ferro, à quarta, 2,0 mg/L e à quinta, 5,0 mg/L de ferro. Os resultados estão apresentados na TABELA 15. Na primeira replicata obteve-se 107,3% de recuperação do analito cromo, na segunda, 93,3%, na terceira, 81,0%, na quarta, 76,3% e na quinta, 65,0%. A concentração média foi de 0,254 mg/L, com DPR de 19,2%. Os resultados de recuperação de cromo das amostras que têm 1,0 mg/L ou mais de ferro não atendem o critério estabelecido, que é de 85 a 115%. O DPR obtido também está fora do critério mínimo.

TABELA 15 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 3 - A/Ac

Adição Ferro	Resultado Cr 0,30mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,322 mg/L	107,3
0,50 mg/L	0,280 mg/L	93,3
1,0 mg/L	0,243 mg/L	81,0
2,0 mg/L	0,229 mg/L	76,3
5,0 mg/L	0,195 mg/L	65,0
<b>Média = 0,254 mg/L</b>		
<b>DPR = 19,2%</b>		

FONTE: O autor (2022).

As amostras BFL nível 4 têm a concentração de 0,60 mg/L de cromo nas cinco replicatas. À primeira replicata foram adicionados 0,10 mg/L de ferro, à segunda, 0,50 mg/L de ferro, à terceira, 1,0 mg/L de ferro, à quarta, 2,0 mg/L de ferro e à quinta, 5,0 mg/L de ferro. Os resultados estão apresentados na TABELA 16. Na primeira replicata obteve-se 109,0% de recuperação do analito cromo, na segunda, 107,6%, na terceira, 89,1%, na quarta, 81,5% e na quinta, 52,6%. A concentração média foi de 0,528 mg/L, com DPR de 26,1%. Os resultados de recuperação de cromo das amostras que têm 2,0 mg/L ou mais de ferro não atendem o critério estabelecido, que é de 85 a 115%. O DPR obtido também está fora do critério mínimo.

TABELA 16 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 4 - A/Ac

(continua)

Adição Ferro	Resultado Cr 0,60mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,654 mg/L	109,0
0,50 mg/L	0,646 mg/L	107,6
1,0 mg/L	0,535 mg/L	89,1
2,0 mg/L	0,489 mg/L	81,5

TABELA 16 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 4 - A/Ac  
(conclusão)

5,0 mg/L	0,316 mg/L	52,6
<b>Média = 0,528 mg/L</b>		
<b>DPR = 26,1%</b>		

FONTE: O autor (2022).

As amostras BFL nível 5 têm a concentração de 0,80 mg/L de cromo nas cinco replicatas. À primeira replicata foram adicionados 0,10 mg/L de ferro, à segunda, 0,50 mg/L de ferro, à terceira, 1,0 mg/L de ferro, à quarta, 2,0 mg/L de ferro e à quinta, 5,0 mg/L de ferro. Os resultados estão apresentados na TABELA 17. Na primeira replicata obteve-se 105,7% de recuperação do analito cromo, na segunda, 105,7%, na terceira, 87,0%, na quarta, 83,5% e na quinta, 79,8%. A concentração média foi de 0,738 mg/L, com DPR de 13,3%. Os resultados de recuperação de cromo das amostras que têm 2,0 mg/L ou mais de ferro não atendem o critério estabelecido, que é de 85 a 115%. O DPR obtido ficou dentro do critério estabelecido.

TABELA 17 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 5 - A/Ac

Adição Ferro	Resultado Cr 0,80mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,843 mg/L	105,7
0,50 mg/L	0,843 mg/L	105,7
1,0 mg/L	0,696 mg/L	87,0
2,0 mg/L	0,668 mg/L	83,5
5,0 mg/L	0,639 mg/L	79,8
<b>Média = 0,738 mg/L</b>		
<b>DPR = 13,3%</b>		

FONTE: O autor (2022).

#### 4.3.2 Amostras BFL pelo método proposto em chama N/Ac

As amostras foram preparadas em uma única etapa, obtendo o volume final de 10 mL. Cada análise no espectrômetro de absorção atômica com atomização de chama consome 5 mL de amostra. Dessa forma, metade de cada amostra foi analisada pelo método de referência e a outra metade pelo método proposto. Assim, foram utilizadas as mesmas condições de diluição para as comparações, de forma a minimizar os erros sistemáticos.

A curva analítica obtida está representada na FIGURA 8. Seu coeficiente de correlação é  $r = 0,9998$ , ou seja, cumpre o critério estabelecido pelo SMWW (2017), que define que o  $r$  aceitável é  $\leq 0,996$ .

Os resultados das amostras BFL nível 1 estão representados na TABELA 18. Na primeira replicata obteve-se 103,7% de recuperação do analito cromo, na segunda, 100,0%, na terceira, 100,0%, na quarta, 103,7% e na quinta, 102,5%. A concentração média foi de 0,082 mg/L, com DPR de 1,8%. Os resultados obtidos ficaram dentro dos critérios estabelecidos para as avaliações de exatidão e precisão.

TABELA 18 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 1 - N/Ac

Adição Ferro	Resultado Cr 0,08 mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,083 mg/L	103,7
0,50 mg/L	0,080 mg/L	100,0
1,0 mg/L	0,080 mg/L	100,0
2,0 mg/L	0,083 mg/L	103,7
5,0 mg/L	0,082 mg/L	102,5
<b>Média = 0,082 mg/L</b>		
<b>DPR = 1,8%</b>		

FONTE: O autor (2022).

Os resultados das amostras BFL nível 2 estão representados na TABELA 19. Na primeira replicata obteve-se 100,0% de recuperação do analito cromo, na segunda, 100,8%, na terceira, 102,5%, na quarta, 102,5% e na quinta, 101,7%. A concentração média foi de 0,121 mg/L, com DPR de 1,0%. Os resultados obtidos demonstraram exatidão e precisão dentro dos critérios estabelecidos.

TABELA 19 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 2 - N/Ac

<b>Adição Ferro</b>	<b>Resultado Cr 0,12 mg/L</b>	<b>%Recuperação</b>
0,10 mg/L	0,120 mg/L	100,0
0,50 mg/L	0,121 mg/L	100,8
1,0 mg/L	0,123 mg/L	102,5
2,0 mg/L	0,123 mg/L	102,5
5,0 mg/L	0,122 mg/L	101,7
<b>Média = 0,121 mg/L</b>		
<b>DPR = 1,0%</b>		

FONTE: O autor (2022).

Os resultados das amostras BFL nível 3 estão apresentados na TABELA 20. Na primeira replicata obteve-se 96,6% de recuperação do analito cromo, na segunda, 95,3%, na terceira, 98,0%, na quarta, 97,0% e na quinta, 96,3%. A concentração média foi de 0,29 mg/L, com DPR de 1,0%. Observamos que os resultados ficaram dentro dos critérios estabelecidos para as avaliações de exatidão e precisão.

TABELA 20 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 3 - N/Ac

<b>Adição Ferro</b>	<b>Resultado Cr 0,30 mg/L</b>	<b>%Recuperação</b>
0,10 mg/L	0,290 mg/L	96,6
0,50 mg/L	0,286 mg/L	95,3
1,0 mg/L	0,294 mg/L	98,0
2,0 mg/L	0,291 mg/L	97,0
5,0 mg/L	0,289 mg/L	96,3
<b>Média = 0,29 mg/L</b>		
<b>DPR = 1,0%</b>		

FONTE: O autor (2022).

Os resultados das amostras BFL nível 4 estão apresentados na TABELA 21. Na primeira replicata obteve-se 101,5% de recuperação do analito cromo, na segunda, 102,5%, na terceira, 98,8%, na quarta, 98,8% e na quinta, 102,0%. A concentração média foi de 0,604 mg/L, com DPR de 1,7%. Os resultados ficaram dentro dos critérios estabelecidos para exatidão e precisão.

TABELA 21 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 4 - N/Ac

Adição Ferro	Resultado Cr 0,60 mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,609 mg/L	101,5
0,50 mg/L	0,615 mg/L	102,5
1,0 mg/L	0,593 mg/L	98,8
2,0 mg/L	0,593 mg/L	98,8
5,0 mg/L	0,612 mg/L	102,0
<b>Média = 0,604 mg/L</b>		
<b>DPR = 1,7%</b>		

FONTE: O autor (2022).

Os resultados das amostras BFL nível 5 estão apresentados na TABELA 22. Na primeira replicata obteve-se 101,0% de recuperação do analito cromo, na segunda, 100,7%, na terceira, 101,0%, na quarta, 102,3% e na quinta 100,5%. A concentração média foi de 0,809 mg/L, com DPR de 0,7%. Os resultados ficaram dentro dos critérios estabelecidos para exatidão e precisão.

TABELA 22 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 5 - N/Ac

(continua)

Adição Ferro	Resultado Cr 0,80 mg/L	%Recuperação
0,10 mg/L	0,808 mg/L	101,0
0,50 mg/L	0,806 mg/L	100,7
1,0 mg/L	0808 mg/L	101,0

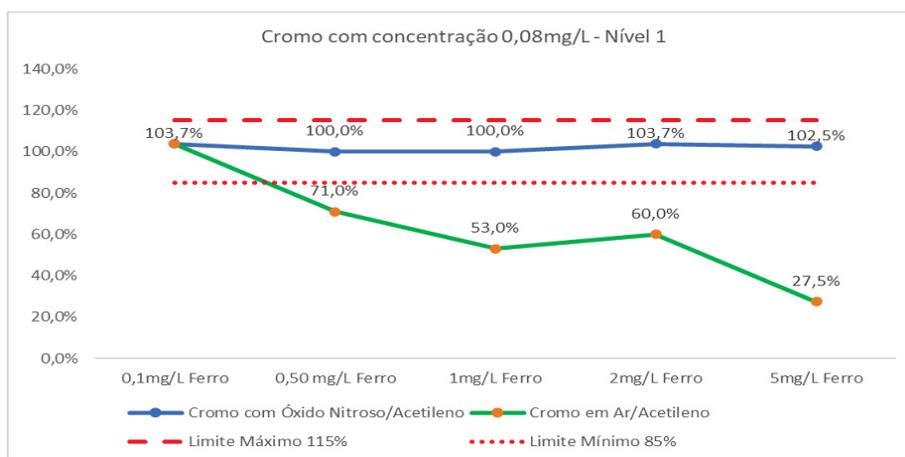
TABELA 22 – RESULTADO CROMO BFL NÍVEL 5 - N/Ac  
(conclusão)

2,0 mg/L	0,819 mg/L	102,3
5,0 mg/L	0,804 mg/L	100,5
<b>Média = 0,809 mg/L</b>		
<b>DPR = 0,7%</b>		

FONTE: O autor (2022).

Os resultados obtidos pelas análises das amostras de BFL pelo método de referência e pelo método proposto estão representados nos gráficos 1 a 6. No GRÁFICO 1 estão os resultados das amostras BFL nível 1. No primeiro ponto a recuperação foi de 103,7% nas análises por ambos os métodos. No segundo ponto a recuperação foi de 100,0% pelo método N/Ac, enquanto na análise pelo método A/Ac a recuperação foi de 71,0%. Nos demais pontos as recuperações ficaram dentro dos limites máximo e mínimo pelo método N/Ac. Em contrapartida, a partir do segundo ponto houve uma tendência decrescente na recuperação de cromo pelo método A/Ac, ou seja, quanto maior a concentração de ferro na amostra, menor foi a recuperação de cromo.

GRÁFICO 1 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 1

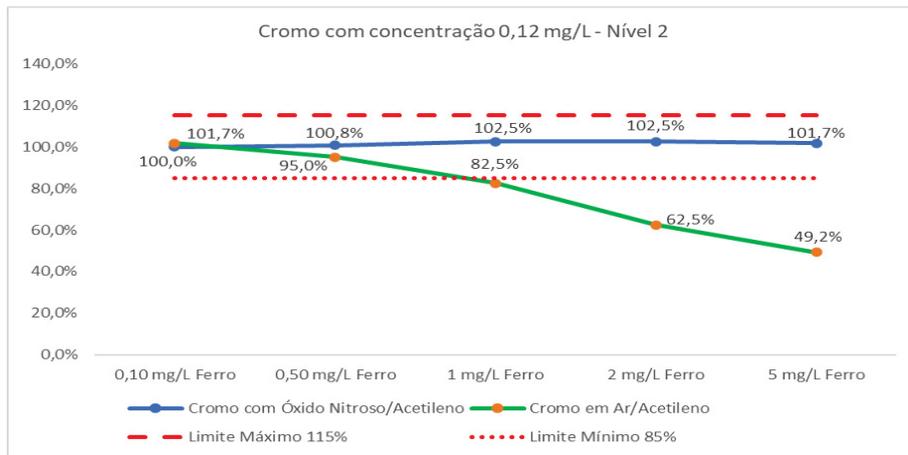


FONTE: O autor (2022).

No GRÁFICO 2 estão os resultados das amostras BFL nível 2. No primeiro e segundo pontos as recuperações ficaram dentro dos limites estipulados nas análises

por ambos os métodos. A partir do terceiro ponto todas as recuperações ficaram dentro dos limites máximo e mínimo nas análises pelo método N/Ac. Em contrapartida, houve uma tendência decrescente na recuperação de cromo nas análises pelo método A/Ac, ou seja, quanto maior a concentração de ferro na amostra, menor foi a recuperação.

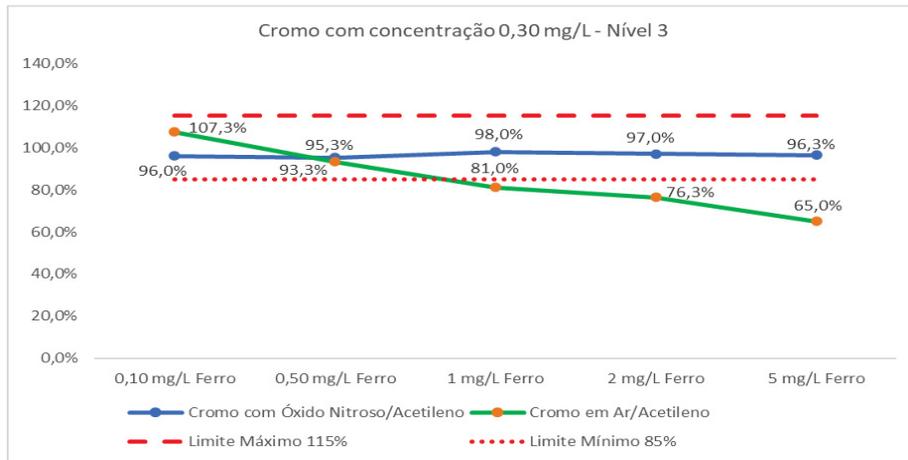
GRÁFICO 2 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 2



FONTE: O autor (2022).

No GRÁFICO 3 estão os resultados das amostras BFL nível 3. No primeiro e segundo pontos as recuperações ficaram dentro dos limites estipulados nas análises por ambos os métodos. A partir do terceiro ponto todas as recuperações ficaram dentro dos limites máximo e mínimo nas análises pelo método N/Ac. Em contrapartida, houve uma tendência decrescente na recuperação de cromo nas análises pelo método A/Ac, ou seja, quanto maior a concentração de ferro na amostra, menor foi a recuperação.

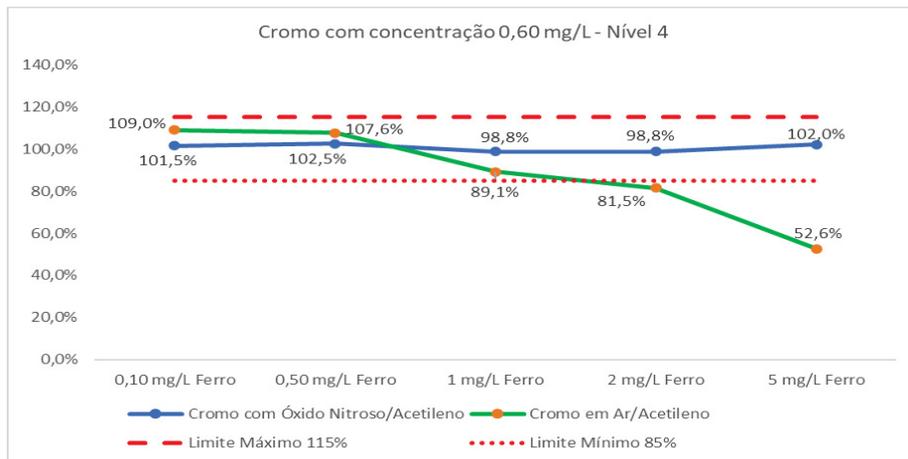
GRÁFICO 3 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 3



FONTE: O autor (2022).

No GRÁFICO 4 estão os resultados das amostras BFL nível 4. Nos primeiros três pontos as recuperações ficaram dentro dos limites estipulados nas análises por ambos os métodos. A partir do quarto ponto houve uma tendência decrescente na recuperação de cromo nas análises pelo método A/Ac, ou seja, quanto maior a concentração de ferro na amostra, menor foi a recuperação.

GRÁFICO 4 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 4

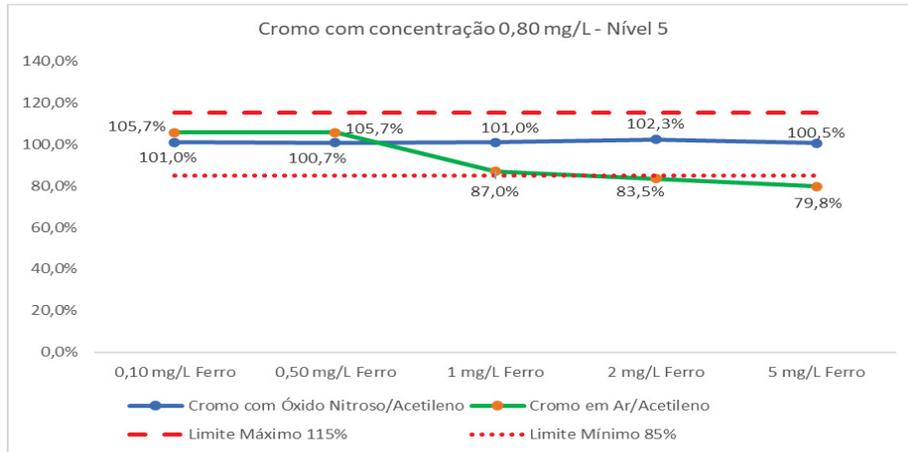


FONTE: O autor (2022).

No GRÁFICO 5 estão os resultados das amostras BFL nível 5. Nos primeiros três pontos as recuperações ficaram dentro dos limites estipulados nas análises por ambos os métodos. A partir do quarto ponto houve uma tendência decrescente na

recuperação de cromo nas análises pelo método A/Ac, ou seja, quanto maior a concentração de ferro na amostra, menor foi a recuperação.

GRÁFICO 5 – COMPARAÇÃO MÉTODOS NÍVEL 5



FONTE: O autor (2022).

Os resultados dos experimentos permitem observar que, ao se analisar a amostra com 0,08 mg/L de cromo pelo método de referência, o ferro pode se tornar um interferente para a quantificação de cromo quando em concentração igual ou superior a 0,50 mg/L. Nas amostras com 0,12 mg/L e 0,30 mg/L de cromo, o ferro pode ser um interferente para a quantificação de cromo pelo método de referência quando em concentração igual ou superior a 1,0 mg/L. Nas amostras com concentrações maiores de cromo, 0,60 e 0,80 mg/L, o ferro somente interferiu na quantificação de cromo pelo método de referência quando em concentração igual ou superior a 2,0 mg/L. Nos gráficos apresentados é possível observar a interferência de ferro na quantificação de cromo. No entanto observamos também que quanto maior a concentração de cromo, menor foi a interferência causada pelo ferro. Dessa forma, o método de referência não é ideal para quantificação de cromo devido a chama, o analito cromo por ser um metal refratário se faz necessário uma chama oxidante, a partir dos resultados acredita-se que o analito ferro potencializa a não atomização do cromo na chama A/Ac, mas não é a causa principal da diminuição do sinal da análise de cromo.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados das análises de cromo nas amostras de material de referência certificado demonstraram que o ferro se tornou um interferente na quantificação de cromo pelo método de referência, que é a espectrometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno. Quando as mesmas amostras foram analisadas pelo método analítico proposto, que utiliza chama de óxido nitroso-acetileno.

A composição química da chama é um fator importante para a obtenção de resultados com confiabilidade analítica. Na técnica de espectrometria de absorção atômica a chama mais comumente utilizada é de ar/acetileno. Com essa composição de chama, a temperatura fica em torno de 2300°C. Elementos que possuem baixo potencial de ionização, como metais alcalinos e alguns metais alcalinos terrosos, tendem a ser analisados por este método. Já a chama de óxido nitroso/acetileno é utilizada para elementos refratários, por ser uma chama redutora com uma temperatura de aproximadamente 3000°C. Os testes realizados neste trabalho demonstraram que a utilização da chama mais quente anula a interferência de ferro na quantificação de cromo. Acredita-se que o ferro tem a capacidade de formar um complexo refratário com o cromo na chama de ar/acetileno. Conforme comprovado pelos resultados, a presença deste complexo diminui a recuperação de cromo nas análises pelo método de referência.

Os testes de adição de analito demonstraram que o ferro se torna um interferente na quantificação de cromo pelo método de referência quando em concentração igual ou superior a 1 mg/L. As legislações ambientais brasileiras definem alguns limites para a concentração de ferro em matrizes ambientais. O Decreto 1190 (PARANÁ, 2004) permite 300 mg/L de ferro em água subterrânea e não determina um limite de tolerância para sua presença em solo. Já o CONAMA 357 (BRASIL, 2005), normativa para água de rio, define os limites de 0,30 mg/L de ferro para classe 1 e de 5,0 mg/L para classe 3. A normativa para lançamento de efluentes CONAMA n° 430 define que o limite de tolerância para ferro dissolvido é de 15,0 mg/L.

Devido ao alto teor de ferro permitido pelas legislações brasileiras, este trabalho sugere o uso da metodologia proposta para quantificação de cromo em matrizes ambientais. Os resultados obtidos permitem afirmar que a metodologia

proposta neste trabalho, que é a quantificação de cromo por espectrometria de absorção atômica em chama de óxido nitroso-acetileno, praticamente anula a interferência de ferro em matrizes ambientais.

No entanto observamos que os resultados apresentados evidenciaram que a chama do método de referência ar acetileno não foi o suficiente para atomização do analito cromo por ser uma chama menos oxidante e o ferro potencializou a não recuperação. Os átomos livres na chama dependerão de uma sequência de fatores como vazão dos gases, distribuição do tamanho nas gotículas do aerossol, tipo de solvente, tipo de amostra, composição da chama, temperatura e características do analito. Dessa forma, sugere-se que este método seja validado conforme o documento orientativo DOQ-CGCREC-008 do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020), realizando-se todas as avaliações de seletividade, linearidade (faixa de trabalho), limite de detecção, limite de quantificação, tendência (recuperação) e precisão, robustez, para a utilização na quantificação de cromo em matrizes ambientais.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9800**: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6502**: Rochas e Solos. Rio de Janeiro, 1995.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 17034**: Requisitos gerais para competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2017a.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO/IEC 17043**: Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaio de proficiência. Rio de Janeiro, 2017b.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ISO GUIA 35**: Material de referência – Guia para caracterização e validação da homogeneidade e estabilidade. Rio de Janeiro, 2020.
- AGILENT TECHNOLOGIES. Princípios da espectrometria atômica: Hardware. **Desenvolvendo uma ciência melhor, 2016**. Disponível em: <[https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/5991-6593\\_Agilent\\_Atomic%20Spectroscopy\\_Hardware\\_PTBR.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/5991-6593_Agilent_Atomic%20Spectroscopy_Hardware_PTBR.pdf)> Acesso em 23 Jan. 2021.
- ALKEMADE, C. Th J.; MILATZ, J. M. W. A double-beam method of spectral selection with flames. **Applied Scientific Research, Section A**, v. 4, n. 1, p. 289-299, 1955.
- AMADO FILHO, G. M. A; SALGADO, L. T. A.; REBELO, M. F. B.; REZENDE, C. E.; KAREZ, C. S.; PFEIFFER, W. C. Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 68, p. 95-100, 2008.
- ANDRADE, A. C. O. S. **Validação de metodologia (método EPA 7195) para quantificação de cromo trivalente e hexavalente modificado para variadas matrizes ambientais**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **AOAC International, Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Gaithersburg: AOAC International, 2016.

ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. **Toxicological Profile for Chromium**. 592 p. Atlanta, Georgia, 2012. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>> Acesso em 25 Jan. 2021.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. Concepts, instrumentation, and techniques in atomic absorption spectrophotometry. **USA: Perkin-Elmer**, 2 ed., p. irreg., 1993.

BERTELLI, C. **Efeitos da disposição de lodos de curtume no solo e na planta**. 135 f. Tese (Doutorado em Geociências e meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2007.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento em campo**. 127 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Setor de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BRAGA, B.; HESPEANHOL I.; CONEJP J. G. L.; MIERZWA J. C.; BARROS M. T. L., SPENCER M., PORTO M., NUCCI N. JULIANO N. **Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª ed., p. 6, 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes para seu enquadramento**. Publicação no DOU nº 053 de 18/03/2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 375 de 29 de agosto de 2006. **Critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Publicação DOU, de 30/08/2006.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009. **Gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Publicação DOU nº 249, de 30/12/2009.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. **Condições e padrões de lançamento de efluentes**. Publicação DOU nº 092, de 16/05/2011a.

BRASIL. **Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980**. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 1980.

BRASIL. **Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, 1981.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 888 de 2021. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Publicação Diário Oficial da união em 04/05/2021.

CASTILHOS, D. D.; GUADAGNIN, C. A.; SILVA, M. D.; LEITZKE, V. W.; FERREIRA, L.H.; NUNES, M.C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 7, n. 2, p.121-124, 2001.

CLAAS, I.C.; MAIA, R. A. M. **Programa Tecnologias e Gestão Ambiental - Efluente líquidos**, pág. 42-45. Brasília, 2003.

CLARKSON, P. M. Effects of exercise on chromium levels. **Sport Medicine**, v. 23, n. 6, p. 341-349, 1997.

CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 8. Bento Gonçalves, 2015.

COTTA, J. A. O. **Diagnóstico Ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto da Ribeira (PETAR)**. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Química Analítica) - Setor de Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CUNDY, A. B.; HOPKINSON, L.; WHITBY, R. L. D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. **Sci Total Environ**. p. 42-51, 2008.

DENADAI, J. B. V. **Estudo das interferências espectrais na determinação de cromo em diferentes matrizes por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Pós Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio e Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2019.

DUARTE, H. A. Ferro – Um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. **Química Nova**, v. 42, p. 1146-1153, 2020.

FILGUEIRA, C.A.L. A Espectrometria e a Química – Da descoberta de novos elementos ao limiar da Teoria Quântica. **Química Nova na Escola**. nº 3, p. 22-25, maio, 1996.

FORTE, C. M. S.; PACHECO, L. C..M; QUEIROZ, Z. F. **Química Analítica I**, 2ª ed., pg. 25, Ceará, 2019.

FRIEDRICH, M. **Uma análise da demanda por fertilizantes no Brasil no período de 1970 a 2010**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Economia do Desenvolvimento) - Setor de Administração, Contabilidade e Economia, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FUCK, W. F. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

GONDAL, M. A.; SEDDIGI, Z. S.; NASR, M. M.; GONDAL, B. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1 – 3, p. 726-732, 2010.

GUEYE, M. T.; ELISABETTA, P.; LUCA, D. P. Chemical reduction of hexavalente chromium (VI) in soil slurry by nano zero valent iron. **Chemical engineering transactions**, v. 43, p. 655-660, 2015.

HOWE, K. J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; TRUSSEL, R.R.; TCHOBANOGLOUS, G. **Princípios de Tratamento de Água**. p. 12, São Paulo, 2016.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **DOQ-CGCRE-008**. Orientação sobre validação de método analíticos. Rev. 08, Abril/2020.

LI, A.; TAI, C.; ZHAO, Z.; WANG, Y.; ZHANG, Q.; JIANG, G.; HU, J. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 6841-6846, 2007.

LOURENÇO, L. M. **Estudo espectrofotométrico do sistema crômio (III)/ azoteto e seu aproveitamento analítico**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. São Paulo: Roca. p. 130-137. São Paulo, 2005.

MANAHAN, S. E. Química Ambiental. 9 ed., p. 828, Porto Alegre, 2013.

MANCILHA, J. C. **Estudo do comportamento químico do ferro micro e nanoparticulado na despoluição de solos contaminados com contaminantes inorgânicos** 87 f. Dissertação (Mestrado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Setor de Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.

MEDEIROS, M. A. Ferro. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 3, p. 208-210, Agosto, 2010.

MORAES, F. M. **Micronutrientes e contaminantes inorgânicos tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência), Setor de Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**. 1 ed., São Paulo: WHO, 1998.

PARANÁ. Decreto n° 1190 de 2004. **Ficam definidos no município de Curitiba, os parâmetros para qualidade de solo e água subterrânea**. Publicado 14/12/2004.

PLANTIER, S. B. **Avaliação do teor de ferro em farinhas enriquecidas**. Fundação Educacional do Município de Assis. p. 46, 2010.

QUADRO, M. S.; TEDESCO, A. R.; GIANELO, C. BARCELOS, A. A.; BORTOLON, L. **Teores de cromo ligados aos óxidos de ferro em áreas de descarte de lodo de curtume**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 23, nº 1, p. 63-67, 2018.

RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. **Química Inorgânica Descritiva**. 5ª ed., não p., Rio de Janeiro, 2015.

REGINATTO, C. **Avaliação do processo de transporte e remediação com nano ferro de valência zero em um solo residual contaminado com cromo hexavalente**. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Setor de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ROCHA, J. C. **Quantificação Sequencial de Cr (III) e de Cr (VI), por Injeção em Fluxo Contínuo**. 101 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.

SANTOS, M. A. **Poluição do Meio Ambiente**. 1ª ed., não p., Rio de Janeiro, 2017.

SANTOS NETO, P. M. **Mecânica do Solo**. 1ª ed., Editora Elsevier, não p., Rio de Janeiro, 2018.

SANTOS, P. R. C.; DAIBERT J. D. **Análise dos Solos**. 1ª ed., p. 18, Editora Érica, São Paulo, 2014.

SANTOS, R. M.; SANTOS, L. C., SOUZA, E. S.; NUNES, C.T.S.; GERVASIO, A. P. G. **Desenvolvimento de metodologia para especiação de cromo em amostras de água por eletroforese capilar de zona**. Scientia Plena, v. 5 nº 11, 2009.

SILVA, L.A. **Max Planck e a Criação da Quântica**. 35 f. Monografia (Licenciatura em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2008.

SINGH, R.; MISRA, V.; SINGH, R.P. Synthesis, characterization, and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalente chromium from chromium-spiked soil. **J. Nanopart. Res**, v. 13, p. 4063-4073, 2011.

SINGH, R.; MISRA, V.; SINGH, R.P. Removal of Cr (VI) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) from soil contaminated with tannery wastes. **Bull. Environ. Contam. Toxicol**, v. 88, p. 210-214, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. L. CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica. 8 ed. Norte-America, Thomson Learning, p. 685 – 823, São Paulo, 2006.

SMWW. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23ed., 2017.

STEIN, R. T., LEÃO, M. F., MACHADO, V.S., SCHERER, K., FINKLER, R., SIQUEIRA, T.M. **Avaliação de Impactos Ambientais**. p. 55, Porto Alegre, 2018.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. 1º ed., p. 37, Editora Blucher, São Paulo, 2003.

TOYA, Y.; ITAGAKI, T.; WAGATSUMA, K. **Correlation between the gas temperature and the atomization behavior of analyte elements in flame atomic absorption spectrometry estimated with a continuum light source spectrometer system**. Spectrochimica Acta part B, 2016.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **EPA Method 3050B (SW 846)**. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2. Washington, 1996.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **EPA Method 7000B (SW 846)**. Flame atomic absorption spectrophotometry. Revision 2. Washington, 2007.

VARIAN. **Operation Manual** – SpectrAA Instruments with OS/2 interface. Australia, 1994.

WALSH, A. **The application of atomic absorption spectra to chemical analysis**. Spectrochimica Acta. v. 7, p. 108-117, 1955.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Third, Completely Revised Edition, p. 1-56, 1999.