

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) EM AMOSTRAS
SÓLIDAS”**

WLADIANA OLIVEIRA MATOS*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** Bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2006**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M433ep

Matos, Wladiana Oliveira.

Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas / Wladiana Oliveira Matos. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

79 p.

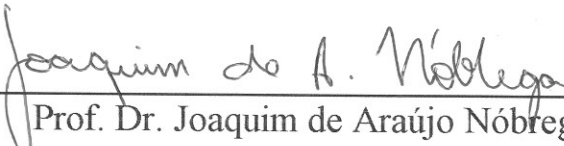
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Preparação de amostra (Química analítica). 2. Especiação química redox. 3. Cromo VI. I. Título.

CDD: 543.02 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Wladiana Oliveira Matos** realizado em 02 de março de 2006:*



Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega



Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis



Prof. Dr. Fabio Rodrigo Piovezani Rocha

**“A maravilhosa disposição e
harmonia do universo só podem ter
tido origem segundo o plano de um
Ser que tudo pode e tudo sabe.”**

Isaac Newton

**A minha família pela educação,
apoio, união, carinho, amor e
momentos de felicidade.**

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, em especial:

Ao Professor Joaquim A. Nóbrega pela orientação, amizade e pelo bom exemplo como educador e ser humano;

Aos Professores Boaventura F. dos Reis (CENA / USP) e Fábio R. P. Rocha (IQ / USP), membros da Banca Examinadora, por todos os comentários e sugestões;

À Dra. Ana Rita Araújo Nogueira pela amizade e importantes sugestões para o desenvolvimento do trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida;

A todos os professores do DQ/UFSCar que contribuíram para minha formação acadêmica;

Aos funcionários do DQ/UFSCar, em especial aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação, pela dedicação;

À Embrapa Pecuária Sudeste e ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais pela infra-estrutura concedida para a realização de parte deste trabalho;

Aos funcionários e ex-funcionários do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Telma, Cátia, Rose, Fernando, Débora, Ethel, Satiko, pela ajuda e pela boa convivência;

Aos companheiros de trabalho e amigos do GAIA: Adriana, Alexandra, Andréa, Ariel, Caio, Carla Bossu, Carla Kamogawa, Cláudia, Clésia, Daniel, Dani, Edilene, Edivan, Eveline, Fabiana, Fabiana Nucci, Fernanda, Fernando, Flávia, George, Geórgia, Gilberto, Kelly, Lilian, Marcos Kamogawa, Mário, Marquinhos, Mirian, Rodolfo, Sherlan, Silvia, Simone e Telma pela

amizade, bom ambiente de trabalho, sugestões, troca de conhecimentos, momentos alegres e por terem sido minha família aqui em São Carlos;

À Joana pela convivência tranqüila e pelas risadas;

Às amigas Clésia e Cris Iamamoto pela amizade cultivada e por terem me acolhido em suas casas quando cheguei em São Carlos mesmo sem me conhecerem;

À Eveline por fazer parte da minha história há tantos anos, pela amizade, apoio, desabafos e momentos de alegria;

Ao amigo Professor Sandro (UFC) pelo incentivo e confiança;

A todos os meus amigos de Fortaleza que apesar da distância estão sempre torcendo pela minha felicidade;

Ao Jota, meu querido chuchu, pelo apoio, incentivo, compreensão, carinho, amor, pela ajuda nos momentos difíceis, pelos incontáveis momentos de felicidade e por me ensinar a ser uma pessoa melhor;

Às agências de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelos recursos para pesquisa;

E, finalmente, à Deus por tudo.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Métodos de extração de Cr(VI) em amostras sólidas.....	24
TABELA 5.1 - Programa de aquecimento utilizado na decomposição de amostra de solo em forno de microondas com cavidade (Anton Paar).....	38
TABELA 5.2 - Programa de aquecimento empregado para digestão total das amostras de multimistura em forno de microondas com cavidade (Milestone).....	42
TABELA 6.1 - Recuperações percentuais de Cr(VI) usando três soluções extratoras alcalinas com adição apenas de Cr(VI) e com adição de Cr(VI) e Cr(III).....	46
TABELA 6.2 - Especificação redox de cromo nas amostras de solo contaminado com solução sulfocrômica.....	52
TABELA 6.3 - Resultados da determinação de matéria orgânica nas amostras de solo.....	53
TABELA 6.4 - Resultados das determinações de matéria orgânica e recuperação de Cr(VI) em amostras de solo não calcinada e calcinada.....	54
TABELA 6.5 - Resultados da especificação redox de cromo em amostras de cimento e derivados de cimento.....	61
TABELA 6.6 - Resultados obtidos na determinação das espécies redox de cromo em amostras de multimistura.....	64
TABELA 6.7 - Teores extraídos de Cr(VI) utilizando $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ou água sob ebulição como solução extratora.....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Diagrama de Pourbaix para espécies de cromo presentes em soluções aquosas aeradas diluídas e na ausência de qualquer agente complexante, que não H ₂ O e OH ⁻ . As linhas verticais tracejadas representam a faixa de pH normal das águas naturais e a zona cinza mostra a estabilidade do Cr(OH) _{3(s)} para concentração 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de cromo total.....	10
FIGURA 3.2 - Diagrama de distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH a 25 °C e I = 1 mol L ⁻¹	12
FIGURA 3.3 - Distribuição da literatura analítica sobre especiação de cromo considerando-se as amostras analisadas.....	17
FIGURA 6.1 - Diagrama de Frost para as espécies de cromo em solução ácida.....	48

RESUMO

ESTUDO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) EM AMOSTRAS SÓLIDAS. A legislação está se desenvolvendo no sentido de estabelecer restrições à concentração de Cr(VI), espécie redox mais tóxica do elemento cromo, em materiais sólidos. Esse aspecto tem estimulado estudos referentes à etapa de preparo de amostra para análise de especiação redox de cromo em amostras sólidas. Neste trabalho avaliou-se procedimento de extração de Cr(VI) em materiais sólidos utilizando soluções alcalinas. A espectrofotometria de absorção molecular utilizando 1,5 - difenilcarbazida como reagente cromogênico foi empregada para a determinação de Cr(VI) nos extratos. A quantificação de Cr(III) foi realizada pela subtração do teor de cromo total e o teor de Cr(VI). As amostras utilizadas no trabalho foram: solos, cimentos, derivados de cimento, multimisturas e peças metálicas. O extrator $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ apresentou boa aplicabilidade para amostras sólidas. Testes de estabilidade de íons Cr(VI) indicaram que reduções de Cr(VI) a Cr(III) não ocorreram nas condições de extração empregadas, mesmo na presença de concentrações significativas de íons Cr(III). O método da difenilcarbazida é sensível e adequado para a determinação de Cr(VI) nos extratos, contudo a presença de matéria orgânica nas amostras de solo causou interferências. As análises de cromo total foram feitas empregando as técnicas de FAAS e ICP OES após completa decomposição das amostras. O método de preparo de amostra utilizado para a determinação de cromo total variou de acordo com o tipo de amostra, sendo que para amostras de cimento e derivados aplicou-se fusão e para as demais amostras adotou-se procedimento de digestão em forno de microondas com cavidade e frascos fechados. A maior limitação dos procedimentos estudados foi a comprovação da exatidão devido à praticamente inexistência de materiais de referência certificados.

ABSTRACT

EVALUATION OF ANALYTICAL PROCEDURES FOR DETERMINATION OF Cr(III) AND Cr(VI) IN SOLID SAMPLES. The legislation is evolving towards the establishment of restrictions to the concentration of Cr(VI), the most toxic redox form of chromium, in solid materials. This aspect has stimulated the development of sample preparation procedures for redox speciation analysis of chromium in solid samples. In the work here described it was studied procedures for Cr(VI) extraction in solid samples using alkaline solutions. Molecular absorption spectrophotometry based on 1,5 - diphenylcarbazide as chromogenic reagent was used for the determination of Cr(VI). The quantification of Cr(III) was carried out by the subtraction of the total chromium concentration and the concentration of Cr(VI). The samples employed were: soils, cements, cement-related materials, nutritional complements and metallic components. The extractor solution composed by $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ presented good performance for solid samples. Tests of stability of Cr(VI) indicated that reduction of Cr(VI) to Cr(III) did not occur in the adopted extraction conditions, even in the presence of significant amounts of Cr(III). The diphenylcarbazide method presents good sensitivity for the determination of Cr(VI) in extracts, however the presence of organic matter in the soil samples caused interferences. The total chromium concentrations were determined using either FAAS or ICP OES after complete decomposition of the samples. Sample preparation procedure for total chromium determination was implemented according to the type of sample. Cement samples and cement-related materials were decomposed by fusion. On the other hand, all the other samples were microwave-assisted digested using high pressure vessels. The main limitation of the studied procedures is the evaluation of accuracy because of the lack of standard reference materials.

SUMÁRIO

1 - Introdução.....	2
2 - Objetivo.....	5
3 - Revisão Bibliográfica.....	7
3.1 - Especificação química.....	7
3.2 - Especificação redox de cromo em amostras sólidas.....	9
3.2.1 - O elemento cromo.....	9
3.2.3 - Por-quê analisar espécies de cromo?.....	13
3.2.4 - Preparo de amostra para determinação de Cr(VI) em amostras sólidas.....	15
3.2.5 - Espectrofotometria de absorção no visível usando difenilcarbazida como reagente cromôgenico para a determinação de Cr(VI).....	26
4 - Materiais e Métodos.....	30
4.1 - Amostras.....	30
4.2 - Reagentes e soluções.....	30
4.3 - Extração de Cr(VI).....	31
4.4 - Determinação de Cr(VI).....	32
4.5 - Preparo de amostra para quantificação do teor total de cromo.....	32
4.6 - Instrumentação.....	33
5 - Procedimento Experimental.....	36
5.1 - Teste de estabilidade do Cr(VI).....	36
5.2 - Especificação redox de cromo em amostra de solo.....	37
5.2.1 - Preparo de amostra e determinação de cromo total.....	37
5.2.2 - Preparo de amostra e determinação de Cr(VI).....	38
5.2.3 - Adição e recuperação de Cr(VI) em amostra de solo calcinado e não calcinado.....	39
5.3 - Especificação redox de cromo em amostra de cimento.....	40
5.3.1 - Preparo de amostra e determinação de cromo total	40

5.3.2 - Preparo de amostra e determinação de Cr(VI).....	40
5.4 - Especificação redox de cromo em amostra de multimistura.....	41
5.4.1 - Preparo de amostra e determinação de cromo total.....	41
5.4.2 - Preparo de amostra e determinação de Cr(VI).....	42
5.5 - Determinação de Cr(VI) em peças de compressores de geladeira.....	43
6 - Resultados e Discussão.....	45
6.1 - Teste de estabilidade do íon Cr(VI).....	45
6.2 - Especificação redox de cromo em amostras de solo.....	51
6.3 - Especificação redox de cromo em amostras de cimento.....	58
6.4 - Especificação redox de cromo em amostras de multimistura.....	63
6.5 - Especificação redox de cromo em amostras de peças metálicas.....	65
7- Conclusões.....	71
Referências.....	75

Capítulo 1

Introdução

1 - Introdução

Há alguns anos as indústrias de uma maneira geral têm cada vez mais se preocupado com o descarte de resíduos no ambiente. Esse fato se deve especialmente, além da pressão de ambientalistas e do interesse em agregar valor aos produtos, ao desenvolvimento da legislação. Dessa forma, a química limpa vem se tornando uma preocupação por parte de pesquisadores do mundo inteiro.

Em julho de 2003, a Comunidade Européia estabeleceu legislação que busca minimizar o uso de substâncias tóxicas, como Pb, Hg, Cd e Cr(VI) em componentes de automóveis, limitando uma quantidade máxima por automóvel de 2 g de Cr(VI) em revestimentos anti-corrosivos. Outro exemplo da preocupação da presença de substâncias tóxicas em materiais tecnológicos é o cimento. A Comissão Européia recomenda que o cimento para ser comercializado e utilizado contenha no máximo uma concentração de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ Cr(VI) solúvel. Essas diretrizes atingem o Brasil de forma indireta por implicar em restrições dessas substâncias na exportação de materiais brasileiros.

O interesse na especiação redox de cromo se deve à diferença de características entre as suas espécies redox mais usuais. Cromo(III) é considerado um elemento traço essencial pois está envolvido no metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas em mamíferos. Enquanto Cr(VI) é tóxico para homens, animais e plantas estando relacionado a diversos danos clínicos sendo a pele e o aparelho respiratório as principais vias de intoxicação humana.

O desafio da especiação redox de cromo em materiais sólidos se encontra na etapa de preparo de amostra. O método de extração de Cr(VI) deve ser eficiente, de maneira a disponibilizar todo o analito em solução sem permitir interconversão de espécies, ou seja, que Cr(VI) seja reduzido a Cr(III) ou vice-versa. Outro fator agravante é a praticamente inexistência de materiais de referência certificados, o que dificulta a avaliação da exatidão do procedimento.

Tendo em vista os problemas metodológicos e a necessidade da determinação das espécies redox de cromo em materiais sólidos, neste trabalho foi realizada uma avaliação de procedimentos analíticos para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) em diversas amostras sólidas. O método de preparo de amostra empregado para a determinação de Cr(VI) foi a extração alcalina utilizando solução de Na_2CO_3 para posterior quantificação da espécie. O teor de Cr(VI) foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular usando 1,5 - difenilcarbazida como reagente cromogênico. Também foi realizada a determinação do teor total de cromo empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente após a digestão ácida completa do material, que possibilita o cálculo do teor de Cr(III) por diferença entre as duas análises.

Capítulo 2

Objetivo

2 - Objetivo

A proposta deste trabalho é avaliar procedimentos para a especiação redox de cromo em amostras sólidas estabelecendo um procedimento de digestão ácida para a determinação de cromo total por espectrometria de absorção atômica com chama e um procedimento de extração alcalina para determinação de cromo hexavalente por espectrofotometria de absorção na região do visível usando 1,5 - difenilcarbazida como reagente cromogênico.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Especiação química

Nas últimas duas décadas, compreendeu-se que apenas a determinação do teor total não fornece informações sobre mobilidade, biodisponibilidade e impacto que os elementos podem causar em sistemas ecológicos ou organismos biológicos. Somente com informações sobre as espécies químicas dos elementos pode-se ter o melhor entendimento sobre as reações químicas e bioquímicas envolvendo essas espécies. Proporcionando, dessa maneira, dados sobre toxicidade ou essencialidade. Assim, a análise de especiação química tornou-se uma ferramenta essencial para o conhecimento de diferentes formas dos elementos no ambiente, possibilitando uma efetiva compreensão sobre a ação de elementos traço na natureza.^{1,2}

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), especiação elementar é a análise que possibilita determinar a distribuição das espécies químicas de um elemento em uma amostra. Sendo espécie química a forma específica do elemento químico, tais como estrutura molecular e estado de oxidação.³

Como exemplos da importância do conhecimento das espécies de alguns elementos químicos, podem ser citadas as diferentes características das espécies do mercúrio, arsênio e zinco em organismos biológicos. As espécies de mercúrio são geralmente tóxicas, mas sais inorgânicos de mercúrio são menos tóxicos do que suas formas metiladas. Já para o elemento arsênio, íons trivalentes e pentavalentes desse elemento são tóxicos, espécies de arsênio metilado são menos tóxicas e a arsenobetaina não é metabolizada. Quanto ao zinco, é um elemento traço essencial. Em leite de vaca se apresenta na forma do complexo Zn-caseína-Ca-P e sua disponibilidade para recém-nascidos é baixa,

porém em leite humano está na forma do complexo Zn-citrato que é facilmente absorvido no trato intestinal de crianças.¹

O processo de análise de especiação elementar envolve basicamente amostragem, preparo de amostra, detecção das espécies de interesse e tratamento dos dados analíticos. Geralmente, a etapa mais difícil e laboriosa da análise química é o preparo de amostra, principalmente quando se trata de amostras complexas. Precauções para evitar contaminações, perdas do analito, erros e, especialmente, degradação da espécie original, tais como mudanças de estado de oxidação, devem ser tomadas para que resultados exatos sejam alcançados. Por exemplo, no preparo de amostra para especiação elementar, condições fortemente oxidantes como as empregadas para análise total do metal não são consideradas apropriadas. Por outro lado, recomendam-se condições de extração suficientemente brandas para remover as espécies do analito da matriz da amostra.⁴ Em uma análise química de uma maneira geral, a etapa de preparo de amostra pode ser responsável pela inserção de 50 % dos erros e consumir 60% do tempo total da análise. Esses percentuais podem ser ainda mais elevados quando se refere à especiação química, pois baixas concentrações do analito, distribuições heterogêneas das espécies e complexidade da matriz contribuem para aumentar os erros. Por isso, a etapa de preparo de amostra é considerada a etapa crítica na especiação química.^{4,5} Assim, o sucesso da análise de especiação está sobretudo relacionada com o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra eficientes.

A escolha do procedimento de preparo de amostra depende da técnica disponível para detecção do analito, do tipo de amostra a ser analisada e do fator de pré-concentração necessário para tornar compatíveis a concentração do analito na amostra e o limite de quantificação da técnica analítica. O procedimento de preparo de amostra pode incluir filtração, pré-concentração do analito, extração no caso de amostras sólidas, separação, derivatização etc. É essencial que todas essas etapas ocorram com o máximo de eficiência e sem a

degradação da espécie original da amostra. O número de etapas necessárias e a duração de cada etapa do preparo afetam a duração do processo analítico como um todo e essas devem ser mínimas.⁶

A análise de especiação química envolve a necessidade de técnicas analíticas com boa sensibilidade, visto que a especiação implica em quantificar frações do teor total do elemento, que por sua vez, geralmente, já se encontra em baixas concentrações.¹

3.2 - Especiação redox de cromo em amostras sólidas

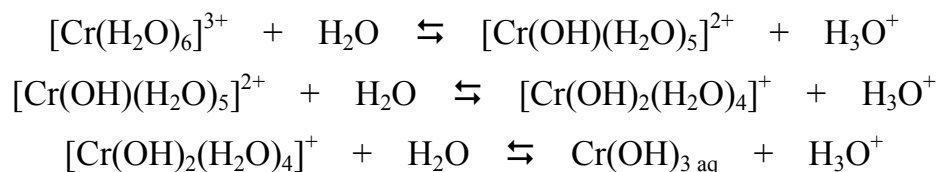
3.2.1 - O elemento cromo

Cromo é o vigésimo quarto elemento da tabela periódica. Está situado entre o vanádio e o manganês e tem peso atômico 52. É o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre com concentração de aproximadamente 100 mg kg^{-1} .⁷ O elemento cromo na sua forma metálica não ocorre na natureza, sendo sua principal fonte o mineral cromita (FeOCr_2O_3). A produção de cromo envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício seguido de purificação.⁸ Embora o cromo exista em diversos estados de oxidação, somente Cr(III) e Cr(VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente.⁹

O cromo trivalente é o estado de oxidação mais estável e considerável energia é requerida para oxidar ou reduzir essa espécie. Portanto, apenas poucos oxidantes que estão presentes em sistemas naturais são capazes de oxidar Cr(III) a Cr(VI). Óxidos de manganês podem atuar como um efetivo oxidante em sistemas ambientais.¹⁰

A presença, a concentração e as formas de Cr(III) encontradas no ambiente dependem de diferentes processos químicos e físicos tais como reações de hidrólise, complexação, redox e processos de adsorção. Na ausência de

agentes complexantes que não H_2O e OH^- , Cr(III) existe como hexa-aquacromo(3+) e seus produtos de hidrólise. O íon hidratado $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, Figura 3.1, é um ácido moderadamente forte



e suas formas desprotonadas, $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}_{\text{aq}}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+_{\text{aq}}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3_{\text{aq}}$, predominam no intervalo de pH 4 - 10.^{10,11}

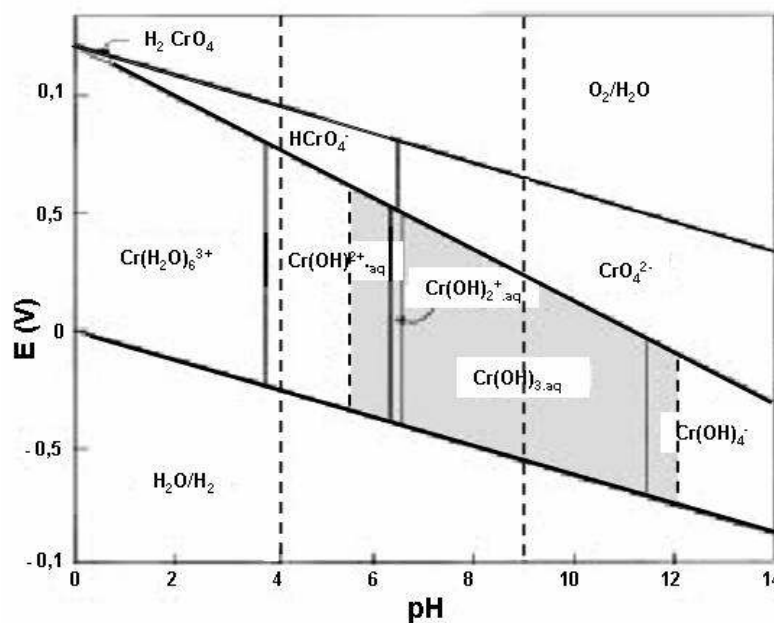
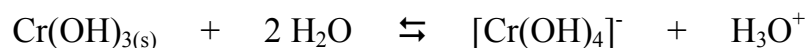


FIGURA 3.1 - Diagrama de Pourbaix para espécies de cromo presentes em soluções aquosas aeradas diluídas e na ausência de qualquer agente complexante, que não H_2O e OH^- . As linhas verticais tracejadas representam a faixa de pH normal das águas naturais e a zona cinza mostra a estabilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3_{(s)}$ para concentração $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de cromo total.[*apud* ref. 10]

O hidróxido de cromo, $\text{Cr(OH)}_3_{\text{aq}}$, tem comportamento anfótero e em pH mais altos é transformado em $[\text{Cr(OH)}_4]^-$.



Em solução com concentração equivalente ou superior a 10 mol L^{-1} NaOH, Cr(OH)_3 é convertido a Cr(OH)_4^- através da seguinte equação:¹²

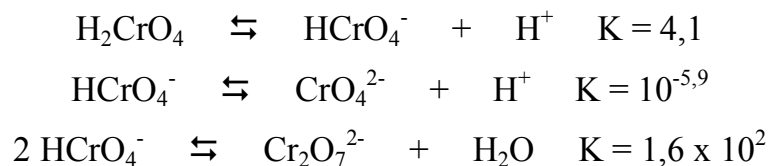


O comportamento de hidrólise do íon Cr(III) é caracterizada pela baixa cinética de suas reações de polimerização. A explicação para essa baixa cinética é dada em termos da teoria do campo ligante. Esse fato se deve ao aumento da energia quando a molécula com configuração octaédrica $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ passa para uma configuração intermediária piramidal quadrática ou bipiramidal-pentagonal em íons de metais de transição do tipo d^3 . A magnitude dessa barreira de energia resulta na diminuição na velocidade da reação para íon d^3 em várias ordens de magnitude comparada com íons de outras configurações d .¹²

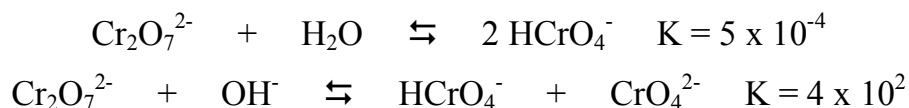
Cromo(III) tem forte tendência a formar complexos octaédricos hexacoordenados com uma variedade de ligantes tais como água, amônia, uréia, etilenodiamina e outros ligantes orgânicos contendo átomos doadores de elétrons, *e.g.* oxigênio, nitrogênio ou enxofre.^{10,11} A complexação de Cr(III) por moléculas ou ânions aumenta sua solubilidade. Contudo, quando os ligantes são macromoléculas, como ácidos húmicos, o complexo é menos solúvel e, portanto, mais imóvel no ambiente.¹⁰

Cromo(VI) é hidrolisado em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. As diversas formas dos compostos de Cr(VI) e a proporção entre essas depende do pH do meio e da concentração total de Cr(VI). Em soluções

com pH acima de 7, CrO_3 forma o íon cromato CrO_4^{2-} ; entre pH 1 e 6, HCrO_4^- e o íon dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ estão em equilíbrio; e para valores de $\text{pH} < 1$ H_2CrO_4 é a principal espécie. As reações de equilíbrio estão apresentadas abaixo: ¹³



A reação de hidrólise do íon dicromato ocorre em duas etapas:



A relação entre as formas químicas do Cr(VI) e o pH pode ser observada graficamente na Figura 3.2.

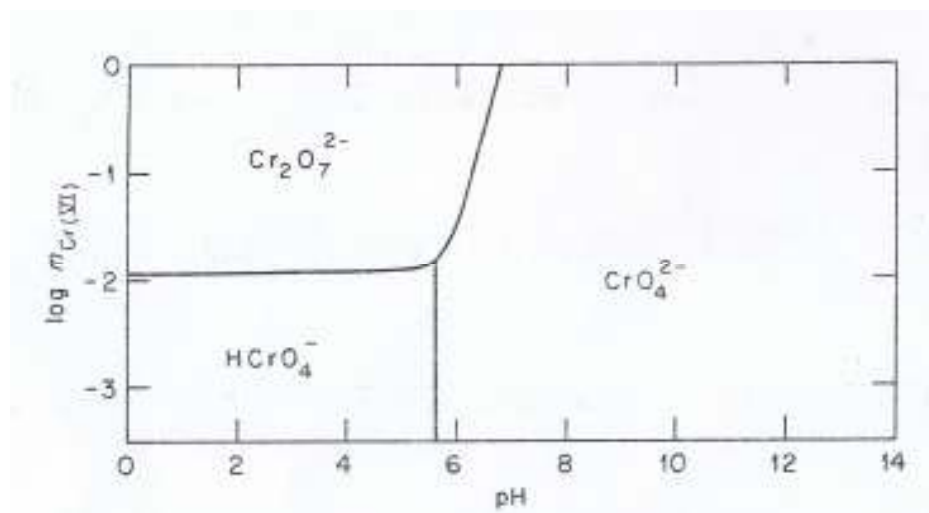


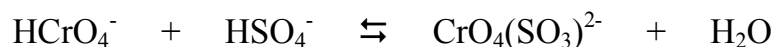
FIGURA 3.2 - Diagrama de distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH a 25 °C e $I = 1 \text{ mol L}^{-1}$. ¹²

Dentro do intervalo de pH das águas naturais os íons CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são as formas esperadas. Esses íons são solúveis e, dessa maneira, móveis no ambiente. Todavia, oxianions de Cr(VI) são reduzidos a cromo trivalente por doadores de elétrons presentes no solo, água e atmosfera.¹⁰

Em soluções de HCl com concentrações acima de 1 mol L^{-1} , Cr(VI) em baixas concentrações está presente como CrO_3Cl^- :¹²



Na presença de ácido sulfúrico é formado $\text{CrO}_4(\text{SO}_3)^{2-}$ através da reação:¹²



O cromo apresenta diversas aplicações industriais incluindo seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeira, como pigmentos, inibidor de corrosão etc. As principais indústrias que utilizam esse metal são da área de metalurgia, cerâmica e pigmentos. O uso de cromo na metalurgia se dá na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas. A inserção de 11-30 % de cromo aumenta a dureza e a resistência à corrosão de ligas. O alto ponto de ebulição do cromo e sua resistência a ácidos e álcalis são características ideais para sua aplicação na indústria de refratários. Na indústria química é utilizado principalmente como pigmento.⁹

3.2.3 - Por-quê analisar espécies redox de cromo?

Os estados de oxidação mais usuais do cromo, Cr(III) e Cr(VI), apresentam características bem diferentes. Cromo(III) é considerado um nutriente essencial e está envolvido com o metabolismo de glicose, lipídeos e

proteínas. A deficiência de cromo na dieta alimentar humana está relacionada à elevada taxa de glicose no sangue, insulina, colesterol e triglicérides, além de uma diminuição de HDL (high density lipoproteins).¹⁴ Esses problemas podem ser minimizados com a utilização de suplementos de cromo. De acordo com Ding *et al.* e Shrivastava *et al.*, picolinato de Cr(III) é frequentemente usado como suplemento nutricional e causa efeitos fisiológicos benéficos, ajudando a manter os níveis normais de glicose no sangue, promovendo a ação mais eficaz da insulina, propiciando aumento da massa muscular e queimando gordura para acelerar a perda de massa corporal.^{15,16}

Por outro lado, Cr(VI) é tóxico para homens, animais e plantas, por isso está relacionado a diversos danos clínicos tais como câncer no pulmão, irritação e ulceração nasal, reações de hiper-sensibilidade e dermatite por contato. As propriedades tóxicas do Cr(VI) resultam da livre difusão de compostos dessa espécie de cromo através da membrana celular.¹⁶ Por atuar com um forte poder oxidante, Cr(VI) é reduzido a Cr(III) dentro da célula tendo Cr(V) e Cr(IV) como intermediários da reação. Essa redução acontece, provavelmente, pela reação com a função SH de peptídeos como glutadiona para produzir GS-CrO₃⁻. Os intermediários da reação podem coordenar com fosfatos de DNA causando danos a essas moléculas.¹³

Pela toxicidade do Cr(VI) comparativamente ao Cr(III), a análise de especiação redox de cromo se tornou importante possibilitando um monitoramento ambiental bem mais adequado do que apenas a quantificação total do elemento. Esse tipo de estudo estimula o desenvolvimento de novos processos industriais que empreguem ou gerem cada vez menos a espécie redox mais tóxica do elemento.

Por ser o cromo e seus compostos muito empregados em processos industriais, quantidades significativas de materiais contendo esse elemento são descartadas na natureza em sistemas atmosféricos, aquáticos e no solo. Porém, com a pressão de ambientalistas, o interesse em agregar valor aos produtos e,

principalmente, com o desenvolvimento da legislação, a preocupação com o uso de substâncias tóxicas nos produtos e com os efluentes dessas indústrias é crescente. Assim, concentrações limites de Cr(VI) em diferentes matrizes sólidas estão sendo estabelecidas.

Em julho de 2003, a Comunidade Européia estabeleceu legislação que busca minimizar o uso de substâncias tóxicas, como Pb, Hg, Cd e Cr(VI) em componentes de automóveis, limitando uma quantidade máxima por automóvel de 2 g de Cr(VI) em revestimentos anti-corrosivos.¹⁷

Outro exemplo da preocupação da presença de substâncias tóxicas em materiais tecnológicos é o cimento. A composição da matéria-prima e a própria manufatura do cimento são as fontes de contaminação desse material por cromo. Partículas de cimento podem se espalhar com o vento, chuva etc, poluindo o ar e se acumulando em plantas, animais e no solo. O contato do cimento com a pele é considerado o maior causador de dermatites por cromo e as maiores vítimas desse dano são os trabalhadores da indústria de cimento.¹⁸ A fim de eliminar o risco de dermatites e alergias por contato é necessário reduzir o teor de cromo hexavalente contido no cimento e evitar o contato desse produto com a pele. Com isso, uma diretiva européia 2003/53/EC implementada em janeiro de 2005, restringe o uso de cimento e produtos à base desse contendo concentração de Cr(VI) solúvel superior a 2 mg kg⁻¹. Além disso, o cimento e seus derivados devem ser tratados com agentes redutores para evitar que o cromo hexavalente presente ultrapasse a quantidade estabelecida.¹⁹

No solo, a principal fonte de contaminação de cromo são as atividades antrópicas. A quantidade média de cromo depende do tipo de solo. A Suécia sugere de 5 e 120 mg kg⁻¹ para Cr(VI) e Cr(III). No Canadá é recomendado 0,4 mg kg⁻¹ Cr(VI) para solos destinados à agricultura e residencial e 1,4 mg kg⁻¹ para os comerciais e industriais. Já nos Estados Unidos a concentração limite de cromo pode diferir entre os estados. Na Itália, a

concentração máxima de Cr(VI) recomendada é de 2 a 15 mg kg⁻¹ dependendo da ocupação do solo.²⁰

3.2.4 - Preparo de amostra para determinação de Cr(VI) em amostras sólidas

Algumas técnicas possibilitam especiação em amostras sólidas sem a necessidade de extração da espécie de interesse. Por exemplo, técnicas usando raios-X (EXAFS - Espectroscopia de estrutura fina de absorção, XRD – Difração de raios-X e XANES - Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção) possibilitam a caracterização química de certos compostos metálicos em amostras sólidas. Porém, a quantificação direta de certas espécies é difícil e pouco sensível.²¹ Visto que, na maioria dos casos, determinar espécies elementares significa trabalhar com teores baixos de analito, essas técnicas se tornam inviáveis para esse tipo de análise. Assim, a alternativa para análise de especiação de amostras sólidas são técnicas mais sensíveis. Contudo, essas técnicas geralmente requerem uma etapa de preparo de amostra.

Diferentes tipos de matrizes têm sido analisadas para especiação de cromo. Um levantamento feito por Marqués *et al.*²² na base de dados do Analytical Abstracts (1983-1997) mostra que a maioria dos trabalhos de especiação de cromo é referente a matrizes aquosas. A Figura 3.3 mostra a distribuição em porcentagem de 451 artigos compilados.²² Assim, pouco tem se desenvolvido quanto ao preparo de amostras para materiais sólidos em relação às amostras aquosas.

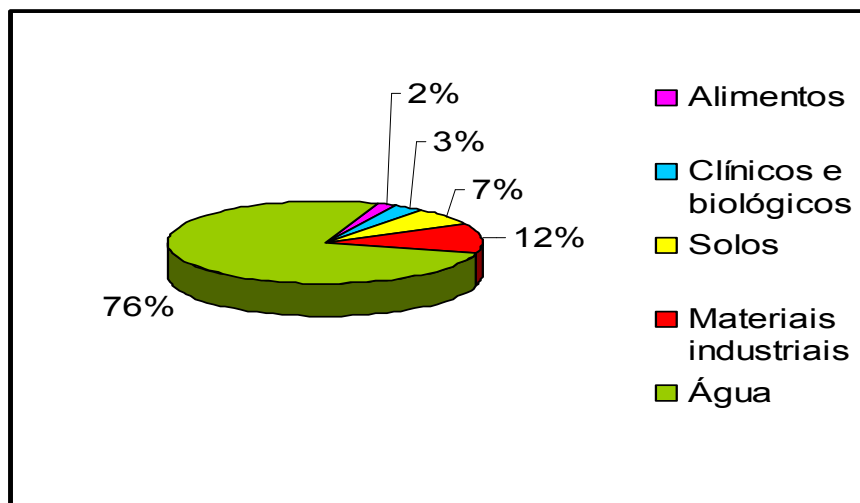


FIGURA 3.3 - Distribuição da literatura analítica sobre especiação de cromo considerando-se as amostras analisadas. [apud ref. 22]

Com o aumento dos cuidados com o ambiente e a restrição legal do uso de cromo no estado de oxidação (VI) em alguns materiais, torna-se necessário desenvolver pesquisas principalmente relacionadas à etapa de preparo de amostras sólidas. Ainda não se tem um método padrão para extração de Cr(VI) nos diversos tipos de amostras sólidas, inclusive para materiais que já têm limites de concentração estabelecidos pela legislação.

A primeira tentativa de estabelecer um protocolo analítico para determinar Cr(VI) em materiais sólidos data do final dos anos 70. Desde então, estudos de novos protocolos analíticos para a determinação de Cr(VI), incluindo especiação de cromo em matrizes sólidas, vêm sendo realizados.²²

A atenção foi dada inicialmente aos níveis de Cr(VI) em ambientes de trabalho. Em 1977, o NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, EUA) propôs um método espectrofotométrico para a determinação de Cr(VI) com o reagente difenilcarbazida após extração ácida de partículas de ar filtrado. [apud ref. 20]

Em 1983, James e Barillet efetuaram a solubilização de Cr(VI) em solo agitando-se 2,5 g de amostra em 25 mL de tampão fosfato com pH ajustado

para 7,2. Cromo(VI) foi determinado utilizando difenilcarbazida como reagente cromogênico.²³

Em 1984, a USEPA (US Environmental Protection Agency) propôs protocolo, conhecido como método 3060, que consistia da digestão de 100 g de amostra sólida em 400 mL de solução alcalina $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (pH ~ 12) com aquecimento durante 30-45 min. O produto da digestão foi filtrado e diluído para 1000 mL. O pH foi ajustado para 7-8 com ácido nítrico antes de ser analisado pelo método da difenilcarbazida. Esse método de extração não forneceu resultados confiáveis particularmente para sedimentos redutores e foi retirado em edição posterior dos métodos USEPA. [apud ref. 20]

O IRSA-CNR (L'Istituto di Ricerca sulle Acque) propôs que Cr(VI) total em efluentes fosse determinado pelo método da difenilcarbazida após extração ácida. De acordo com esse procedimento, 5 g de amostra seca, pulverizada e homogeneizada foi suspensa em 500 mL de solução $0,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e a solução foi agitada por 10 min à temperatura ambiente. Usuários desse método foram alertados quanto à possibilidade de resultados inexatos quando em presença de agentes redutores. [apud ref. 20]

Esses procedimentos experimentais foram importantes para constatar que a extração alcalina de Cr(VI) é mais eficiente do que a extração ácida, pois em meio alcalino os compostos de cromato são mais solúveis e esse meio também minimiza processos de inter-conversão entre diferentes formas redox de cromo.²⁴

Vitale *et al.*²⁵ testaram a exatidão da extração alcalina com aquecimento para amostras de solo. Esses autores verificaram e investigaram a ocorrência de baixas recuperações quando foram feitas adições de Cr(VI). Assim, confirmaram a eficiência do meio alcalino para extrair formas de Cr(VI) solúveis e insolúveis e concluíram que a baixa recuperação de Cr(VI) ocorreu apenas para amostras fortemente redutoras. Sugeriram a utilização de parâmetros químicos para amostras de solo tais como potencial redox, pH, teor

de sulfetos e carbono orgânico total como indicadores do estado redox da amostra para auxiliar a interpretação dos dados de recuperação.

James *et al.*²⁶ compararam a recuperação de Cr(VI) adicionado em amostras de solo na forma do composto PbCrO_4 por cinco soluções extratoras: água destilada (pH 5,7); tampão fosfato $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4 / 5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7); solução $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (pH 11,8) com e sem aquecimento; e solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (pH = 13) associada ao emprego de energia ultrassônica. O procedimento de extração utilizando água e tampão fosfato não obteve sucesso na recuperação de Cr(VI), mas esse resultado já era esperado devido à baixa solubilidade do composto PbCrO_4 ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-14}$). Dos cinco extratores avaliados, a solução $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ sob aquecimento foi a que gerou melhores resultados, sendo a etapa de aquecimento crucial para acelerar e dissolver completamente PbCrO_4 . Porém, a etapa de aquecimento libera agentes redutores que reduz parcialmente o composto PbCrO_4 adicionado.

Em 1996, USEPA²⁷ revisou o método 3060 para extração de Cr(VI) em solos, sedimentos, efluentes e descartes sólidos. Esse novo método (3060A) foi baseado nos trabalhos de James *et al.*²⁶ e consiste na digestão alcalina a 90-95 °C por 60 min. De acordo com esse método, 2,5 g da amostra é colocada em um frasco de digestão de 250 mL, adiciona-se 50 mL de solução extratora ($0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) seguido por 400 mg de MgCl_2 e 0,5 mL de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4 / 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$). A adição de Mg^{2+} em tampão fosfato à solução extratora previne riscos de oxidação de Cr(III), que pode conduzir a erros na quantificação de Cr(VI), particularmente em amostras com elevada razão Cr(III)/Cr(VI).

Em 1996, Barlett e James sugeriram que Cr(VI) solúvel fosse determinado após extração com água desionizada. Para isso, uma massa de 2 g de amostra foi suspensa em 25 mL de água desionizada e a suspensão foi agitada por 2 h. [*apud* ref. 20]

Métodos de extração de Cr(VI) menos agressivos foram eficazes para solubilizar frações específicas de Cr(VI). O método DIN (Deutsches Institut für Normung e. V.) 19730 foi proposto para testar a presença de Cr(VI) em solo. O método consistiu em adicionar 50 mL de 1 mol L⁻¹ NH₄NO₃ a 20 g de solo mantendo-se a mistura sob agitação por 2 h. [apud ref. 20]

Em 1997, foi relatado que compostos de Cr(VI) são extraídos com soluções tampão de fosfato. Para isso, 2 g de amostra foram suspensas em 100 mL de soluções tampão desoxigenadas 0,1 mol L⁻¹ K₂HPO₄ com pH 8,0 ± 0,1. Depois de 3 h de agitação, a suspensão foi filtrada empregando membranas 0,45 µm. [apud ref. 20]

A US Occupational Safety & Health Administration (OSHA)²⁸ desenvolveu método para extração de Cr(VI) em amostras de particulados em atmosfera de ambiente de trabalho. O método envolve digestão alcalina com solução 10 % v/v Na₂CO₃/2 % v/v NaHCO₃ e mistura de tampão fosfato/sulfato de magnésio (~10 mg como Mg(II)). A determinação é realizada por cromatografia iônica com detector ultravioleta-visível.

Rüdel e Terytze²⁹ propuseram um protocolo para extração de Cr(VI) solúvel minimizando possíveis interferências. Com essa finalidade, 10,0 g de solo foram tratados com 45 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ com pH ajustado para 8 e 1 mL de solução Al₂(SO₄)₃ 0,37 mol L⁻¹ foi adicionado. A essa mistura adicionou-se 1 mL de solução 0,93 mol L⁻¹ de Na₂SO₃ para reduzir possíveis compostos oxidantes, outros que não Cr(VI), que não reagem com sulfito nessas condições. Sulfito foi adicionado em excesso para garantir a presença de sulfito livre. Se necessário, o pH da solução era ajustado para 8, agitada por 30 min e separada por centrifugação e filtração. Em seguida, 1 mL de NaOCl (aproximadamente 10 g L⁻¹ de Cl₂) foi adicionado à solução filtrada com 1 mL de H₃PO₄ 11,5 mol L⁻¹ e 5 g de NaCl para oxidar compostos redutores, incluindo sulfito residual; o excesso de hipoclorito foi convertido em cloro nessas condições e foi removido borbulhando-se ar na solução. Esse

método foi padronizado e publicado por DIN²⁰ para determinação de Cr(VI) utilizando tampões fosfato como extrator.

Séby *et al.* propuseram um procedimento de digestão alcalina com solução tampão $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pH 8,9 assistido por energia ultrassônica para extrair Cr(VI) em amostras de componentes automotivos.¹⁷ Com esse objetivo, 10 mL de solução tampão $0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)\text{SO}_4 - 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{OH}$ pH 8,9 foi adicionado a 1,5 g de parafusos com diversos tipos de recobrimento de cromo. Em seguida, a mistura foi submetida à ação de ultrassom por 210 min. O volume final da solução foi ajustado para 25 mL e a determinação de Cr(VI) feita por HPLC-ICP-MS (Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas com plasma induzido). O procedimento de extração proposto foi comparado com a utilização de 10 mL de água como extrator submetido ao mesmo tempo de radiação ultrassônica que a solução anterior. Séby *et al.* também compararam a extração usando solução tampão $0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)\text{SO}_4 - 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{OH}$ com o método padrão EN ISO (International Organization for Standardization) 3613³⁰, bastante empregado em indústrias automotivas, que está relacionado ao recobrimento com Cr(VI) em substratos de zinco e cádmio. A extração de Cr(VI) por esse método consiste na imersão da peça metálica em água sob ebulição por 5 min. Contudo, essa extração é restrita a recobrimentos de cromo aplicados há menos de 3 dias. Os resultados obtidos no trabalho não foram conclusivos, visto que as concentrações de Cr(VI) obtidas variaram de acordo com o tipo de recobrimento da peça e do método empregado.

Recentemente, solução de carbonato de sódio foi empregada para extração de Cr(VI) total do solo.²⁴ Com essa finalidade, 0,25 g de amostra foram adicionados a 25 mL de solução Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a mistura foi levada à ebulição por 10 min e, em seguida, filtrada com papel de filtro Whatman no. 540. O solo foi lavado com alíquotas da solução de Na_2CO_3 . O volume foi ajustado para 25 mL com água destilada. Panichev *et al.* também desenvolveram

procedimento para determinação de Cr(VI) que pode ser naturalmente extraído do solo. Esse procedimento consiste da agitação periódica de 0,25 g de solo com 25 mL de água desionizada por 24 h e borbulhamento de CO₂ através da suspensão por pelo menos 30 min. Esses autores provaram que a quantidade de Cr(VI) extraído não foi alterada quando o tempo de borbulhamento foi estendido de 30 min para mais de 10 h.²⁴

Além de amostras de solo, esse mesmo grupo também avaliou a eficiência da extração de Cr(VI) com Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ para amostras de cimento e plantas. Para cimento, 10,0 mL da solução foi adicionado a uma alíquota de 0,2 g de amostra. A amostra foi aquecida e permaneceu em ebulição por 10 min. Após extração, a solução foi resfriada, tratada em banho ultrassônico por 2 min e filtrada. O volume final foi ajustado para 100 mL. A extração de Cr(VI) solúvel em água também foi avaliada adicionando 25,0 mL de água desionizada em 0,2 g de cimento. A técnica de ETAAS (Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica) foi utilizada para as determinações de Cr(VI). A eficiência do método de extração foi avaliada com adição e recuperação de iguais quantidades de Cr(III) e Cr(VI) obtendo recuperações de 99,1 % para o cromo total e 101,8 % para Cr(VI) adicionado.¹⁸

Para amostras de plantas, 25,0 mL de solução Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ foi adicionado a 0,25 g de amostra de planta lavada com água desionizada, seca e moída. A mistura foi aquecida mantendo em ebulição por 10 min. Depois de resfriada, o volume final foi ajustado para 25 mL. Antes da determinação de Cr(VI) efetuada por ETAAS, 10 mL da solução foi filtrada com filtro 0,45 µm. A exatidão da extração seletiva de Cr(VI) com Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ foi verificada pela análise de CRM 545 (Cr(VI) em material particulado de soldagem) com boa concordância entre o valor certificado (39,5 ± 1,3 µg mg⁻¹) e o teor determinado (38,8 ± 1,2 µg mg⁻¹) de Cr(VI).³¹

Korolczuk e Grabarczyk³² apresentaram procedimento de extração de Cr(VI) para amostras sólidas em geral empregando tampão amônia contendo

EDTA. De acordo com o trabalho, 75-100 mg de amostra sólida pesada é submetida à extração com 10 mL de solução extratora $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/0,01 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA + NH_4OH (pH 8,5 - 9,5). A extração é realizada em banho ultrassônico por 30 min a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O extrato é resfriado à temperatura ambiente e centrifugado por 30 min. Experimento de adição e recuperação de compostos solúveis e insolúveis de Cr(VI) foi efetuado com a obtenção de bons resultados de recuperação. O procedimento foi aplicado em material de referência certificado para análise de cromo total (paint chips) e comparado com outros dois procedimentos de extração.

A Tabela 3.1 apresenta de maneira resumida os métodos de extração de Cr(VI) discutidos nos parágrafos anteriores.

TABELA 3.1 - Métodos de extração de Cr(VI) em amostras sólidas.

Amostra	Extrator	Determinação	Obs.	Ref.
Solo	Tampão fosfato	Método DPC	-	23
Solo, sedimento, efluentes	0,28 mol/L Na ₂ CO ₃ - 0,5 mol/L NaOH	Método DPC	USEPA	27
Efluentes	0,18 mol/L H ₂ SO ₄	Método DPC	IRSA- CNR	<i>Apud</i> ref. 20
Sólidos	Água	-	-	<i>Apud</i> ref. 20
Solo	1 mol/L NH ₄ NO ₃	-	DIN	<i>Apud</i> ref. 20
Ar	10 % v/v Na ₂ CO ₃ / 2 % v/v NaHCO ₃	IC-UV-Vis	OSHA	28
Solo	Tampão fosfato	Método DPC	-	29
Peças automotivas	0,05 mol/L (NH ₄)SO ₄ - 0,05 mol/L NH ₄ OH	HPLC-ICP-MS	-	17
Peças metálicas	Água	Método DPC	ISO	30
Solo	0,1 mol/L Na ₂ CO ₃	ETAAS	-	24
Cimento	0,1 mol/L Na ₂ CO ₃	ETAAS	-	18
Plantas	0,1 mol/L Na ₂ CO ₃	ETAAS	-	31
“Paint chips”	0,05 mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄ -0,01 mol/L EDTA + NH ₄ OH	Método DPC	-	32

Método DPC – Espectrofotometria Visível usando difenilcarbazida como reagente cromogênico

Fazendo um apanhado geral a respeito dos estudos apresentados sobre os métodos de preparo de amostras sólidas para análise de especificação de

cromo, pode-se observar que diversos métodos para diferentes tipos de materiais sólidos foram propostos, inclusive métodos diferentes para um mesmo tipo de amostra, como é o caso do solo. Contudo, nenhum extrator de Cr(VI) foi conclusivo para amostras sólidas em geral. Isso se deve, especialmente, à dificuldade em comprovar a eficiência, isto é, o quão exatos são os resultados que o método pode gerar. O meio mais usado para comprovar a exatidão de um resultado é utilizando material de referência certificado³³, contudo para o caso específico em estudo inexistente essa possibilidade para a quase totalidade das amostras sólidas. Assim, o que geralmente é feito são adições e recuperações de compostos solúveis e insolúveis de cromo à amostra. Porém esse tipo de experimento para especiação química tem sido alvo de controvérsias, pois a adição e recuperação de Cr(VI) em materiais sólidos possivelmente não traduz o Cr(VI) original da amostra, um exemplo crítico desse caso seria a adição e recuperação de Cr(VI) em amostras de peças metálicas. Contudo, as pesquisas realizadas, conduzem a conclusões importantes. Por exemplo, a eficácia da extração em meio alcalino quando comparada com a extração com soluções ácidas. Segundo pesquisadores, isso ocorre devido à estabilidade do cromo hexavalente em pH elevado, o que diminui os riscos de redução a Cr(III). Porém, a presença de agentes redutores nas amostras leva a baixas recuperações de Cr(VI). De acordo com os estudos feitos, esse problema pode ser minimizado fazendo-se a caracterização da amostra antes da etapa de extração, com a avaliação de parâmetros como potencial redox da amostra e, quando necessário, adicionando-se compostos químicos que tenham maior tendência a sofrer redução do que Cr(VI). Além disso, esses estudos possibilitam uma maior compreensão da química do elemento cromo contribuindo para evolução do desenvolvimento da etapa de preparo de amostra para especiação de amostras sólidas.

3.2.5 - Espectrofotometria de absorção na região do visível usando difenilcarbazida como reagente cromogênico para a determinação de Cr(VI)

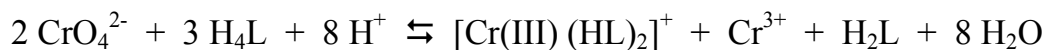
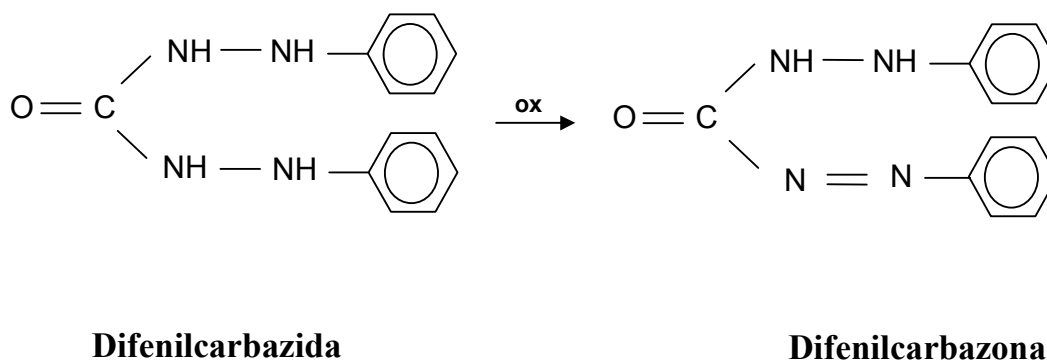
A técnica de espectrofotometria de absorção na região do visível é interessante para a análise quantitativa de traços devido à boa sensibilidade, reprodutibilidade e fácil operação. Um aspecto relevante, quando comparado com outras técnicas, é a seletividade para diferentes estados de oxidação de um elemento.³⁴ Entretanto, a aplicabilidade pode ser limitada quando não se dispõe de reagentes cromogênicos que gerem compostos com alta absorvidade molar. Cátions metálicos que não absorvem ou absorvem fracamente na região espectral do visível podem ser transformados em compostos fortemente coloridos utilizando-se reagentes cromogênicos.³⁵

Um reagente cromogênico ideal é aquele considerado seletivo, ou seja, que reage com um limitado número de metais e produz a coloração adequada, idealmente com somente um único elemento, quando estabelecidas as condições requeridas à reação.³⁵

Cromo(VI) é determinado com boa sensibilidade (limite de detecção, LOD = 10 µg L⁻¹) e seletividade pelo método da difenilcarbazida com detecção por espectrofotometria de absorção no visível.³⁶ Esse método é aplicado para a quantificação de amostras com baixas concentrações de cromo. O método baseia-se na reação do reagente difenilcarbazida (Sym - difenilcarbazida, 1,5 - difenilcarbazida e 1,5 - difenilcarbohidrazida) em meio ácido com Cr(VI) produzindo uma coloração violeta que é a base do método. A reação de Cr(VI) com difenilcarbazida é um dos melhores métodos colorimétricos para a determinação de Cr(VI). A reação é rápida, seletiva e o ligante, sob condições ácidas, reage com poucos outros metais. Além disso, outros elementos que são complexados por difenilcarbazida têm coloração

diferente da apresentada pelo complexo de Cr(VI), isso minimiza os riscos de interferência durante a determinação colorimétrica.³⁶

Vários pesquisadores estudaram a reação entre difenilcarbazida e Cr(VI) e divergentes explicações sobre o seu mecanismo foram apresentadas.³⁷ Cazeneuve [apud ref. 40] propôs que a substância colorida era um organometálico derivado do cromo. Babko e Pali³⁸ relacionaram a coloração a um produto de oxidação da 1,5-difenilcarbazida que não continha cromo. Bose³⁹ concluiu que a coloração devia-se a um complexo de Cr(II) e difenilcarbazona. Enquanto Pflaum e Howick⁴⁰ propuseram que o complexo Cr(III)-difenilcarbazona, responsável pela coloração violeta, era produzido a partir da reação de oxidação da difenilcarbazida por Cr(VI):



onde H_4L representa a difenilcarbazida e H_2L a difenilcarbazona. Essa explicação é, contudo, incompleta, pois quando o produto da reação colorida é extraído em isopentanol ou clorofórmio na presença de perclorato, o resíduo aquoso não colorido contém metade da concentração original de cromo.

Estudos realizados por Balt e Van Dalen sobre reações de difenilcarbazida e difenilcarbazona com vários cátions metálicos concluíram que difenilcarbazida forma quelatos metálicos somente após sua oxidação à difenilcarbazona.⁴¹

Vale ressaltar que a reação direta do Cr(III) com 1,5-difenilcarbazona não acontece em meio aquoso devido à inércia do cátion e não forma nenhum outro composto que pudesse interferir na análise.³⁷ A reação colorimétrica com difenilcarbazona é o método utilizado pela Occupational Health Agencies no Canadá e nos Estados Unidos, além de ser empregado pelo método EPA para determinação de Cr(VI) em amostras de solo, sedimentos e efluentes.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Amostras

As amostras utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho foram: solo, cimento, derivados de cimento (ceramicola, cimentcola e rejunte), peças de compressores de geladeira e multimistura.

As amostras de solo foram coletadas no município de Dourados, na sede da Embrapa Agropecuária Oeste, onde houve um vazamento de resíduos de solução sulfocrômica proveniente de um laboratório de solos. Material de referência certificado de solo NIST San Joaquin Soil SRM 2709, EUA, com concentração certificada de $130 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de cromo foi utilizado para verificar a exatidão das análises de cromo total em solo.

As amostras de peças de compressores de geladeira foram gentilmente cedidas pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

Amostras de cimento, derivados de cimento e multimistura foram obtidas comercialmente.

4.2 - Reagentes e soluções

Todos os materiais utilizados no trabalho foram descontaminados em banho de HCl 10 % (v/v) por no mínimo 24 h, lavados com água destilada e, finalmente, com água ultrapura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Para todos os experimentos, reagentes de grau analítico e água desionizada foram empregados para preparo de solução.

Solução padrão estoque $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ foi preparada dissolvendo 2,830 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Riedel-de Haën), previamente seco à

temperatura de 140 °C, em 1 L de água desionizada. Solução padrão estoque 1000 mg L⁻¹ Cr(III) foi adquirida da Merck.

Os ácidos clorídrico 36 % (v/v), nítrico 65 % (v/v) e fluorídrico 36 % (v/v), utilizados para a decomposição total das amostras estudadas foram obtidos da Merck. Os reagentes peróxido de hidrogênio 30 % (m/m), 1,5 - difenilcarbazida, sulfato de amônio, hidróxido de amônio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, carbonato de potássio e ácido bórico também foram adquiridos da Merck. A acetona empregada no preparo das soluções de 1,5 - difenilcarbazida foi adquirida da Synth e o ácido sulfúrico concentrado para ajuste de pH e preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida foi obtido da Mallinckrodt.

4.3 - Extração de Cr(VI)

A extração de Cr(VI) nas amostras sólidas foi efetuada empregando solução alcalina sob aquecimento. O meio alcalino foi escolhido por minimizar os riscos de redução dos íons Cr(VI) a Cr(III). A solução 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ foi utilizada como extrator.

A solução 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ foi preparada pesando 1,06 g de carbonato de sódio e dissolvendo essa massa com água desionizada para um volume de 100 mL. O volume do extrator utilizado no procedimento de extração de Cr(VI) variou de acordo com o tipo de amostra. O aquecimento foi conduzido em banho de areia por 10 min a partir da ebulição da solução extratora.

Soluções 0,28 mol L⁻¹ Na₂CO₃ - 0,5 mol L⁻¹ NaOH e 0,05 mol L⁻¹ (NH₄)SO₄ - 0,05 mol L⁻¹ NH₄OH também foram utilizadas como extratores para verificar a estabilidade do íon Cr(VI) em solução alcalina.

A solução 0,28 mol L⁻¹ Na₂CO₃ - 0,5 mol L⁻¹ NaOH foi preparada dissolvendo 2,00 g de hidróxido de sódio e 2,97 g de carbonato de sódio em 100 mL de água desionizada. O extrator 0,05 mol L⁻¹ (NH₄)₂SO₄ - 0,05 mol L⁻¹

NH₄OH, por sua vez, foi obtido dissolvendo 0,66 g de sulfato de amônio em água desionizada e acrescentando 0,67 mL de hidróxido de amônio, sendo o ajuste do volume final da solução para 100 mL.

4.4 - Determinação de Cr(VI)

As determinações de Cr(VI) em todas as amostras foram realizadas utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do espectro eletromagnético visível empregando 1,5 - difenilcarbazida como reagente cromogênico. De acordo com o método da difenilcarbazida, Cr(VI) presente na solução reage com solução de 1,5 - difenilcarbazida em meio ácido (pH 1) produzindo uma solução violeta. Esse é um método sensível e seletivo para a determinação espectrofotométrica de Cr(VI).

Para preparar a solução de 1,5 - difenilcarbazida, 0,2 g desse reagente foi pesado e dissolvido em 100 mL de acetona contendo 1 mL de H₂SO₄ (1 + 9 (v/v)). A solução foi transferida e mantida em frasco âmbar para evitar degradação do reagente pela ação da luz. As soluções de 1,5 - difenilcarbazida utilizadas no experimento foram refeitas a cada semana devido à rápida degradação do reagente.

4.5 - Preparo de amostra para quantificação do teor total de cromo

O procedimento de preparo de amostra foi aplicado de acordo com o tipo de amostra. Buscava-se a digestão completa das amostras para viabilizar as determinações nos equipamentos utilizados (ICP OES e FAAS).

As amostras de cimento foram digeridas por fusão. A fusão é uma decomposição alternativa aos materiais que não são facilmente digeridos com ácidos minerais concentrados à quente ou são atacados e/ou digeridos

parcialmente. Existem também materiais que originam soluções ácidas instáveis apresentando componentes com tendência para precipitar, como por exemplo a sílica.

Os fundentes empregados para a decomposição das amostras de cimento e derivados de cimento utilizados no trabalho foram Na_2CO_3 , K_2CO_3 e H_3BO_3 .

Para as demais amostras, forno de microondas com cavidade utilizando ácidos concentrados foi empregado para a digestão.

Para as amostras de solo foi empregada digestão ácida assistida por radiação microondas e adição de ácido fluorídrico a frio para solubilizar os silicatos. O procedimento proposto por Vieira *et al.* envolve apenas um ciclo de digestão evitando, assim, desgaste dos frascos reacionais e excessivo consumo de tempo para o preparo das amostras.⁴² Além disso, evita-se a formação de sais insolúveis de fluoreto observada quando a adição de ácido fluorídrico ocorre no início do processo de digestão ou após a decomposição permitindo a determinação elementar com exatidão e precisão para diferentes tipos de solo.

As amostras de multimistura foram digeridas utilizando forno de microondas com cavidade empregando mistura ácida contendo HNO_3 e H_2O_2 concentrados.

4.6 - Instrumentação

Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão radial, VISTA PRO-CCD, Varian e espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) SpectrAA-640 Varian foram utilizados para as determinações de cromo total.

Nas análises por ICP OES, potência de 1,3 kW e vazão de nebulização de $0,6 \text{ L min}^{-1}$ foram aplicadas. Utilizou-se sistema de introdução de amostra com nebulizador com ranhura em V e câmara de nebulização Sturman

Master. A altura de observação da tocha foi de 6 mm e o comprimento de onda de 206,158 nm foi escolhido para as determinações de cromo.

Na técnica de FAAS, a chama foi produzida por fluxos de ar e acetileno com vazões de 13,5 e 2,9 L min⁻¹, respectivamente. A resolução espectral foi de 0,2 nm. As determinações de cromo foram realizadas usando lâmpada de catodo oco (Varian) operando em comprimento de onda de 357,9 nm e corrente elétrica aplicada de 7,0 mA. A correção de sinal de fundo foi feita com lâmpada de deutério.

Espectrofotômetro de absorção molecular (UV-Vis) FEMTO, modelo 482, foi utilizado para as determinações de Cr(VI), após reação desse íon com solução de 1,5 - difenilcarbazida. O comprimento de onda empregado nas determinações de Cr(VI) foi de 545 nm.

As digestões das amostras de solo foram assistidas por radiação microondas com o emprego de forno com cavidade Multiwave[®], Anton Paar Graz, Áustria, em frascos de alta pressão de TFM com volume de 50 mL. Para as digestões das amostras de multimistura foi utilizado forno de microondas ETHOS 1600, Milestone, Sorisole, Itália, em frascos de PFA com mecanismo de alívio de pressão. As extrações de Cr(VI) foram feitas em banho de areia.

As amostras de solo, cimento e multimistura foram centrifugadas utilizando centrífuga Hermele Z modelo 200 A (Labnet, Woodbridge, NJ, EUA).

Capítulo 5

Procedimento Experimental

5 - Procedimento Experimental

5.1 - Teste de estabilidade do Cr(VI)

Três soluções extratoras foram empregadas com a finalidade de testar a estabilidade do Cr(VI), ou seja, avaliar o comportamento redox do íon Cr(VI), em soluções alcalinas: $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ - $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)\text{SO}_4$ - $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Nesse experimento, uma solução contendo $12,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ foi preparada a partir da solução padrão estoque de $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$. Uma alíquota de 5 mL da solução com concentração $12,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ foi adicionada a 25 mL de cada uma das soluções extratoras citadas acima. A mistura foi aquecida em um banho de areia por 30 min , de maneira a simular o procedimento adotado para extração em uma amostra. Após a etapa de aquecimento, as soluções foram resfriadas à temperatura ambiente, transferidas para um tubo graduado de 50 mL e o volume foi ajustado para 25 mL com água desionizada. Em seguida, uma alíquota de 2 mL dessa solução foi retirada para quantificação de Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida utilizando espectrofotometria de absorção molecular na região do visível. Para isso, adicionou-se solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em tubo graduado de 50 mL visando ajustar o pH para 1, sendo, em seguida, adicionado 1 mL de $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$ difenilcarbazida. O volume final foi ajustado para 25 mL com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e a absorbância da solução de coloração violeta resultante foi medida.

Esse mesmo experimento foi repetido, porém, além da solução padrão de Cr(VI), solução padrão de Cr(III) também foi adicionada com o intuito de avaliar o comportamento do cromo hexavalente na presença de cromo trivalente observando as porcentagens de recuperação de Cr(VI). Assim, soluções de $12,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(III)}$ e Cr(VI) foram preparadas a partir das soluções

padrão estoque 1000 mg L^{-1} Cr(III) e Cr(VI). Aliquotas de 5 mL de solução padrão $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ de ambos estados de oxidação foram adicionadas a 25 mL das três soluções extratoras. O procedimento adotado foi idêntico ao descrito no parágrafo anterior para as soluções contendo apenas Cr(VI).

5.2 - Especificação redox de cromo em amostras de solo

5.2.1 - Preparo de amostra e determinação de Cr total

Na digestão das amostras de solo, pesou-se 100 mg de amostra em frascos de decomposição e a essa massa foi acrescentado 2 mL de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico 1:3 (v/v)) e 1 mL de H_2O_2 concentrado. Essa mistura foi submetida a um programa de aquecimento com tempo total de 34 min (Tabela 5.1). A decomposição foi conduzida em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação microondas. Após resfriamento, os digeridos foram quantitativamente transferidos para frascos graduados com volume de 15 mL, sendo o volume ajustado para 10 mL. Os compostos contendo silicatos não digeridos foram separados por centrifugação (3 min, 2000 rpm). O sobrenadante foi transferido para outro tubo de 15 mL e o precipitado foi dissolvido à temperatura ambiente adicionando-se 1 mL de HF concentrado. Após dissolução dos silicatos, adicionou-se 500 mg de H_3BO_3 para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente e o volume foi ajustado para 15 mL com água desionizada.

TABELA 5.1 - Programa de aquecimento utilizado na decomposição de amostra de solo em forno de microondas com cavidade (Anton Paar). Temperatura máxima de trabalho: 210 °C.

Etapa	Potência inicial (W)	Tempo (min)	Potência final (W)	Ventilação (%)	Descrição
1	400	3,0	400	25	Pré-aquecimento
2	850	6,0	850	25	Aquecimento
3	1000	10,0	1000	25	Aquecimento
4	0	15,0	0	100	Resfriamento

5.2.2 - Preparo de amostra e determinação de Cr(VI)

No procedimento de extração de Cr(VI) das amostras de solo, 250 mg de solo foi pesado em béquer de vidro e a essa massa foi adicionado 25 mL de solução extratora 0,1 mol L⁻¹ Na₂CO₃. A mistura foi mantida sob ebulição em banho de areia por 10 min. Após extração, a solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente e transferida quantitativamente para tubo graduado de 50 mL, sendo o volume ajustado para 25 mL. A solução foi centrifugada por 10 min (4000 rpm). Um volume de 10 mL do sobrenadante foi retirado e transferido para tubo graduado de 50 mL para reação com 1,5 - difenilcarbazida. Para isso, o pH da solução foi ajustado para 1 com a utilização de H₂SO₄ 5 mol L⁻¹. Em seguida, 1 mL da solução de 1,5 - difenilcarbazida foi acrescentado e a absorbância da solução foi medida. Como o sobrenadante

apresentou ligeira coloração, sinais de absorção de brancos contendo as amostras e todos os reagentes empregados no procedimento de extração, porém sem adição do agente complexante 1,5 - difenilcarbazida foram medidos para cada amostra e o sinal de absorção do branco analítico foi subtraído do sinal de absorção da respectiva amostra. A curva analítica foi construída usando soluções de referência preparadas a partir do branco analítico e o experimento foi realizado em triplicata.

5.2.3 - Adição e recuperação de Cr(VI) em amostra de solo calcinado e não calcinado

Procedimento de calcinação de amostra de solo foi necessário para verificar a influência da matéria orgânica sobre a determinação de Cr(VI). Nesse procedimento, duas alíquotas de 55 g da mesma amostra de solo foram pesadas. Uma delas foi colocada em cadinho de porcelana e aquecida em mufla à temperatura de 500 °C por 10 h a fim de que toda a matéria orgânica fosse eliminada. Após resfriamento da amostra que foi submetida à calcinação, adicionou-se 14 mL de solução padrão 1000 mg L⁻¹ Cr(VI) em ambas alíquotas de solo. As misturas foram homogeneizadas utilizando almofariz e pistilo e aquecidas em estufa à temperatura de 30 °C até a secura. Em seguida, foram realizadas determinações de matéria orgânica e a quantificação de Cr(VI) com o método da difenilcarbazida nas duas alíquotas da amostra de solo de acordo com o procedimento anteriormente descrito. As determinações foram realizadas pelo Laboratório de Solos da Embrapa Pecuária Sudeste que empregou solução sulfocrômica para a oxidação da matéria orgânica à CO₂.

5.3 - Especificação redox de cromo em amostras de cimento

5.3.1 - Preparo de amostra e determinação de Cr total

O método de fusão foi empregado para a decomposição total das amostras de cimento. Para isso, 100 mg de amostra foi pesado em cadinho de platina e adicionado cerca de 600 mg da mistura fundente (30 % Na_2CO_3 , 30 % K_2CO_3 e 40 % H_3BO_3 (m/m/m)). A alíquota de amostra foi colocada entre duas porções do fundente. Ou seja, inicialmente, uma massa aproximada de 300 mg de fundente foi colocada no cadinho, seguida de 100 mg da amostra e, finalmente, uma última fração de 300 mg de fundente. A mistura foi primeiramente aquecida em bico de Bunsen por cerca de 5 min até a massa fundente se transformar em um líquido transparente. Após resfriamento à temperatura ambiente, o cadinho contendo a amostra foi aquecido em mufla à temperatura de 1000 °C por um tempo aproximado de 1 h. Como última etapa, a mistura, depois de resfriada, foi retomada em 20 mL de HCl 1:1 (v/v) com aquecimento em banho de areia até que todo o sólido fosse dissolvido. A solução foi transferida para frasco graduado de 50 mL e o volume da solução ajustado para 50 mL com água desionizada. A quantificação de cromo total foi realizada por FAAS.

A decomposição das amostras de cimento foi realizada em triplicata e a curva analítica foi preparada usando soluções de referência preparadas no meio do branco analítico utilizando solução padrão estoque 1000 mg L⁻¹ Cr.

5.3.2 - Preparo de amostra e determinação de Cr(VI)

Para a extração de Cr(VI) em amostra de cimento, pesou-se aproximadamente 200 mg de amostra de cimento em béquer de vidro e a essa

massa foi adicionado 10 mL de solução extratora $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$. Essa mistura foi mantida por 10 min sob ebulição em banho de areia, resfriada à temperatura ambiente e transferida para tubo graduado de 15 mL, sendo o volume ajustado para 14 mL com água desionizada. Em seguida, a solução foi centrifugada (4000 rpm) por 10 min e 10 mL do sobrenadante foi retirado e transferido para outro tubo graduado de 15 mL para reação colorimétrica com o reagente 1,5 - difenilcarbazida. Para isso, o pH da solução foi ajustado para 1 com solução $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e adicionou-se 1 mL de solução de 1,5 - difenilcarbazida. O volume final da solução foi ajustado para 15 mL e, finalmente, a determinação quantitativa de Cr(VI) foi efetuada pela medida de absorbância. A curva de calibração foi construída em meio do branco analítico e o experimento foi realizado em triplicata.

Experimento de adição e recuperação de Cr(VI) foi aplicado para amostra de cimento para avaliar o procedimento de extração. Para isso, concentração de $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ foi adicionado a 200 mg de amostra. O procedimento de extração de Cr(VI) foi o mesmo anteriormente descrito para amostras de cimento.

5.4 - Especificação redox de cromo em amostras de multimistura

5.4.1 - Preparo de amostra e determinação de cromo total

As amostras de multimistura foram digeridas utilizando forno de microondas com cavidade. Para isso, 250 mg de amostra de multimistura foram pesadas em frascos de decomposição e, em seguida, adicionada a mistura digestora composta por 4 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 concentrados. Essa mistura foi submetida ao programa de aquecimento adequado para total decomposição da amostra (Tabela 5.2). Após resfriamento dos frascos à temperatura ambiente, o digerido resultante foi quantitativamente transferido

para tubos graduados de 15 mL, sendo o volume ajustado para 10 mL. A determinação de cromo nas amostras de multimistura foi conduzida por FAAS.

TABELA 5.2 - Programa de aquecimento empregado para digestão total das amostras de multimistura em forno de microondas com cavidade (Milestone).

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	250	1,5	120
2	0	1,5	120
3	350	5,0	180
4	550	5,0	210
5	700	5,0	210
6	ventilação	5,0	-

5.4.2 - Preparo de amostra e determinação de Cr(VI)

Para extração de Cr(VI) nas amostras de multimistura, 25 mL de solução 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ foi adicionado a aproximadamente 250 mg de amostra em béquer de vidro. A mistura foi mantida sob ebulição por 10 min em banho de areia. Em seguida, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e transferida para tubo graduado de 50 mL, sendo o volume ajustado para 30 mL. A mistura foi centrifugada (4000 rpm). A determinação de Cr(VI) pelo método espectrofotométrico não foi viável devido a coloração intensa apresentada pelo sobrenadante. Assim, a quantificação de Cr(VI) nas amostras de multimistura foi efetuada por FAAS.

5.5 - Determinação de Cr(VI) em amostras de peças de compressores de geladeira

O procedimento de extração de Cr(VI) nas amostras de peças de compressores de geladeira foi implementado colocando-se uma amostra com área de aproximadamente 50 cm² em béquer de vidro e adicionando-se 45 mL da solução extratora 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃. A solução foi mantida sob ebulição por 10 min em banho de areia. Após extração, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e as peças retiradas do béquer e enxaguadas cuidadosamente com água desionizada para que não houvesse perdas do analito. A solução foi remanejada para tubo graduado de 50 mL, gotas de 5 mol L⁻¹ H₂SO₄ foram gradualmente adicionadas até que fosse atingido pH 1 e, finalmente, 1 mL de 1,5 - difenilcarbazida foi acrescentado, sendo o volume final ajustado para 50 mL com água desionizada.

A extração utilizando 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ foi comparada com o método padrão EN ISO 3613. Para isso, o procedimento acima foi aplicado, porém, de acordo com o protocolo de análise recomendado, utilizou-se água desionizada como solução extratora e o tempo de extração foi de 5 min para a solução mantida sob ebulição.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6 - Resultados e Discussão

6.1 - Teste de estabilidade do íon Cr(VI)

A avaliação da estabilidade da forma redox que se deseja quantificar é de fundamental importância na análise de especiação. Os procedimentos aplicados às amostras desde as etapas de amostragem, digestão, que geralmente inclui diversos passos, até a determinação propriamente dita podem conduzir a transformações da espécie analítica de interesse e produzir resultados não confiáveis. No caso da especiação redox de cromo, espécies de Cr(VI) podem ser reduzidas à forma Cr(III), gerando uma determinação com resultados de teores de Cr(VI) inferiores ao conteúdo original. Ou ainda, íons Cr(III) presentes no meio podem ser oxidados a Cr(VI) e, conseqüentemente, os teores de Cr(VI) determinados serão afetados por erros positivos.

Procedimentos de extração de Cr(VI) em amostras sólidas empregando soluções ácidas foram adotados até ser observado que esses procedimentos geraram resultados inexatos. Conseqüentemente, tornou-se necessário investigar o comportamento em meio alcalino. Concluiu-se, então, que em pH's mais elevados as espécies de Cr(VI) são mais estáveis.²⁰

Dessa maneira, este experimento teve o objetivo de simular uma extração de Cr(VI) em amostras, a fim de avaliar o comportamento desse íon em soluções extratoras alcalinas. Além disso, avaliou-se a confiabilidade das análises quando íons Cr(III) também estão presentes em quantidades significativas em relação ao teor de Cr(VI) na amostra a ser analisada.

Assim, experimento de adição e recuperação de Cr(VI) na presença e na ausência de concentração significativa de íons Cr(III) foi realizado usando como soluções extratoras: 0,28 mol L⁻¹ Na₂CO₃ - 0,50 mol L⁻¹ NaOH; 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ e 0,05 mol L⁻¹ (NH₄)₂SO₄ - 0,05 mol L⁻¹ NH₄OH. No primeiro experimento, apenas Cr(VI) na concentração de 0,2 mg L⁻¹ foi adicionado às

soluções extratoras citadas. No segundo experimento, adicionou-se $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI) e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(III). Essas misturas foram submetidas a aquecimento em banho de areia por 30 min visando simular o procedimento de extração aplicado para amostras.

Na Tabela 6.1 estão apresentados os resultados das recuperações de Cr(VI) na presença e na ausência de íons Cr(III) nas soluções extratoras $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$; $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$.

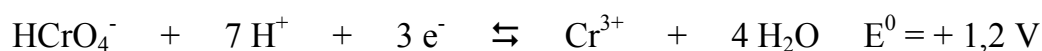
TABELA 6.1 - Recuperações percentuais de Cr(VI) usando três soluções extratoras alcalinas com adição apenas de Cr(VI) e com adição de Cr(VI) e Cr(III). Os resultados representam valores médios e os respectivos desvios padrão ($n = 3$).

Soluções Extratoras	Adição Cr(VI) Recuperação Cr(VI) %	Adição Cr(VI) - Cr(III) Recuperação Cr(VI) %
$0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 -$ $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$	$107,70 \pm 6,51$	$102,30 \pm 2,36$
$0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	$101,95 \pm 2,80$	$109,10 \pm 2,34$
$0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 -$ $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$	$105,00 \pm 2,62$	$96,80 \pm 1,80$

Os dados da Tabela 6.1 indicam que as três soluções extratoras utilizadas no teste com as condições empregadas no procedimento de preparo de

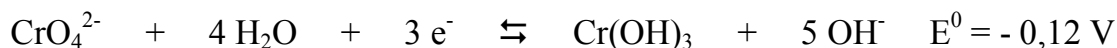
amostra, isto é, aquecimento em banho de areia por 30 min, não causaram significativa transformação redox do íon Cr(VI), tanto na ausência quanto na presença de íons Cr(III), pois recuperações de Cr(VI) em torno de 100 % foram obtidas nos testes. Dessa forma, confirma-se a exatidão proporcionada por essas soluções alcalinas para as extrações de Cr(VI) para análise de especiação redox de cromo em amostras sólidas. Esses resultados já eram esperados, pois de acordo com a literatura, compostos de Cr(VI) em soluções ácidas têm forte tendência a se reduzirem. Em contrapartida, compostos de Cr(VI) têm maior estabilidade em meios com pH's mais elevados.¹⁰

Cromo(VI) em solução ácida apresenta potencial de redução alto, portanto é um forte agente oxidante e instável na presença de doadores de elétrons. Na equação abaixo, a redução de HCrO_4^- é acompanhada pelo consumo de H^+ :



A equação mostra que em meio contendo íons H^+ e na presença de doadores de elétrons, HCrO_4^- tende a ser reduzido à Cr(III).

Em soluções alcalinas, Cr(VI) tem menor poder oxidante:



e, portanto, diminui os riscos, durante a extração, da redução de Cr(VI) a Cr(III).

Na equação acima, em meio alcalino, observa-se que o potencial de redução do cromo é baixa, o que explica a tendência do cromo em permanecer na forma de CrO_4^{2-} .¹⁰

Na Figura 6.1 está representado o diagrama de Frost para as espécies redox de cromo em solução ácida. No eixo das ordenadas apresentam-

se os potenciais de redução de cada estado redox do elemento cromo representados no eixo das abscissas. Com a ajuda do diagrama, pode-se observar que cromo hexavalente tem maior potencial de redução em pH elevado e cromo trivalente o menor potencial de redução. Isso explica a instabilidade das espécies de Cr(VI) em soluções ácidas, pois Cr(VI) terá uma forte tendência de ser reduzido à Cr(III). Por isso, extrações de Cr(VI) empregando soluções alcalinas, ao invés da utilização de soluções ácidas, são recomendadas.

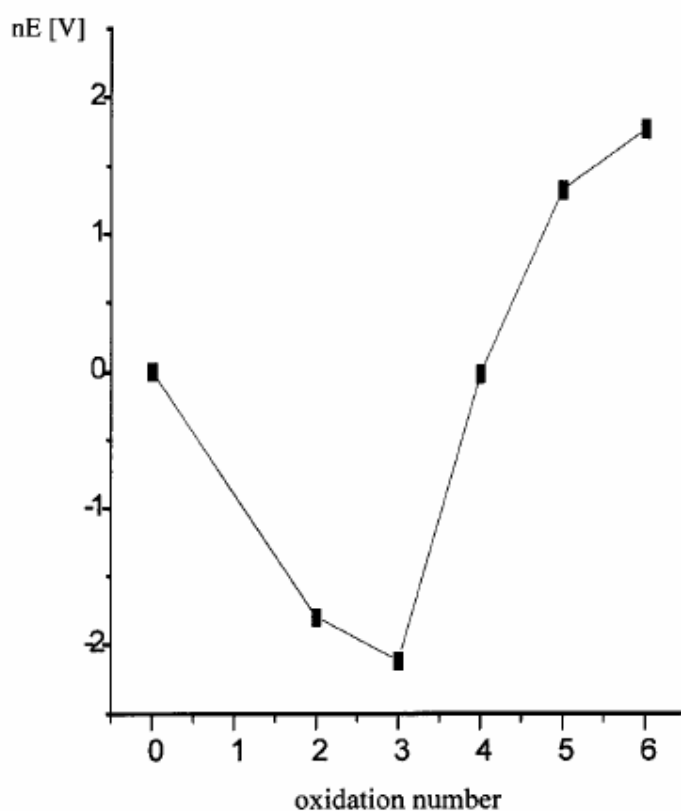


FIGURA 6.1 - Diagrama de Frost para as espécies de cromo em solução ácida. [apud ref. 10]

Além da questão do potencial redox das espécies de cromo em soluções ácidas e básicas, outro fator importante que deve ser considerado é a presença de compostos que podem promover a redução de Cr(VI).

De acordo com Millero *et al.*⁴³ Cr(VI) pode ser reduzido por vários redutores inorgânicos tais como Fe(II) e sulfeto, e/ou por compostos orgânicos incluindo ácidos carboxílicos e hidróxi-carboxílicos, aldeídos, fenóis, ácidos húmicos etc. Matéria húmica e Fe são constituintes comuns em solos e sedimentos podendo ser facilmente liberados desses sólidos por soluções fortemente alcalinas.

Ferro(II) é um componente comum em matrizes sólidas e sua reação com Cr(VI) durante o processo de extração provoca uma interferência negativa, ou seja, a quantidade de Cr(VI) determinada será mais baixa do que deveria. Sob condições ácidas, a oxidação de Fe(II) com O₂ é lenta, conseqüentemente, íons de Fe(II) hidratado podem reagir com Cr(VI) durante extração ácida.^{44,45}

Contudo, a extração de Cr(VI) sob condições alcalinas previne a interferência do Fe(II). Isso ocorre, porque Fe(II) é rapidamente oxidado pelo oxigênio dissolvido sob condições fortemente alcalinas, tornando mais difícil a interação desse íon com Cr(VI). Além disso, soluções alcalinas de carbonato, aumentam ainda mais a oxidação de Fe(II) por O₂ devido a formação da espécie complexa [Fe(CO₃)₂]²⁻ que reage mais rapidamente que Fe(OH)₂.⁴⁶ O efeito positivo dos íons carbonato na reação de Fe(II) com O₂ compensa a diminuição da concentração de O₂ em extrações com aquecimento. Por outro lado, com soluções ácidas a oxidação de Fe(II) com Cr(VI) torna-se dominante em relação à oxidação de Fe(II) com oxigênio molecular. Essas considerações indicam que valores de pH \geq 10 com alta concentração de carbonato, mesmo sob altas temperaturas, minimizam a interferência causada por Fe(II) favorecendo a oxidação deste íon pelo oxigênio dissolvido.²⁰

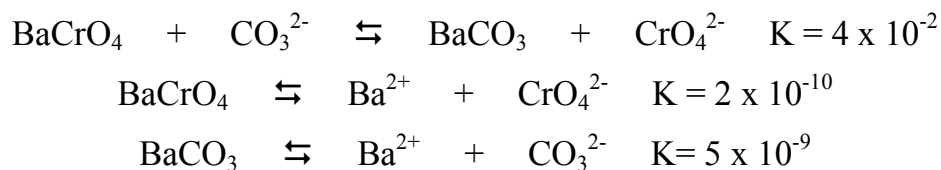
A digestão alcalina também minimiza outras possíveis reações que podem conduzir à redução de Cr(VI) por sulfeto, sulfito, matéria húmica e outros compostos orgânicos.²⁰

Portanto, extração de Cr(VI) utilizando soluções alcalinas gera resultados mais exatos nas determinações de Cr(VI) do que o emprego de solução ácida.

Diversas soluções alcalinas já foram utilizadas para extração de Cr(VI) em amostras sólidas.²⁰ Optou-se por avaliar neste trabalho o emprego da solução extratora $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ nos procedimentos de extração de Cr(VI) em diversas amostras sólidas especialmente pela potencialidade dos íons CO_3^{2-} em extrair compostos de Cr(VI) solúveis e pouco solúveis, além de contribuir para minimizar a interferência causada por Fe^{2+} e matéria orgânica.

Potgieter *et al.*¹⁸ e Panichev *et al.*^{24,31} avaliaram o desempenho da extração alcalina empregando solução $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ para diversos tipos de amostras sólidas tais como solo, plantas e cimentos.

A interação do íon carbonato com a superfície da amostra promove reações que conduzem à extração de Cr(VI), fazendo com que compostos sólidos de Cr(VI) sejam dissolvidos e, assim, disponibilizados para medidas em fase líquida. Por exemplo, o cromo pode ser extraído de uma amostra de solo como produto de uma reação entre compostos insolúveis e íons carbonato. No caso de Cr(VI) que possa existir na forma de CrO_4^{2-} , formando um sal insolúvel como BaCrO_4 , o processo químico com íons carbonato pode ser representado pelas equações:



A tendência da reação global é controlada pela diferença dos produtos de solubilidade dos compostos BaCrO_4 , BaCO_3 e pelas concentrações de cromato e carbonato.²⁴

Com os produtos de solubilidade das duas reações parciais pode-se perceber que BaCO_3 tende a se dissociar ligeiramente mais que BaCrO_4 , levando o Cr(VI) na reação global a permanecer como BaCrO_4 . Porém, como a solução extratora é composta por $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, a concentração de íons carbonato no meio é elevada, isso faz com que o deslocamento da reação para direita seja favorecido e o Cr(VI) predomine na forma de íons CrO_4^{2-} , de acordo com o princípio de Le Chatelier. Esse princípio afirma que quando um sistema em equilíbrio é submetido a variações que perturbem o sistema, no caso a alta concentração de íons CO_3^{2-} , a direção em que o sistema procederá para retornar a condição de equilíbrio químico é tal que a perturbação seja compensada.⁴⁷

Portanto, a utilização de solução extratora $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, além de proporcionar o meio alcalino adequado para a estabilidade dos íons Cr(VI), minimiza as reduções desse íon na presença de agentes redutores e possui a capacidade de solubilizar compostos solúveis e pouco solúveis de Cr(VI).

6.2 - Especiação redox de cromo em amostras de solo

A presença de Cr(VI) em solos é preocupante, pois compostos desse íon são, geralmente, solúveis implicando em maior mobilidade no ambiente. Contaminações de reservatórios de águas devido à lixiviação do Cr(VI) presente no solo por chuvas podem ocorrer.

Nas análises de especiação redox de cromo das amostras de solo contaminadas com solução sulfocrômica, esperava-se obter altas concentrações de Cr(VI), contudo não foi o que ocorreu (Tabela 6.2).

TABELA 6.2 - Especificação redox de cromo nas amostras de solo contaminado com solução sulfocrômica. Os resultados representam valores médios e os respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostra	¹ Cr(VI) (mg kg ⁻¹)	Cr total (mg kg ⁻¹)
1a	< 0,01	162,9 ± 3,0
1b	< 0,01	98,6 ± 1,8
1c	< 0,01	148,7 ± 3,6
2	< 0,01	190,9 ± 10,1
3	< 0,01	152,5 ± 4,0
4	< 0,01	92,1 ± 1,1

¹LOD: 0,01 mg kg⁻¹

1a: 0-20 cm; 1b: 20-40 cm e 1c: 40-60 cm de profundidade de coleta

As concentrações de Cr(VI) ficaram todas abaixo do limite de detecção da técnica sendo o teor de Cr(III) equivalente à concentração de cromo total obtida na análise por ICP OES. As determinações de cromo total foram realizadas após digestão ácida, sendo a adição de ácido fluorídrico realizada à frio para total dissolução de silicatos.⁴² Material de referência certificado de solo com concentração 130 ± 0,4 mg kg⁻¹ de cromo foi também analisado para verificar a exatidão da quantificação do teor total do elemento, obtendo-se um teor de 129,6 ± 4,1 mg kg⁻¹. A porcentagem de recuperação, portanto, foi de 99,68 %, o que indica a adequada exatidão do procedimento de determinação de cromo total.

Como nas amostras de solo analisadas havia ocorrido um derramamento do reservatório de solução sulfocrômica e as análises de especificação redox de cromo apresentaram concentrações de Cr(VI) abaixo do limite de detecção, algum tipo de interferência ou mesmo a redução de Cr(VI) poderia estar ocorrendo devido à presença de algum composto facilmente

oxidável nos solos analisados. Para elucidar esses resultados e considerando-se um possível processo redox entre Cr(VI) e matéria orgânica, determinaram-se os teores de matéria orgânica nas amostras de solo (Tabela 6.3).

TABELA 6.3 - Resultados da determinação de matéria orgânica nas amostras de solo. Os resultados representam valores médios e os respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostra	M. O. (g kg⁻¹)
1a	32,0 ± 0,8
1b	27,0 ± 0,6
1c	18,0 ± 0,8
2	30,0 ± 0,8
3	28,0 ± 0,4
4	24,0 ± 0,3

1a: 0-20 cm; 1b: 20-40 cm e 1c: 40-60 cm de profundidade de coleta

Os dados da Tabela 6.3 indicam a presença de matéria orgânica em todas as amostras de solo, com teores que variam de 18 a 32 g kg⁻¹. Esses resultados confirmam a presença de agentes redutores nas amostras. Dessa forma, concentrações significativas de Cr(VI) provavelmente estavam presentes originalmente nas amostras de solo contaminadas com solução sulfocrômica. Contudo, os intervalos de tempo entre o processo de contaminação, etapa de coleta e etapa de determinação foram suficientemente longos para que processos redox envolvendo Cr(VI) e matéria orgânica ocorressem e impedissem a detecção do Cr(VI) proveniente do processo de contaminação. Pode-se supor que a fração majoritária do Cr(III) detectado foi gerado por esse processo redox e decorre, portanto, do processo de contaminação original. Assim, pode-se supor

que a contaminação de um solo por Cr(VI) seria mais drástica para ambientes com baixo conteúdo de matéria orgânica, pois dessa forma o cromo permaneceria na forma Cr(VI), tóxica e indesejável no ambiente.

Visando investigar a influência da presença da matéria orgânica nos resultados das análises, foi realizado um experimento de adição e recuperação de Cr(VI) em duas porções de uma mesma amostra de solo, porém uma delas foi calcinada antes da adição da alíquota de Cr(VI), ou seja, toda a matéria orgânica dessa alíquota de solo foi eliminada. As adições de Cr(VI) às duas porções de solo foram realizadas antes das amostragens das replicatas e as amostras foram homogeneizadas utilizando almofariz e pistilo. Os teores de matéria orgânica e as recuperações de Cr(VI) de ambas as porções da amostra de solo estão apresentadas na Tabela 6.4.

TABELA 6.4 - Resultados das determinações de matéria orgânica e recuperação de Cr(VI) em amostras de solo não calcinada e calcinada. Os resultados representam valores médios e os respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostra	M. O. (g kg⁻¹)	Recuperação de Cr(VI) (%)
S ₁	13,0 ± 0,3	44
S ₁ calcinado	< 1,0	95

No solo calcinado, com teor de matéria orgânica abaixo do limite de detecção, a recuperação de Cr(VI) foi próxima a 100 %. No entanto, para o solo contendo 13 g kg⁻¹ de matéria orgânica, a recuperação foi inferior à metade da quantia adicionada de Cr(VI). Os dados da tabela confirmam que realmente a presença de matéria orgânica influencia a recuperação do Cr(VI) adicionado. Sabendo-se que Cr(VI) apresenta potencial redox elevado em meio ácido sendo instável na presença de doadores de elétrons, a baixa recuperação de Cr(VI) no solo não calcinado não se deveu à redução de Cr(VI) pela matéria orgânica

como provavelmente ocorreu nas amostras de solo contaminadas, pois o experimento foi conduzido em condições diferentes daquelas em que se encontravam as amostras de solo contaminadas com solução sulfocrômica. Neste caso, a adição de Cr(VI) foi realizada utilizando padrão de dicromato de potássio em meio aquoso; por outro lado, as amostras foram contaminadas com solução sulfocrômica que proporcionou um meio ácido ao solo promovendo as condições para a redução de Cr(VI). Visto que, como já comentado anteriormente, extração empregando soluções alcalinas minimiza possíveis reações que podem conduzir à redução de Cr(VI) por sulfeto, sulfito, matéria húmica e outros compostos orgânicos, a redução de Cr(VI) durante o procedimento de extração com solução extratora $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ por esses agentes redutores não deve ter ocorrido. Dessa maneira, a baixa recuperação de Cr(VI) (Tabela 6.4) na amostra de solo não calcinada pode ser explicada por uma provável interferência causada por compostos orgânicos ao método da difenilcarbazida e não pela redução de Cr(VI) por compostos orgânicos.

A determinação de Cr(VI) no extrato utilizando o método da difenilcarbazida pode sofrer interferência de compostos redutores extraíveis. Esse é o caso do solo e sedimentos que liberam compostos húmicos sob condições fortemente alcalinas. A matéria orgânica varia de acordo com o tipo de solo e a média estimada para a concentração de compostos húmicos na maioria dos solos é de 0,5 - 2 %.⁴⁸ As condições requeridas para a reação da difenilcarbazida com Cr(VI), pH $1 \pm 0,3$, são críticas, pois em pH ácido Cr(VI) reage com os compostos húmicos que foram solubilizados durante o processo de extração. Assim, a reação de Cr(VI) com a matéria húmica compete com a reação de Cr(VI) com a difenilcarbazida. Pode ser observado nos dados da Tabela 6.4 a magnitude desse tipo de interferência, visto que para a amostra de solo com concentração de 13 g kg^{-1} de matéria orgânica, mais da metade do Cr(VI) adicionado não foi detectado. Considerando que os teores de matéria orgânica nas amostras de solo contaminadas com solução sulfocrômica foram

superiores a 18 g kg^{-1} (Tabela 6.3), a determinação de Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida possivelmente foi prejudicada. Assim, essa interferência também contribuiu para a quantificação de baixos teores de Cr(VI) nessas amostras.⁴⁹

Além da interferência causada pela competição entre as reações de Cr(VI) com matéria húmica e difenilcarbazida, soluções de compostos húmicos absorvem no mesmo comprimento de onda utilizado para as medidas do produto da reação de Cr(VI) com difenilcarbazida. Uma concentração de 5 mg L^{-1} de matéria húmica, que é mais baixa do que o esperado no extrato, tem uma absorbância de 0,075 usando caminho óptico de 5 cm. Esse valor corresponde a uma absorbância gerada por $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). A subtração da absorbância dada por uma alíquota da amostra com pH ajustado para 1 na ausência do reagente difenilcarbazida pode corrigir ao menos parcialmente o sinal de absorbância do produto da reação de Cr(VI) com difenilcarbazida. Contudo, quanto mais alta for a razão entre a absorbância do branco e do produto da reação de Cr(VI) com difenilcarbazida, menos significativa se torna o sinal de absorção.²⁰

Assim, a combinação desses dois tipos de interferências causadas por compostos húmicos compromete a determinação de Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida em amostras de solo e sedimentos.

Portanto, faz-se necessário a modificação do método da difenilcarbazida para determinação de Cr(VI) na presença de compostos húmicos.

Zhilin *et al.*⁵⁰ destacaram que a aplicação do método de espectrofotometria de absorção no visível usando difenilcarbazida como reagente cromogênico requer uma completa remoção das substâncias húmicas antes da análise usando eletroforese capilar.

Um método de cromatografia iônica seguido por coluna de derivatização com difenilcarbazida foi proposto para separar Cr(VI) de interferentes. A USEPA publicou esse protocolo como o método 7199. O

método da cromatografia iônica resolve a maior parte do problema causado pela presença de compostos húmicos devido à diluição da amostra com o eluente sulfato de amônio e hidróxido de amônio em pH 9,0 - 9,5, passando por uma coluna para remoção de compostos orgânicos e fazendo a separação de Cr(VI) com coluna de troca aniônica.⁵¹

Pettini e Capri⁴⁹ também propuseram um novo procedimento que consiste de três passos sucessivos: (1) extração de Cr(VI) utilizando o método USEPA 3060A na presença de Mg^{2+} ; (2) remoção dos compostos húmicos solubilizados no processo de extração pelo sorvente XAD - 7 em pH $3,0 \pm 0,1$ e (3) determinação de Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida utilizando pH $3,0 \pm 0,1$.

Portanto, de acordo com a literatura, a determinação de Cr(VI) em amostras de solo e sedimentos pelo método da difenilcarbazida pode não ser a melhor opção quando compostos orgânicos estão presentes. Alternativamente, para utilização desse método nesses casos, deve-se fazer a remoção dos compostos interferentes antes da realização da determinação.

Assim, pode-se concluir que as amostras de solo contaminadas com solução sulfocrômica apresentaram teores de Cr(VI) abaixo do limite de detecção. Isso pode ter sido causado por redução do Cr(VI) pela matéria orgânica do solo anteriormente ao processo de análise e pela interferência negativa causada pela matéria orgânica sobre as determinações espectrofotométricas, devido à reação entre Cr(VI) e matéria orgânica no meio ácido estabelecido para promover a reação entre o analito e o reagente cromogênico. Por outro lado, interferência espectral positiva, que poderia ser causada pela presença de matéria orgânica no extrato, não ocorreu pois erros positivos na determinação de Cr(VI) não se manifestaram.

6.3 - Especificação redox de cromo em amostras de cimento

Partículas sólidas podem ter efeitos negativos na qualidade do ar e um tipo de indústria que causa poluição devido à emissão de partículas é a indústria de cimento. Embora indústrias de cimento sejam geralmente instaladas distante dos centros urbanos, as áreas próximas às indústrias são afetadas. Pós de cimento são transportados em longas distâncias pelos ventos, chuvas etc e se acumulam em plantas, solo, animais e têm efeitos negativos sobre a saúde humana.⁵²

Isilkli *et al.*⁵² determinaram a concentração de cromo no solo e espécies de plantas de uma área rural exposta às emissões de uma fábrica de cimento. Esses autores determinaram também concentrações de cromo no sangue e as condições de sensibilidade à composição do pó de cimento observada nos moradores da área rural. O estudo foi realizado em Cururhisar, uma cidade na Turquia, entre maio de 2000 e março de 2001. Foram feitas coletas de solo e de espécies de plantas em oito direções diferentes a partir da fábrica de cimento. Além disso, amostras de sangue dos moradores dessa área foram coletadas e exames físicos nos moradores também foram realizados. As concentrações de cromo nas amostras de planta e solo foram mais altas do que as concentrações encontradas nas amostras controle. O exame físico nos moradores não revelou resultados diferentes daqueles do grupo controle exceto pelo diagnóstico de dermatite por contato. Além disso, concentrações de cromo no sangue dos moradores da região também foram mais altas.

O cimento pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. Na forma de concreto, torna-se uma pedra artificial, que pode ganhar formas e volumes, de acordo com a necessidade. Devido à essas características, o concreto é um material muito consumido pela humanidade. As principais

matérias primas para fabricação do cimento são calcário, argila, minério de ferro e gesso.⁵³

O cromo está presente no cimento devido à inserção desse elemento pela própria matéria-prima para fabricação desse material e devido ao processo de manufatura do cimento que pode também oxidar o cromo presente à sua forma mais tóxica, Cr(VI). Por isso, a dermatite por contato é uma doença freqüente entre os trabalhadores de construção. Outro problema da presença de Cr(VI) em cimento é a aplicação desse produto para a construção de estruturas que serão utilizadas como reservatório de água, pois isso pode conduzir à contaminação da água pela lixiviação do Cr(VI) solúvel. Para eliminar os riscos causados pela presença de Cr(VI) em cimentos e produtos derivados do cimento, é necessário controlar a concentração dessa espécie de cromo nesse produto. Com esse propósito, uma diretiva europeia 2003/53/EC, implementada em janeiro de 2005, restringiu o uso de cimento e derivados desse produto que contenham, quando hidratado, mais do que 2 mg kg^{-1} de Cr(VI) solúvel. Além disso, exigem que esses materiais sejam tratados com agentes redutores, como, sulfato ferroso, sulfato de manganês etc. para ajudar a manter a concentração de Cr(VI) no limite do teor exigido. O período de tempo em que o agente redutor permanece efetivo deve ser especificado no rótulo do produto. Contudo, o problema é a necessidade de um método analítico para extrair as espécies de Cr(VI) de maneira eficaz da matriz de cimento.¹⁹

A técnica mais comum para a determinação de Cr(VI) em cimento é a espectrofotometria de absorção molecular na região do visível. Scancar *et al.*¹⁹ compararam essa técnica com HPLC-ICP-MS (cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com plasma induzido) e FPLC-ETAAS (cromatografia líquida rápida de proteínas – espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica) para análise de Cr(VI) em amostras de cimento. As diferenças entre as técnicas não excederam 10 %. Os autores

concluíram que as técnicas estudadas geraram resultados exatos e apresentaram sensibilidade adequada para essa análise.

Assim, este experimento teve o propósito de verificar a aplicabilidade da solução extratora $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ para extração de Cr(VI) em amostras de cimento executando a determinação por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível usando 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico para verificar se as amostras continham concentrações de Cr(VI) superiores às recomendadas pela Comissão Européia. As concentrações de Cr(III) foram obtidas subtraindo o teor de cromo total, determinado por FAAS, dos teores de Cr(VI). A quantificação do teor total do elemento foi efetuada após a total decomposição das amostras utilizando método de fusão.

Os resultados para a especiação redox de cromo para amostras de cimento e diversos derivados de cimento comerciais, tais como rejunte, cimentcola, ceramicola etc., podem ser observados na Tabela 6.5.

TABELA 6.5 - Resultados da especiação redox de cromo em amostras de cimento e derivados de cimento. Os resultados representam os teores médios e respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostra	Cr(VI) mg kg ⁻¹	Cr(III) mg kg ⁻¹
Cimento 1	6,8 ± 0,2	88,0 ± 1,7
Cimento 2	11,3 ± 0,4	57,4 ± 11,1
Cimento 3	6,1 ± 0,2	79,4 ± 4,9
Ceramicola	12,7 ± 0,3	57,9 ± 0,5
Cimento 4	< 0,01	25,4 ± 0,1
Cimento 5	< 0,01	27,1 ± 1,2
Cimento 6	< 0,01	58,2 ± 2,3
Cimento 7	< 0,01	47,0 ± 0,1
Rejunte 1	< 0,01	10,9 ± 0,4
Rejunte 1	< 0,01	58,6 ± 0,2
Rejunte 2	< 0,01	57,0 ± 1,2
Cimentcola	< 0,01	26,5 ± 0,2

Os resultados da Tabela 6.5 mostram que quatro amostras de cimento e derivado de cimento (ceramicola) tiveram teores de Cr(VI) acima de 2 mg kg⁻¹, sendo superiores à concentração estabelecida pela diretiva europeia. Ressalte-se que algumas amostras apresentaram concentrações de Cr(VI) seis vezes acima do limite. Nessas amostras, o teor de Cr(III) foi calculado pela subtração da quantidade de cromo total pela concentração de Cr(VI) encontrada. Concentrações de Cr(VI) abaixo do limite de detecção foram observadas na maioria das amostras, indicando que o teor de Cr(III) é igual à concentração de cromo total. Considerando-se que a presença de Cr(VI) em cimento e derivados desse produto pode causar diversos danos ao ambiente e à saúde humana, os resultados apresentados mostram a necessidade da restrição da quantidade de

espécies de Cr(VI) em alguns produtos e a impossibilidade de exportação de alguns desses produtos para países europeus. Conseqüentemente, a legislação brasileira também deverá implementar leis que limitem a concentração de Cr(VI) nesses produtos. Além disso, a implementação de tratamentos dos cimentos brasileiros com agentes redutores seria interessante para manter a concentração de Cr(VI) dentro do teor recomendado evitando a oxidação do Cr(III) presente, visto que concentrações de Cr(III) superiores à 25 mg kg^{-1} foram encontradas nas amostras analisadas.

Experimentos de adição e recuperação de Cr(VI) em amostras de cimento foram efetuados com o objetivo de avaliar a exatidão dos procedimentos de extração e determinação de Cr(VI) nessas amostras. O procedimento de adição de Cr(VI) foi, inicialmente, realizado antes da amostragem das replicatas e a amostra foi homogeneizada utilizando almofariz e pistilo. Contudo, os resultados obtidos com esse procedimento apresentaram elevados desvios nas determinações de Cr(VI). Isso indica que a etapa de homogeneização não foi eficiente para distribuir uniformemente a espécie adicionada na amostra. A homogeneização das amostras pode ter sido dificultada pelas próprias características aglutinantes do material, visto que a adição de Cr(VI) foi realizada utilizando solução padrão de Cr(VI). Dessa maneira, optou-se por efetuar a adição de Cr(VI) após a amostragem das replicatas. Com a adição de 50 mg kg^{-1} Cr(VI), apenas $31,6 \pm 1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ foi determinado sendo a recuperação de Cr(VI) ao redor de 63 %. Os experimentos de estabilidade de Cr(VI) nas soluções extratoras alcalinas: $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ - $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$; $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$, evidenciaram que, com as condições empregadas no procedimento de extração, os íons Cr(VI) permaneceram estáveis mesmo com concentrações significativas de Cr(III) em solução. Dessa maneira, a baixa recuperação de Cr(VI) nos experimentos de adição e recuperação de Cr(VI) em suspensão contendo cimento, possivelmente, devem-se às interações do íon Cr(VI) com a sílica,

constituente da matéria prima do cimento, durante o processo de hidratação do cimento provocado pela adição de solução padrão de Cr(VI) anteriormente à extração. Provavelmente, a adição de padrão de Cr(VI) na forma de sal sólido seria o procedimento mais adequado. Esse fato apenas reforça a necessidade do desenvolvimento de materiais de referência com teores certificados de espécies redox de cromo para diversas matrizes sólidas, possibilitando, dessa maneira, uma melhor evolução no entendimento e desenvolvimento da etapa de preparo de amostra para especificação redox de cromo em amostras sólidas.

6.4 - Especificação redox de cromo em amostras de multimistura

A multimistura é uma alimentação alternativa, sendo considerada como um complemento alimentar em forma de farinha obtida pela mistura de diferentes subprodutos alimentares tais como: farelos de trigo e de arroz, fubá, pós de folhas verdes de capim, abóbora, cenoura, taioba, cascas de ovos, bem como sementes de abóbora, melão, melancia, girassol, gergelim, entre outras. O produto é obtido pela secagem, torrefação e mistura dos ingredientes.⁵⁴

A utilização de alimentação alternativa consiste no uso das partes dos alimentos normalmente não utilizadas, porém comestíveis, evitando desperdícios. A composição química e a qualidade desse tipo de alimento ainda estão sendo estudadas.

A importância da especificação redox de cromo nessas amostras se dá pelo crescente emprego desse tipo de alimento para combater a fome e a desnutrição, especialmente pelo fato de ser um produto alimentício econômico. Assim, é essencial ter o conhecimento de qual forma o nutriente cromo é encontrado na multimistura, pois o trato intestinal é uma via de intoxicação por Cr(VI), apesar de não ser a principal rota de intoxicação. No caso de administração oral de cromo aproximadamente 10 % de Cr(VI) é absorvido, enquanto absorção de Cr(III) é menor que 0,5 %.⁹

Dentro desse contexto, o propósito da realização da análise de especiação redox de cromo em amostras de multimistura, utilizada como complemento alimentar, é o conhecimento da sua composição em relação ao elemento cromo, avaliando o estado de oxidação em que se encontra esse elemento.

Os resultados da análise de especiação redox nas amostras de multimistura estão apresentados na Tabela 6.6.

TABELA 6.6 - Resultados obtidos na determinação das espécies redox de cromo em amostras de multimistura. Os resultados representam valores médios e os respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostra	Cr(VI) mg kg ⁻¹	Cr(III) mg kg ⁻¹
Multimistura FM	< 0,0054	10,4 ± 1,8
Multimistura AC	< 0,0054	1,59 ± 0,01
Multimistura MF	< 0,0054	1,59 ± 0,06
Multimistura ML	< 0,0054	1,77 ± 0,21

As determinações de Cr(VI) foram conduzidas por FAAS após extração com solução 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃. Optou-se pela utilização da técnica de FAAS para determinação de Cr(VI) devido à coloração marrom intensa dos extratos das amostras de multimistura impossibilitando a determinação de Cr(VI) pelo método colorimétrico da difenilcarbazida. A análise de cromo total também foi realizada empregando a técnica de FAAS, após completa decomposição das amostras em forno de microondas com cavidade e frascos fechados.

Todas as amostras analisadas apresentaram teores significativos do elemento cromo. Porém, todo o cromo contido nas amostras está na forma de Cr(III), visto que as concentrações de Cr(VI) ficaram todas abaixo do limite de

detecção de $0,0054 \text{ mg kg}^{-1}$. Assim, a multimistura pode ser uma boa fonte de cromo para o organismo, porém estudos com o propósito de saber se o cromo contido na multimistura está ligado a moléculas orgânicas que facilitem a absorção do metal pelo organismo precisam ser efetuados, pois não é todo o cromo ingerido que está biodisponível para o organismo. Enquanto complexos orgânicos naturais são na maior parte absorvidos e utilizados pelo organismo, não mais do que 1 % m/m do cromo trivalente inorgânico é absorvido.⁵⁵ A dose diária recomendada pela National Research Council para crianças acima de 7 anos e adultos é de 50 a 200 μg de cromo.⁵⁶ Porém a absorção de cromo pelo trato intestinal vai depender da biodisponibilidade do cromo ingerido, ou seja, a que composto orgânico o cromo está complexado.⁵⁵

Plessi e Monzani determinaram cromo biodisponível em amostras de diversos tipos de pastas alimentares utilizando etanol como solução extratora e a quantificação foi efetuada por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. A quantidade de cromo biodisponível encontrados na maioria das amostras foi maior que 50 % da fração de cromo total.⁵⁵

6.5 - Especificação redox de cromo em amostras de peças metálicas

A utilização de cromo para recobrimento de peças metálicas tem a finalidade de evitar corrosão. Porém, a utilização de cromo em diversos setores industriais tem gerado um crescimento do descarte de cromo no ambiente. A fim de limitar o descarte desse elemento na sua forma mais tóxica, Cr(VI), a União Européia estabeleceu diversas diretrizes. Uma dessas diretrizes atinge a indústria automotiva e busca minimizar o impacto do fim da vida útil de componentes de veículos sobre o ambiente. Dentre os diferentes artigos dessa diretriz, um deles estabelece que os fabricantes de veículos em conjunto com fabricantes de materiais e equipamentos utilizados nas confecções dos veículos

devem limitar o emprego de substâncias tóxicas em automóveis e reduzi-los tanto quanto possível desde a fase da concepção do veículo. De acordo com a diretiva europeia adotada em julho de 2003, o uso de chumbo, cádmio, mercúrio e cromo hexavalente deve ser restringido. Com respeito ao Cr(VI), um limite de apenas 2 g por veículo é autorizado para a utilização em componentes para evitar corrosão. Essa restrição, inicialmente referente à peças automotivas provavelmente será estendida para outros tipos de peças metálicas utilizadas por outras indústrias. A limitação de substâncias tóxicas em produtos tecnológicos afeta as exportações brasileiras, exigindo a caracterização de produtos metálicos brasileiros com relação à substâncias tóxicas como o Cr(VI). Porém, ainda não existe um procedimento padrão para a determinação de Cr(VI) nesse tipo de material.¹⁷

A norma EN ISO 3613 estabelece um protocolo para extração de Cr(VI) de peças metálicas cromadas com bases de zinco, cádmio e ligas de alumínio-zinco e determinação utilizando espectrofotometria de absorção molecular na região do visível usando difenilcarbazida como reagente cromogênico. De acordo com esse protocolo, em torno de 50 cm² da peça metálica é mergulhada em água na temperatura de ebulição por 5 min para extração de Cr(VI). Esse método vem sendo utilizado em várias indústrias para a determinação de Cr(VI) em peças metálicas, porém essa extração é eficiente apenas para peças recobertas por cromo há menos de 3 dias.³⁰

Séby *et al.* propuseram procedimento analítico para determinação de Cr(VI) em materiais de peças automotivas. De acordo com esse trabalho, procedimento em meio alcalino utilizando solução tampão NH₄⁺/NH₃ em pH 8,9 assistido por energia ultrassônica foi empregado para extração de Cr(VI) nos componentes de automóveis com diferentes tipos de recobrimentos de cromo. A determinação de Cr(VI) foi realizada por HPLC-ICP-MS. O procedimento de extração proposto foi comparado com extração de Cr(VI) de acordo com o protocolo EN ISO 3613. Os resultados obtidos mostraram que para alguns tipos

de recobrimentos o método padrão EN ISO 3613 se apresentou mais eficiente do que o procedimento proposto que promoveu a redução de Cr(VI) em alguns casos de extração.¹⁷

Neste experimento, uma comparação entre o método de extração de Cr(VI) de acordo com EN ISO 3613 e extração utilizando 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ para extração de Cr(VI) em amostras de componentes de compressor de geladeira foi conduzida. Os resultados da determinação de Cr(VI) utilizando os dois métodos de extração podem ser observados na Tabela 6.7.

TABELA 6.7 - Teores extraídos de Cr(VI) utilizando 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ ou água sob ebulição como solução extratora. Os resultados representam valores médios e os respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostra	Na ₂ CO ₃ Cr(VI) µg/cm ²	Água Cr(VI) µg/cm ²
PM 94	0,3381 ± 0,006	0,0975 ± 0,0056
PM 95	0,3010 ± 0,002	0,0956 ± 0,0067
PM 96	0,0875 ± 0,010	< 0,01
PM 12	< 0,01	< 0,01

Ambas as extrações foram realizadas em peças metálicas utilizadas em compressores de geladeira contendo uma área superficial de aproximadamente 50 cm², sendo que as mesmas condições de extração foram empregadas exceto pelos tempos de extração. Na extração utilizando 0,10 mol L⁻¹ Na₂CO₃ foi empregado 10 min de aquecimento após ebulição da solução e

para a extração utilizando água, 5 min de aquecimento após ebulição conforme determina o protocolo EN ISO 3613. As determinações de Cr(VI) foram efetuadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível utilizando 1,5 - difenilcarbazida como reagente cromogênico.

Comparando os métodos, a extração utilizando $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2CO_3 apresentou concentrações de Cr(VI) superiores às determinadas empregando o método padrão EN ISO 3613. No caso da amostra PM 96, por exemplo, para a extração de Cr(VI) utilizando o método EN ISO 3613 não foi possível detectar Cr(VI), porém quando submetido ao procedimento utilizando $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ concentração de $0,0875 \pm 0,010 \mu\text{g/cm}^2$ Cr(VI) foi obtida. Esses resultados podem ser explicados pelo fato da água disponibilizar em solução apenas os compostos de Cr(VI) solúveis em água. Em contrapartida, devido à capacidade dos íons CO_3^{2-} reagirem com compostos insolúveis de Cr(VI) produzindo compostos mais solúveis, a solução extratora $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2CO_3 consegue remover para o extrato os compostos de Cr(VI) das peças metálicas de maneira mais eficiente do que a extração utilizando o método padrão EN ISO 3613. Outro fator relevante é que soluções com pH's mais elevados proporcionam maior estabilidade aos íons Cr(VI). Dessa maneira, a solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 minimiza possíveis reduções de Cr(VI) durante o procedimento de extração. Os resultados também apontam que no tratamento de cromagem de peças metálicas, concentrações de cromo significativas permanecem na forma de compostos de Cr(VI).

A maior dificuldade enfrentada para quantificar Cr(VI) em depósitos de peças metálicas seria a confirmação da exatidão dos resultados. Além da inexistência de materiais de referência certificados, experimentos de adição e recuperação de Cr(VI), geralmente utilizados para outros tipos de amostras como alternativa de verificar a exatidão da determinação de Cr(VI), não refletiria as condições dos compostos de Cr(VI) depositados nos materiais metálicos. Eventualmente, uma deposição controlada de cromo em uma

superfície metálica pudesse ser utilizada como padrão que melhor simularia as condições dos compostos de cromo nas amostras analisadas.

Capítulo 7

Conclusões

7 - Conclusões

As determinações de Cr(VI) nas amostras de solo contaminadas com solução sulfocrômica foram afetadas por interferências da matéria orgânica no método espectrofotométrico utilizando difenilcarbazida como reagente cromogênico devido à competição entre matéria orgânica e reagente difenilcarbazida para reagir com Cr(VI) em pH ácido. Além disso, reações redox promovidas por agentes redutores, ocorridas previamente à análise, provocaram a redução do Cr(VI) inserido no solo pela contaminação com solução sulfocrômica. Esses processos devem ser considerados quando executando especiação redox de cromo em amostras de solo.

As amostras de cimento e derivados de cimento apresentaram teores significativos de Cr(III) e quatro amostras apresentaram concentrações de Cr(VI) superiores à concentração recomendada pela União Européia, 2 mg kg^{-1} . A verificação da exatidão dos resultados de quantificação de Cr(VI) foi dificultada pela provável interação do analito com a amostra de cimento durante o processo de hidratação do cimento que ocorreu com a adição de padrão de Cr(VI) aquoso provocando, dessa maneira, baixas recuperações de Cr(VI).

As amostras de multimistura geraram extratos com coloração intensa que inviabilizou a determinação de Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular, sendo então efetuadas por FAAS. Os teores de Cr(VI) foram abaixo do limite de detecção, porém com concentrações significativas de Cr(III). Pode-se supor que a multimistura seja uma boa fonte de cromo, entretanto não se dispõem de dados sobre a efetiva absorção pelo organismo.

Na extração de Cr(VI) de peças metálicas, a extração utilizando $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ se mostrou mais eficiente comparado ao método padrão EN ISO 3613. Porém, a verificação da exatidão dos resultados é dificultada pela inviabilidade da aplicação de experimento de adição e recuperação de Cr(VI), pois tal estratégia não refletiria o Cr(VI) original da amostra. Provavelmente, a

deposição de cromo de maneira controlada em uma peça metálica pudesse ser utilizada como um padrão para verificar a exatidão das análises de Cr(VI).

Avaliando de uma maneira geral a aplicabilidade do procedimento de determinação de Cr(VI) em amostras sólidas utilizando solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2CO_3 como extrator pode-se concluir que esse método de extração pode ser aplicado à diversos tipos de amostras sólidas. O meio alcalino nas condições empregadas para as extrações garantiu a estabilidade de íons Cr(VI) durante procedimento de extração, mesmo na presença de concentrações significativas de íons Cr(III). Porém, a praticamente inexistência de materiais de referência certificados para especiação redox de cromo em amostras sólidas continua sendo uma limitação para a verificação da exatidão de procedimentos de determinação de Cr(VI) em sólidos, prejudicando portanto, a evolução do preparo de amostras para esses materiais, pois experimentos de adição e recuperação de Cr(VI) nesses materiais não refletem as condições do Cr(VI) original da amostra.

O método espectrofotométrico utilizando difenilcarbazida como reagente cromogênico é sensível e seletivo para a determinação de Cr(VI), porém a presença de matéria orgânica no meio causa interferências. A literatura recomenda a remoção da matéria orgânica previamente à quantificação, contudo mais uma etapa de preparo seria necessária e, conseqüentemente, maiores riscos da degradação da espécie de Cr(VI) original. Além disso, amostras que geram extratos com coloração intensa também dificultam a determinação de Cr(VI) por esse método. Poderiam ser empregados brancos analíticos contendo o extrato, mas isentos do reagente cromogênico, porém extratos com colorações acentuadas tornam essa opção inviável. Além disso, a variabilidade de colorações dos extratos torna essa alternativa pouco prática para análise de rotina de um número elevado de amostras.

Finalmente, a quantificação de Cr(III) efetuada pela subtração da determinação de cromo total, após completa decomposição da matriz, e da

quantificação de Cr(VI) se mostrou uma boa opção para a determinação de Cr(III) em amostras sólidas.

Referências

Referências

1. MICHALKE, B. "Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **56**: 122, 2003.
2. BETTMER, J. "Elemental speciation". *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**: 33, 2002.
3. CARUSO, J. A.; KLAUE, B.; MICHALKE, B. & ROCKE, D. M. "Group assessment: elemental speciation". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **56**: 32, 2003.
4. CARUSO, J. A. & MONTES-BAYON, M. "Elemental speciation studies - new directions for trace metal analysis". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **56**: 148, 2003.
5. CÁMARA, C. "Sample preparation for speciation". *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**: 277, 2005.
6. CARUSO, J. A.; SUTTON, K. L. & ACKLEY, K. L. *Elemental speciation - new approaches for trace element analysis*. Barcelona, Elsevier Science Ltd, 2000.
7. BARNHART, J. "Occurrences, uses, and properties of chromium". *Regul. Toxicol. Pharm.*, **28**: S3, 1997.
8. SEILER, H. G.; SIGEL, H. & SIGEL, A. *Handbook on toxicity of inorganic compounds*. New York, Marcel Dekker, 1988.
9. BARCELOUX, D. G. "Chromium". *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, **37**(2): 173, 1999.
10. KOTA'S, J. & STASICKA, Z. "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation". *Environ. Pollut.*, **107**: 263, 2000.
11. RICHENS, D. T. *The chemistry of aqua ions: synthesis, structure and reactivity*. 1^a ed. Chichester, John Wiley & Sons, 1997.
12. BAES, C. F. & MERMER R. F. *The hydrolysis of cations*. New York, John Wiley & Sons, 1976.
13. COTTON, F. A. & WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry*. 6^a ed., New York, John Wiley & Sons, 1999.
14. ANDERSON, R. A. "Chromium, glucose intolerance and diabetes". *J. Am. Coll. Nutr.*, **17**(6): 548, 1998.

15. DING, H.; OLSON, L. K. & CARUSO, J. A. "Elemental speciation for chromium picolinate products". *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**: 1801, 1996.
16. SHRIVASTAVA, R.; UPRETI, R. K.; SETH, P. K. & CHATURVEDI, U. C. "Effects of chromium on the immune system". *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, **34**: 1, 2002.
17. SÉBY, F.; GAGEAN, M.; GARRAUD, H.; CASTETBON, A. & DONARD, O. F. X. "Development of analytical procedures for determination of total chromium by quadrupole ICP-MS and high-resolution ICP-MS, and hexavalent chromium by HPLC-ICP-MS, in different materials used in the automotive industry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**: 685, 2003.
18. POTGIETER, S. S.; PANICHEV, N.; POTGIETER, J. H. & PANICHEVA, S. "Determination of hexavalent chromium in South African cements and cement-related materials with electrothermal atomic absorption spectrometry". *Cem. Concr. Res.*, **33**: 1589, 2003.
19. SCANCAR, J.; MILACIC, R.; SÉBY, F. & DONARD, O. F. X. "Determination of hexavalent chromium in cement by the use of HPLC-ICP-MS, FPLC-ETAAS, spectrophotometry and selective extraction techniques". *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 871, 2005.
20. PETTINE, M. & CAPRI, S. "Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments - a review". *Anal. Chim. Acta*, **540**: 231, 2005.
21. KIM, C. S.; BROWN, G. E. & RYTUBA, J. J. "Characterization and speciation of mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy". *Sci. Total Environ.*, **261**: 157, 2001.
22. MARQUÉS, M. J.; SALVADOR, A.; MORALES-RUBIO, A. E. & DE LA GUARDIA, M. "Analytical methodologies for chromium speciation in solid matrices: a survey of literature". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**: 239, 1998.
23. JAMES, B. R. & BARLLET, R. J. "Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms". *J. Environ. Qual.* **12**: 177, 1983.
24. PANICHEV, N.; MANDIWANA, K. & FOUKARIDIS, G. "Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Cr(VI) in soil after leaching of Cr(VI) species with carbon dioxide". *Anal. Chim. Acta*, **491**: 81, 2003.

25. VITALE, R. J.; MUSSOLINE, G. R.; PETURA, J. C. & JAMES, B. R. "Hexavalent chromium extraction from soils: evaluation of an alkaline digestion method". *J. Environ. Qual.*, **23**: 1249, 1994.
26. JAMES, B. R.; VITALE, R. J.; MUSSOLINE, G. R. & PETURA, J. C. "Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods". *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 2377, 1995.
27. United States Environmental Protection Agency, Method 3060, in: Test Methods for Evaluating solid wastes, physical/chemical methods, update, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1996.
28. United States Occupational Safety & Health Administration, OSHA Analytical Methods Manual, second ed., Method ID-215, 1998.
29. RÜDEL, H. & TERYTZE, K., "Determination of extractable chromium(VI) in soils using a photometric method". *Chemosphere*, **39**: 697, 1999.
30. International Organization for Standardization, Method 3613, Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys, 1995.
31. PANICHEV, N.; MANDIWANA, K.; KATAEVA, M. & SIEBERT, S. "Determination of Cr(VI) in plants by electrothermal atomic absorption spectrometry after leaching with sodium carbonate". *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**: 699, 2005.
32. KOROLCZUK, M. & GRABARCZYK, M., "Evaluation of ammonia buffer containing EDTA as an extractant for Cr(VI) from solid samples". *Talanta*, **66**(5): 1320, 2005.
33. QUEVAUVILLER, P. "Requirements for production and use of certified reference materials for speciation analysis: a European Commission perspective". *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**: 1261, 1998.
34. KELLNER, R. MERMET, J. M., OTTO, M., WIDMER, H. M., EDS. *Analytical Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH, 1998.
35. PERKAMPUS, H. *UV-VIS spectroscopy and its applications*. Berlim, Springer-Verlag, 1992.
36. WRÓBEL, K.; WRÓBEL, K.; LÓPEZ-DE-ALBA, P. L. & LÓPEZ-MARTÍNEZ, L. "Enhanced spectrophotometric determination of chromium (VI)

- with diphenylcarbazide using internal standard and derivative spectrophotometry". *Talanta*, **44**: 2129, 1997.
37. MARCZENKO, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. Chichester, Ellis Horwood, 1986.
38. BABKO A. K. & PALII Zhur. *Anal. Khim.* **5**: 201, 1954 apud LICHTENSTEIN I. E. & ALLEN T. L. "The nature of the chromium(VI)-1,5-diphenylcarbazide Reaction I. extraction studies" *J. Phys. Chem.*, **81**: 1040, 1958.
39. BOSE M. "The reaction of chromate with diphenylcarbazide .1". *Anal Chim Acta* **10** (3): 201, 1954.
40. PFLAUM, R. T. & HOWICK, L. C. "The chromium-diphenylcarbazide reaction". *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**: 4862, 1956.
41. BALT S. & VAN DALEN E. "The reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with cations". *Anal. Chim. Acta* **25**: 507, 1961.
42. VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J.A. & NOGUEIRA, A. R. A. "Microwave-assisted decomposition of soil samples: Strategies to avoid formation of insoluble fluoride salts". *R. Bras. Ci. Solo*, **29**(4): 547, 2005.
43. MILLERO, F. J.; YAO, W. & AICHER, J. "The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters". *Mar. Chem.*, **50**: 21, 1995.
44. SEDLAK, D. L. & CHAN, P. G. "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 2185, 1997.
45. PETTINE, M.; D'OTTONE, L.; CAMPANELLA, L.; MILLERO, F. J. & PASSINO, R. "The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 1509, 1998.
46. KING, D. W. "Role of Carbonate Speciation on the Oxidation Rate of Fe(II) in Aquatic Systems." *Environ. Sci. Technol.*, **32**(19): 2997, 1998.
47. HARRIS, D. C. *Quantitative chemical analysis*. 4^a ed., New York, W.H. Freeman, 1995.
48. MYSLINSKA, E. "Classification of organic soils for engineering geology". *Geolog. Quart.*, **47**: 39, 2003.

49. PETTINE, M. & CAPRI, S. "Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extracts by the diphenylcarbazide method". *Anal. Chim. Acta*, **540**: 239, 2005.
50. ZHILIN, D. M.; SCHMITT-KOPLIN, P. & PERMINOVA, I. V. "Reduction of Cr(VI) by peat and coal humic substances". *Environ. Chem. Lett.*, **2**: 141, 2004.
51. United States Environmental Protection Agency, Method 7199, Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography 1996.
52. ISILKLI, B.; DEMIR, T. A.; URER, S. M.; BERBER, A.; AKAR, T. & KALYONCU, C. "Effects of chromium exposure from a cement factory". *Environ. Res.*, **91**: 113, 2003.
53. Associação Brasileira de Cimento Portland, <http://www.abcp.org.br> visitado em 15/01/2006.
54. BRANDÃO, T. T. C. *Alimentação Alternativa*. Ministério da Saúde, Brasília, 1989.
55. PLESSE, M. & MONZANI, A. "Survey of total and bioavailable chromium in grain and cereal products by atomic absorption spectrometry". *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **73**(5): 798, 1990.
56. National Research Council. Recommended Dietary Allowances. Washington, DC: National Academy of Sciences, 1980.