

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE QUÍMICA

**ESTUDOS DE REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EM
SOLO CONTAMINADO ARTIFICIALMENTE UTILIZANDO-SE
REDUTORES ORGÂNICOS**

**Andressa Aparecida Gonçalves
Annelise França Araújo**

Diamantina
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE QUÍMICA

**ESTUDOS DE REDUÇÃO DO CROMO HEXA VALENTE PRESENTE EM
SOLO CONTAMINADO ARTIFICIALMENTE UTILIZANDO-SE
REDUTORES ORGÂNICOS**

**Andressa Aparecida Gonçalves
Annelise França Araújo**

Orientadora:
Débora Vilela Franco

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Licenciatura em
Química, como parte dos requisitos
exigidos para a conclusão do curso.

Diamantina
2013

**ESTUDOS DE REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EM
SOLO CONTAMINADO UTILIZANDO-SE REDUTORES ORGÂNICOS**

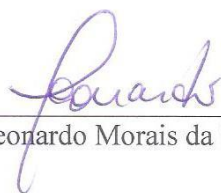
**Andressa Aparecida Gonçalves
Annelise França Araújo**

Orientadora:

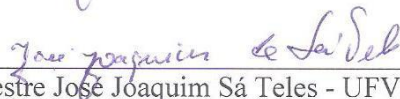
Débora Vilela Franco

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de licenciatura em Química, como
parte dos requisitos exigidos para a
conclusão do curso.

APROVADO em 27 / 03 / 2013



Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva - UFVJM



Mestre José Joaquim Sá Teles - UFVJM



Prof.ª. Dr.ª. Débora Vilela Franco – UFVJM

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tornar tudo possível.

À Débora pela oportunidade, apoio e orientação.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

ESTUDOS DE REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EM SOLO CONTAMINADO ARTIFICIALMENTE UTILIZANDO-SE REDUTORES ORGÂNICOS

O cromo é um importante metal utilizado na indústria em diversos produtos e processos. As formas mais estáveis são o Cr(III) e o Cr(VI). O Cr(III) é menos solúvel, portanto tem baixa mobilidade, é essencial na vida dos seres vivos e é mais estável sob condições de redução; o Cr(VI) é tóxico, conhecido como carcinogênico por inalação e possui elevada mobilidade por ser solúvel. Atualmente, no caso da remediação de solos e águas subterrâneas contaminados com Cr(VI), existe um crescente interesse pelo uso de agentes redutores como a matéria orgânica natural ou sintética.

Estudos em batelada foram conduzidos com amostras de solo contaminadas artificialmente e água contaminada com Cr(VI). Nestes ensaios foram avaliados os agentes redutores orgânicos: Ácido Ascórbico (AA) e Ácido Cítrico (AC). Foram testadas diferentes razões molares entre Cr(VI) e os agentes redutores, nas proporções de 1:0 a 1:50. Durante os ensaios foram monitorados os parâmetros pH, potencial redox (E_h) e [Cr(VI)]. As amostras de solo foram caracterizadas em Cr(VI) lábil, trocável e total. Os ensaios empregando-se agentes redutores orgânicos evidenciaram que a redução do Cr(VI) variou em função dos redutores utilizados e que a mesma só foi satisfatória para o AA. Dessa forma estudos do pH e cinético foram realizados utilizando o AA. Foi verificada uma redução de 99,9% do Cr(VI) em apenas 5 minutos de reação em pH ácido.

Estudos hidrodinâmicos redutivos com coluna recheada foram conduzidos com o AA nas proporções 1[Cr(VI)]:4[AA] e 1[Cr(VI)]:8[AA], onde monitorou-se os parâmetros pH, E_h e [Cr(VI)]. As amostras de solo foram caracterizadas em Cr(VI) lábil, trocável e residual. Estes ensaios revelaram uma variação pouco significativa do pH e uma variação mais acentuada do potencial redox (E_h) do meio reacional, portanto, o E_h pode ser utilizado como indicador do ponto final do processo redutivo ocorrido na matriz porosa do solo contaminado.

Palavras-chave: cromo hexavalente; ácido ascórbico; solo contaminado.

ABSTRACT

STUDY OF REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM PRESENT IN ARTIFICIALLY CONTAMINATED SOIL USING ORGANIC REDUCERS

Chromium is an important metal used in the industry in various products and processes. The most stable forms are the Cr(III) and Cr(VI). The Cr(III) is less soluble, so has low mobility, is essential for life of living beings and most stable under reduction conditions; the Cr(VI) is toxic, known as carcinogenic by inhalation and it has high mobility to be soluble. Currently, in the case of the soil remediation and contaminated groundwater with Cr(VI), there is a growing interest in the use of reducing agents such as organic matter.

Batch studies were conducted with samples of soil and water contaminated with Cr(VI). In these studies were assessed the organic reducing agents: AA and AC were used for different Cr(VI): reductor molar ratios ranging in the 1:0 – 1:50 interval. During the trials were monitored the parameters pH, redox potential (E_h) and [Cr(VI)], being the soil samples characterized as Cr(VI), exchangeable, labile and total. The tests using organic reducing agents showed that the reduction of Cr(VI) changes as a function of the reductor, being the best results of obtained in the case of AA. Therefore, the limitic study was carried out as function of the pH. It was observed a reduction of 99.9% of Cr(VI) for only 5 minutes of reaction.

Reductive hydrodynamic studies using a packed column were conducted using AA for molar ratios of 1[Cr(VI)]:4[AA] and 1[Cr(VI)]:8[AA], where it was monitored the parameters pH, E_h and [Cr(VI)]. Soil samples were characterized as Cr(VI) labile, exchangeable and residual. These tests revealed a negligible change of the pH and the redox potential (E_h) of reaction medium. Therefore, the E_h can be used as indicator of the end point of the reductive process occurring in the porous matrix of the contaminated soil.

Keywords: hexavalent chromium; ascorbic acid; contaminated soil.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Ilustração de uma contaminação do solo devido à disposição inadequada de resíduos sólidos, acarretando contaminação das águas subterrâneas e superficiais (CETESB, 2005).....	3
FIGURA 2: Estrutura química do Ácido ascórbico (AA).	7
FIGURA 3: Estrutura química do Ácido cítrico (AC).	7
FIGURA 4: Esquema do procedimento utilizado nos ensaios em batelada utilizando-se solo contaminado (FRANCO, 2008).....	16
FIGURA 5: Esquema representativo do conjunto experimental utilizado nos ensaios realizados empregando-se reatores do tipo colunas recheadas com solo contaminado com Cr(VI) (FRANCO, 2008).....	17
FIGURA 6: Coluna de 2,2 cm de comprimento e diâmetro de 3,5 cm preenchido com o solo contaminado utilizada nos ensaios de redução (FRANCO, 2008).....	18
FIGURA 7: Estruturas químicas da (a) 1,5-difenilcarbazida (DFC) e da (b) 1,5-difenilcarbazona (DFZ).	20
FIGURA 8: Curva analítica para o Cr(VI) em 540 nm.	21
FIGURA 9: Resultados obtidos na caracterização do solo contaminado com Cr(VI).22	
FIGURA 10: Valores de [Cr(VI)] encontrados para as diferentes razões molares dos redutores (A) Ácido ascórbico e (B) Ácido cítrico. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$	24
FIGURA 11: Valores de pH encontrados para as diferentes razões molares do redutor (A) Ácido ascórbico e (B) Ácido cítrico. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$	26
FIGURA 12: Valores de E_h encontrados para as diferentes razões molares do redutor (A) Ácido ascórbico e (B) Ácido cítrico. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$	27
FIGURA 13: Efeito do tempo da reação na redução do Cr(VI) no solo pelo AA. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AA}] = 495,0 \text{ mg L}^{-1}$	28
FIGURA 14: Efeito do pH na redução de Cr(VI) no solo pelo AA. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AA}] = 495,0 \text{ mg L}^{-1}$	29
FIGURA 15: Curva analítica para o Cr(VI) em 540 nm.	30
FIGURA 16: Alíquotas coletadas durante o experimento para as razões molares 1[Cr(VI)]:4[AA] em (A) e 1[Cr(VI)]:8[AA] em (B).	31

- FIGURA 17:** Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número volume de poro para o tratamento do solo com solução de AA. Razão molar [Cr(VI):AA] = 1:4. $G = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ 32
- FIGURA 18:** Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número volume de poro para o tratamento do solo com solução de AA. Razão molar [Cr(VI):AA] = 1:8. $G = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ 33
- FIGURA 19:** Percentuais correspondentes às frações do Cr(VI) reduzido e residual para o redutor AA necessários para se obter o VMP em diferentes razões molares. $G = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$. $\text{VMP} \leq 0,050 \text{ mg L}^{-1}$. $[\text{Cr(VI)}]_{\text{total}} = 13,76 \text{ mg kg}^{-1}$ 35

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Valores orientadores para solo (mg kg^{-1}) e água subterrânea no Estado de São Paulo.....	9
TABELA 2: Quantidade dos redutores AA e AC utilizados em cada proporção molar.....	23
TABELA 3: Valores de Cr(VI) lábil, trocável, insolúvel e residual para as diferentes condições experimentais estudadas para o redutor AA.....	35

LISTA DE SIGLAS

AA – Ácido Ascórbico

AC – Ácido Cítrico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DP – Desvio Padrão

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

NVP – Número de Volume de Poro

UV-VIS – Espectrometria de absorção na região do ultravioleta-visível

VMP – Valor Máximo Permitido

VP – Volume de Poro

SUMÁRIO

1.0 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Metais e contaminação do ambiente	1
1.2 - Cromo no ambiente	4
1.2.1 – Fontes de contaminação do cromo	4
1.2.2 – A química do cromo no solo e na água subterrânea.....	5
1.3 - Mecanismos de remoção do cromo hexavalente.....	5
1.4-Qualidade de água e solo.....	8
1.4.1 - Água Potável.....	8
1.4.2 - Água subterrânea	8
1.4.3 - Solo	8
2.0 - OBJETIVOS	10
2.1 – Gerais	10
2.2 – Específicos	10
3.0 - METODOLOGIA	11
3.1 - Contaminação artificial do solo	11
3.2 – Preparo de soluções	11
3.2.1 - Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida.....	11
3.2.2 - Preparo do ácido sulfúrico 40% (v/v)	11
3.2.3 - Preparo da solução de ácido ascórbico e ácido cítrico.....	11
3.3 - Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente	12
3.4 – Estudo em batelada	12
3.4.1 - Construção da curva analítica.....	12
3.4.2 - Caracterização das amostras de solo.....	13
3.4.2.1- Digestão do solo para determinação de Cr(VI) _{lábil}	13
3.4.2.2 - Digestão do solo para determinação de Cr(VI) _{trocável}	13
3.4.2.3 - Digestão do solo para determinação de Cr(VI) _{total}	14
3.4.3- Ensaio em batelada	15
3.4.4 - Estudo cinético.....	16
3.4.5 - Estudo do pH.....	16
3.5 – Estudo redutivo dinâmico do Cr(VI) empregando-se coluna recheada.....	17
3.5.1 - Construção da curva analítica.....	17
3.5.2 - Ensaio dinâmico.....	17
3.5.3 – Caracterização do solo após o tratamento redutivo em coluna	19
4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 - Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente	20
4.2 - Curva analítica	20
4.3 - Caracterização das amostras de solo	21
4.4 - Ensaio em batelada	23
4.5- Estudo cinético	28
4.6 - Estudo do pH.....	29
4.7 - Curva analítica para o estudo hidrodinâmico.....	29
4.8 - Ensaio redutivos do Cr(VI) realizados em condições dinâmicas	30
5.0 - CONCLUSÃO.....	37
6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1.0 – INTRODUÇÃO

1.1 - Metais e contaminação do ambiente

Metais pesados formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamento diferencial em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos metais possuem essencialidade comprovada para plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e animais (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr). Dentre os metais pesados, alguns são classificados como essenciais por desempenhar funções biológicas importantes no metabolismo de diversos organismos. Por exemplo: Fe, Zn, Cu, Ni e Mn atuam como co-fatores enzimáticos em plantas, microorganismos e mamíferos. O cromo é essencial, em pequenos teores, aos mamíferos, participando do metabolismo da glicose. Seu uso terapêutico é reconhecidamente eficiente no tratamento de algumas doenças cardiovasculares e da depressão em humanos (ALLOWAY, 1990). Importante observar que, em teores elevados, mesmo os metais essenciais causam toxicidade, possuindo ação carcinogênica e efeito deletério a diversos organismos vivos, incluindo a espécie humana.

Outra peculiaridade dos metais é o fato de não serem modificados ou degradados, como ocorre aos contaminantes orgânicos. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, ocorre a acumulação progressiva e persistente do metal no solo. Muitos metais são empregados ou liberados em atividades industriais, agrícolas e de mineração, sendo posteriormente lançados no ambiente como resíduo destas atividades. Conseqüentemente, os teores destes metais em solos sob atividade humana são mais elevados que os encontrados naturalmente em solos (BIONDI, 2010).

Um grande número de espécies metálicas e semi-metálicas utilizadas em larga escala em diferentes processos industriais são tóxicas (e.g. Hg, Pb, Cr, Cd e As) para os seres vivos, apresentando, portanto, grandes riscos para todo o ecossistema. Há vários passivos ambientais devido à presença destas espécies espalhados por todo o mundo. Este problema ambiental é de extrema importância visto que estas espécies não são degradáveis. Como consequência, é muito frequente a verificação do acúmulo de

metais, por exemplo, em diferentes ambientes onde estes manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

Por meio do uso cada vez mais acentuado de elementos metálicos pelo homem, a contaminação da superfície terrestre foi consideravelmente agravada em virtude da exploração indiscriminada visando o processamento e o refino de minérios em grande escala sem, no entanto, haver uma preocupação com os rejeitos oriundos destas atividades (WILMOTH et al., 1991; MACKLIN, 1992; NEWSON 1992). Isto, juntamente com a concentração populacional cada vez mais crescente nos grandes centros urbanos industrializados resultou no aumento expressivo da carga de poluentes lançados no meio ambiente circunvizinho a estas áreas (LOWE & BOWLBY, 1992).

O meio mais usual de contaminação por metais pesados é por meio da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Assim, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de efluentes. De acordo com o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2011) os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento.

O solo atua como um filtro natural para as camadas mais inferiores, imobilizando grande parte dos poluentes. No entanto, sua capacidade é limitada e assim, a migração da poluição através das águas subterrâneas pode ocorrer (FRANCO, 2008).



Legenda:

- 1- Vazamento de tanques enterrados e sistema de tubulação;
- 2- Valas com barris enferrujados com resíduos tóxicos;
- 3- Percolação no subsolo de antigos vazamentos;
- 4- Resíduos abandonados lançados sobre o solo;
- 5- Poluição do solo;
- 6- Poluição de água subterrânea;
- 7- Percolação de poluentes na água subterrânea em direção ao rio;
- 8- Fluxo superficial e subterrâneo de poluentes em direção ao rio;
- 9- Erosão de resíduos sólidos tóxicos em direção ao rio;
- 10- Deposição de metais pesados no fundo do rio;
- 12- Emissão de gases tóxicos;
- 13- Efeitos na vegetação;
- 31- Investigação Confirmatória.

Figura 1: Ilustração de uma contaminação do solo devido à disposição inadequada de resíduos sólidos, acarretando contaminação das águas subterrâneas e superficiais (CETESB, 2005).

Em função das características do solo, a água se infiltra com maior ou menor velocidade, atravessando a zona não saturada e atingindo a saturada posteriormente. A água subterrânea propriamente dita encontra-se nessa última zona, onde poros e espaços vazios do solo estão completamente preenchidos por água. Por esse motivo, alterações da qualidade do solo poderão ocasionar efeitos também nas águas subterrâneas, as quais, em função de sua mobilidade tendem a transferir a contaminação para áreas mais distantes. Este fenômeno é motivo de grande preocupação, uma vez que os recursos hídricos utilizados para abastecimento humano podem se tornar impróprios para consumo (CETESB, 2005).

A redução dos impactos causados pela poluição do solo e da água é fundamental para a melhoria da qualidade ambiental e de vida. A maioria das técnicas para remediar e/ou minimizar os impactos sobre o solo e água, contaminados por metais pesados, vem sendo desenvolvidas para resolver essa problemática, devendo ser ajustadas de acordo com as condições do meio e outras variações.

1.2 - Cromo no ambiente

1.2.1 – Fontes de contaminação do cromo

O cromo, símbolo químico Cr é um importante metal utilizado na indústria em diversos produtos e processos. Em menos de 150 anos após sua descoberta em 1794 por Nicolas-Louis Vauquelin, este metal se tornou crucial para a sobrevivência da indústria militar e da economia de quase todas as nações industrializadas. O cromo foi e tem sido principalmente utilizado na obtenção do aço inoxidável, onde a presença deste metal confere uma boa passividade (resistência ao processo de corrosão) à superfície metálica e também modifica suas propriedades mecânicas (NRIAGU, 1988).

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental do cromo estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas. Entretanto, o Cr(VI) existente no meio ambiente, é quase todo proveniente das atividades humanas, originando-se de emissões das fabricações de cimento, indústrias galvânicas, fundições, soldagem, mineração de cobre, lixos urbanos e industriais, incineração, fertilizantes e especialmente a sua utilização em curtumes, entre outros (WHO, 1998).

Os compostos de cromo são obtidos através do minério comumente conhecido como cromita, a qual apresenta as seguintes composições: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ou FeCr_2O_4 (HARTFORD, 1983). Este minério pode tanto ser oxidado como reduzido em processos siderúrgicos visando a obtenção do metal puro. A espécie mineral FeCr_2O_4 pode ser reduzida quimicamente por uma variedade de métodos empregando-se agentes redutores como o carbono, silício e alumínio (HATHWAY, 1989). Materiais obtidos a partir da redução são usados para a produção de ligas de cromo. O cromato de sódio (Na_2CrO_4) é usualmente obtido pela oxidação do minério cromita, enquanto que o carbonato de sódio (Na_2CO_3), óxido de cálcio (CaO) e cromato de cálcio (CaCrO_4) são compostos de cromo obtidos como subprodutos (SREERAM & RAMASAMI, 2001).

1.2.2 – A química do cromo no solo e na água subterrânea

Dentre os metais, o cromo é o contaminante mais comum encontrado em águas subterrâneas. Nelas, o cromo predomina na forma oxidada, como Cr(VI), cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1994).

O cromo existe em diferentes estados de oxidação, porém somente são encontrados no meio ambiente os estados de oxidação +3 e +6. O Cr(III) é relativamente estável e apresenta uma baixa solubilidade em água (CAO e ZHANG, 2006). O Cromo hexavalente, por sua vez, apresenta alta reatividade e solubilidade em água, tendo por este motivo significativa mobilidade em meio aquoso.

Em sua forma trivalente, o cromo aparentemente não é tóxico, e é um nutriente essencial para os seres humanos (KELLER e CHERNICHARO, 1997). Porém, o Cr(VI) é altamente cancerígeno e mutagênico (GOCHFELD, 1991). Sua característica de solubilidade em água potencializa os riscos de disseminação de sua contaminação na água subterrânea. Portanto, os compostos de Cr(VI) são geralmente mais solúveis, móveis e biodisponíveis no ambiente quando comparado com os compostos de Cr(III) (FRANCO, 2008).

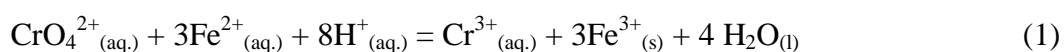
1.3 - Mecanismos de remoção do cromo hexavalente

O Cr(VI) pode ser reduzido e imobilizado a Cr(III) naturalmente ou não. A atenuação natural de Cr(VI) na subsuperfície é possível já que existem vários agentes redutores naturais que podem transformar Cr(VI) em Cr(III). Se o pH do meio contaminado está entre aproximadamente 5 e 12, o Cr(III) precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ou como parte de uma solução sólida com Fe(III), assim mantendo Cr(III) concentrações abaixo de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) (PALMER, PUIS, 1994).

Um método para remediação de cromo em águas subterrâneas, envolve a injeção de agentes redutores no aquífero para produzir uma zona reativa em que o Cr(VI) é reduzido a Cr(III). A injeção de um agente redutor no meio contaminado por Cr(VI) produz uma zona na qual a mobilidade do cromo é reduzida pela formação do Cr(III) (WANG *et al.* 2002).

A redução química do Cr(VI) a Cr(III), pode ser ocasionada pelo uso de fortes redutores, tais como H₂S (THORNTON & AMONETTE, 1999; KIM et al. 2001), SO₂, Fe²⁺ (EARY & RAI, 1988; FENDORF & LI, 1996, SU & LUDWIG, 2005) que já foram estudados. Entretanto, H₂S e SO₂ são tóxicos e introduz problemas ambientais adicionais, já o Fe²⁺ é ineficiente em condições de pH alcalino.

O método mais eficiente para a remoção química de Cr(VI) dissolvido é a adição de Fe(II) (EARY & RAI, 1988). Este processo redox é descrito pela reação global expressa na equação 1:



Em valores de pH inferiores a 10 a reação é favorecida; acima de pH 10 a velocidade de oxidação dos íons ferrosos pelo oxigênio dissolvido é maior do que a velocidade de oxidação dos íons ferrosos pelo CrO₄²⁺ (EARY & RAI, 1988; SEAMAN et al. 1999). A espécie Cr(III) pode ser precipitada juntamente com os íons de Fe(III) resultando na formação de uma solução sólida mista de Cr_xFe_{1-x}(OH)₃ que em pH entre 5-11 reduz a concentração de Cr(VI) total (EARY & RAI, 1988).

As espécies de Cr(VI) também podem ser reduzidas pelos compostos de enxofre, como os sulfitos e sulfetos (HAIGHT et al. 1965; BEUKES et al. 1999; BEUKES et al. 2000; KIM et al. 2001). Este processo é descrito pela equação 2:



O ácido ascórbico (AA) (vitamina C) é um importante redutor biológico onipresente em humanos e animais, e não é tóxico. É produzido sinteticamente e extensivamente usado na indústria de alimentos pela ação antioxidante. Em muitos alimentos é adicionado como suplemento (sucos de frutas, por exemplo), sendo usado na medicina na forma de pílulas como componente de tabletes multivitamínicos. O AA é um agente redutor em solução aquosa. Essa propriedade torna-se menos pronunciada em meio não aquoso. O caráter ácido e a ação redutora são atribuídos ao grupo enediol (-COH=COH-) (CHAMBERS, 1996; DAVIS, 1991).

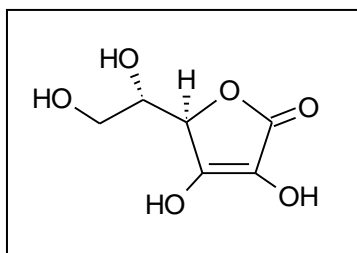
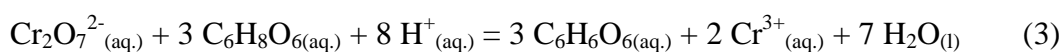


Figura 2: Estrutura química do Ácido ascórbico (AA).

O ácido ascórbico pode ser utilizado em uma possível remediação de solo e água subterrânea contaminados com Cr(VI), esta redução é possível em meio ácido (XU et al. 2004). Este processo é descrito pela equação 3:



Existem poucos estudos na literatura sobre a redução do Cr(VI) com o ácido ascórbico (SU & LUDWING, 2005).

O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco, que se pode encontrar nos citrinos.

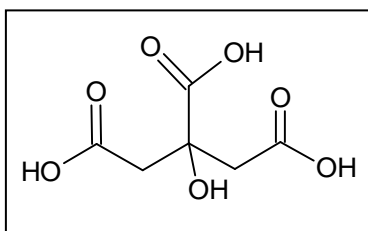
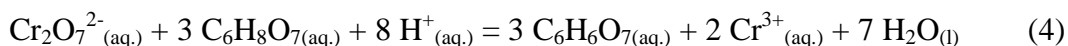


Figura 3: Estrutura química do Ácido cítrico (AC).

É usado como conservante natural (antioxidante), sendo conhecido também como acidulante INS 330, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e de bebidas. Em bioquímica, é importante o seu papel como intermediário do ciclo do ácido cítrico, de forma que ocorre no metabolismo de quase todos os seres vivos. Ele é obtido

na indústria graças à fermentação da sacarose realizada por um micro-organismo chamado *Aspergillus niger*:



1.4 - Qualidade de água e solo

1.4.1 - Água Potável

A portaria n° 518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, que estabelece como critério de potabilidade com relação ao cromo o limite máximo de concentração de 0.05 mg L⁻¹ (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004). No caso dos EUA a agência de proteção ambiental (USEPA) estabelece como limite a concentração máxima de 100 µg L⁻¹ (SEAMAN et al.1999).

1.4.2 - Água subterrânea

A Resolução CONAMA n° 396 (CONAMA, 2008), dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas, estabelece valores das concentrações máximas permitidas para o cromo total de 50, 1.000, 100 e 50 µg L⁻¹ para o consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação, respectivamente.

1.4.3 - Solo

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB estabeleceu uma regulamentação contendo valores orientadores

para a presença de diferentes metais em solos e águas subterrâneas. Antes dessa providência, ocorria o fato que referências estrangeiras eram freqüentemente utilizadas para a regulamentação de diversos contaminantes em solos presentes em solos brasileiros. A versão revisada de 2005 do relatório elaborado pela CETESB (2005) é atualmente utilizada como referência nacional para solos localizados em regiões de atividade agrícola, urbana e industrial. A Tabela 1 mostra valores de referência para alguns metais em solo.

Tabela 1: Valores orientadores para solo (mg kg^{-1}) e água subterrânea no Estado de São Paulo.

Metal¹	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70

¹Métodos para avaliação de solo contaminado – SW-846 (USEPA 1986), com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

2.0 - OBJETIVOS

2.1 – Gerais

Avaliar a eficiência dos redutores ácido cítrico e ácido ascórbico no tratamento em batelada e a eficiência do redutor ácido ascórbico em ensaios redutivos dinâmicos do Cr(VI) empregando-se coluna recheada com solo contaminado artificialmente, na forma de dicromato de potássio, para avaliar as potencialidades da utilização de agentes redutores orgânicos na remediação de solo e água contaminada com este metal.

2.2 – Específicos

Para atingir o objetivo proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Aplicar o método colorimétrico no estudo da determinação de Cr(VI) em solo e solução contaminados;
- Estudar e verificar o comportamento do Cr(VI) otimizando os processos redutivos como o potencial redox, pH, efeito das diferentes concentrações dos redutores e tempo de redução;
- Reduzir a concentração do Cr(VI) presente em solução até alcançar o Valor Máximo Permitido (VMP) de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.
- Reduzir a mobilidade do Cr(VI), de modo a minimizar os impactos decorrentes da poluição.

3.0 – METODOLOGIA

3.1 - Contaminação artificial do solo

Para contaminação do solo, preparou-se 5,0 L de solução de Cr(VI) a partir do dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$. Para isso, pesou-se 0,1414 g de $K_2Cr_2O_7$ e diluiu-se em 5,0 L de água deionizada. Usou-se este valor com o intuito de deixar o solo contaminado com aproximadamente 500 mg kg^{-1} . Lavou-se o solo com esta solução durante 5 dias, onde se passava a solução pelo solo, que era retido por uma membrana e após recolher essa solução, a mesma era retornada sobre o solo.

3.2 – Preparo de soluções

3.2.1 - Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida

Para preparação da solução de 1,5-difenilcarbazida, pesou-se 0,2500 g desse reagente e dissolveu-se em 50,0 mL de acetona. A solução era mantida sob refrigeração e abrigo de luz para evitar degradação fotoquímica do reagente. As soluções de 1,5-difenilcarbazida utilizadas no experimento foram refeitas sempre que a solução ficava escura.

3.2.2 - Preparo do ácido sulfúrico 40% (v/v)

Para preparação do ácido sulfúrico 40% (v/v), diluiu-se 40,0 mL de H_2SO_4 concentrado (PA) em um balão volumétrico de 100,0 mL.

3.2.3 - Preparo da solução de ácido ascórbico e ácido cítrico

Preparou-se 50,0 mL de solução de AA e AC a 10 g L^{-1} . Para isso, pesou-se 0,4932 g de AA e diluiu-se em água deionizada em um balão volumétrico de 50,0 mL. Para o AC, pesou-se 0,4999 g de AC e diluiu-se em água deionizada em um balão volumétrico de 50,0 mL.

3.3 - Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente

A determinação do Cr(VI) foi efetuada empregando-se o método colorimétrico 7196A da USEPA (1992), o qual baseia-se no uso da difenilcarbazida como agente complexante e da leitura da absorbância em 540 nm.

Para cada determinação no estudo em batelada foram transferidos 45,0 mL da amostra para um balão volumétrico de 50,0 mL onde adicionou-se 1,0 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida (0,5% m/v) e H₂SO₄ (40% v/v) até que se obtivesse um pH de 2,0 ± 0,5. O volume do balão era completado com água deionizada até 50,0 mL e deixado em repouso durante 10 minutos para que a coloração da solução estabilizasse.

Para cada determinação no estudo dinâmico redutivo foram transferidos 4,5 mL da amostra de água para um balão volumétrico de 5,0 mL onde adicionou-se 0,5 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida (0,5% m/v) e H₂SO₄ (40% v/v) até que se obtivesse um pH de 2,0 ± 0,5. O volume do balão era completado com água deionizada até 5,0 mL e deixado em repouso durante 10 minutos para que a coloração da solução estabilizasse.

A água deionizada foi utilizada como padrão de referência (branco) para a definição da linha de base espectrofotométrica. Em seguida, transferia-se uma porção da solução colorida para uma cubeta (b=1,0 cm) e era feita a medida da absorbância em 540 nm. A concentração do Cr(VI) era obtida mediante interpolação gráfica da curva analítica previamente preparada.

3.4 – Estudo em batelada

3.4.1 - Construção da curva analítica

Para considerar as possíveis perdas de cromo durante a digestão ou outra operação unitária realizada com as amostras, os padrões de Cr(VI) foram tratados de forma idêntica às amostras. Volumes adequados da solução padrão foram pipetados em balões volumétricos de 50,0 mL para que se obtivesse concentrações na faixa de 0,04 a 1,00 mg L⁻¹. A leitura da absorbância era feita em 540 nm.

3.4.2 - Caracterização das amostras de solo

3.4.2.1- Digestão do solo para determinação de Cr(VI)_{lábil}

A determinação do Cr(VI)_{lábil} foi efetuada empregando-se o procedimento proposto por James et al. (1995), em que a parcela de Cr(VI) denominada lábil é aquela extraída com água destilada, ou seja, é a parcela encontrada fracamente ligada ao solo.

Neste procedimento utilizou-se $2,5 \pm 0,2$ g de solo seco homogeneizado para efetuar a digestão. A este solo foi adicionado 50,0 mL de água destilada (pH 5,7). A suspensão obtida era mantida em repouso por 1 hora e posteriormente agitada rapidamente com as mãos em intervalos de 15 minutos completando um período de 1 hora. Em seguida, esta solução era centrifugada e após a realização das diluições apropriadas para cada amostra a concentração de Cr(VI), expressa em mg kg^{-1} , era determinada pelo método colorimétrico citado anteriormente.

3.4.2.2 - Digestão do solo para determinação de Cr(VI)_{trocável}

A determinação do Cr(VI)_{trocável} foi efetuada empregando-se o procedimento proposto por James et al. (1995), em que a parcela de Cr(VI) denominada trocável é aquela extraída com tampão fosfato.

Preparou-se uma solução tampão $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4/0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7), para isso, dissolveu-se 87,09 g de K_2HPO_4 e 68,04 g de KH_2PO_4 em 700 mL de água deionizada em um béquer. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume.

Neste procedimento utilizou-se $2,5 \pm 0,2$ g de solo seco homogeneizado para efetuar a digestão. A este solo foi adicionado 50,0 mL de solução tampão (pH 7,0). A suspensão obtida era mantida em repouso por 1 hora e posteriormente agitada rapidamente com as mãos em intervalos de 15 minutos completando um período de 1 hora. Em seguida, esta solução era centrifugada e após a realização das diluições apropriadas para cada amostra a concentração de Cr(VI), expressa em mg.kg^{-1} , era determinada pelo método colorimétrico citado anteriormente.

O extrator tampão fosfato extrai a parcela lábil + trocável, assim calculou-se a fração de Cr(VI) trocável utilizando-se a equação 5:

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{trocável}} = [\text{Cr(VI)}]_{\text{extraído com tampão}} - [\text{Cr(VI)}]_{\text{lábil}} \quad (5)$$

3.4.2.3 - Digestão do solo para determinação de Cr(VI)_{total}

A extração do conteúdo total do Cr(VI) das amostras de solo foi realizada segundo o método 3060A da USEPA (1996).

Para o preparo da solução digestora, dissolveu-se $20,0 \pm 0,05$ g NaOH e $30,0 \pm 0,05$ g Na_2CO_3 em água deionizada. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume. Esta solução foi estocada em um frasco de polietileno hermeticamente fechado, a uma temperatura de 20-25 °C. O pH da solução digestora foi verificado antes do uso, este deve estar em um valor acima de 11,5.

Secou-se o solo em estufa a 40 °C. Ajustou-se a temperatura da chapa aquecedora utilizada para digestão alcalina pela preparação e monitoramento da temperatura do branco (um erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL da solução digestora). Manteve-se a temperatura da solução digestora a 90-95 °C. Pesou-se 2,5 g do solo seco num erlenmeyer limpo de 250,0 mL Adicionou-se 50,0 mL da solução digestora em cada amostra empregando-se uma bureta graduada. A esta mistura foi adicionado 0,5 mL de tampão fosfato $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras foram aquecidas a 90-95 °C por 60 minutos. Após este período esperou-se até que as amostras alcançassem o equilíbrio térmico com o ambiente. Posteriormente as amostras foram centrifugadas. Efetuou-se as diluições apropriadas para cada amostra digerida. A concentração de Cr(VI)_{total} foi determinada pelo método colorimétrico.

A solução digestora extrai a fração de Cr(VI)_{total} que é composta pelas seguintes frações, de acordo com a equação 6:

$$\text{Cr(VI)}_{\text{total}} = \text{Cr(VI)}_{\text{lábil}} + \text{Cr(VI)}_{\text{trocável}} + \text{Cr(VI)}_{\text{insolúvel}} \quad (6)$$

A partir dessa equação foi obtida a fração do $\text{Cr(VI)}_{\text{insolúvel}}$ calculada pela equação 7:

$$\text{Cr(VI)}_{\text{insol.}} = \text{Cr(VI)}_{\text{total}} - \text{Cr(VI)}_{\text{lábil}} - \text{Cr(VI)}_{\text{troçável}} \quad (7)$$

3.4.3- Ensaio em batelada

Os ensaios em batelada têm como função testar a viabilidade do processo escolhido para a matriz ambiental em estudo. Estes ensaios combinam todas as variáveis pertinentes, de modo otimizado, promovendo assim condições ideais para que se avalie apenas o processo químico responsável pela redução do Cr(VI) . As demais variáveis, tais como possíveis limitações ao fenômeno de transferência de massa, são todas otimizadas para que não mascarassem o efeito do agente químico a ser tratado.

Preparou-se uma solução de Cr(VI) $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ para simular uma água subterrânea junto ao solo. Para isso, pesou-se $0,1414 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e diluiu-se em um balão volumétrico de $1000,0 \text{ mL}$.

Os ensaios em batelada foram conduzidos para a avaliação da redução do Cr(VI) . Para estes ensaios foram empregados $3,0 \text{ g}$ da amostra de solo seco em um erlenmeyer de $250,0 \text{ mL}$, onde se adicionou $10,0 \text{ mL}$ de solução de Cr(VI) a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. Preparou-se soluções de $40,0 \text{ mL}$ dos redutores (ácido ascórbico e ácido cítrico) em diferentes razões molares. Transferiu-se essa solução para o erlenmeyer, totalizando assim um volume de $50,0 \text{ mL}$. As suspensões obtidas foram agitadas (150 rpm e 2 horas), centrifugadas (3000 rpm e 10 minutos). O sobrenadante foi caracterizado com base nos seguintes parâmetros: pH, potencial redox e $[\text{Cr(VI)}]$.

Este procedimento pode ser representado na Figura 4:

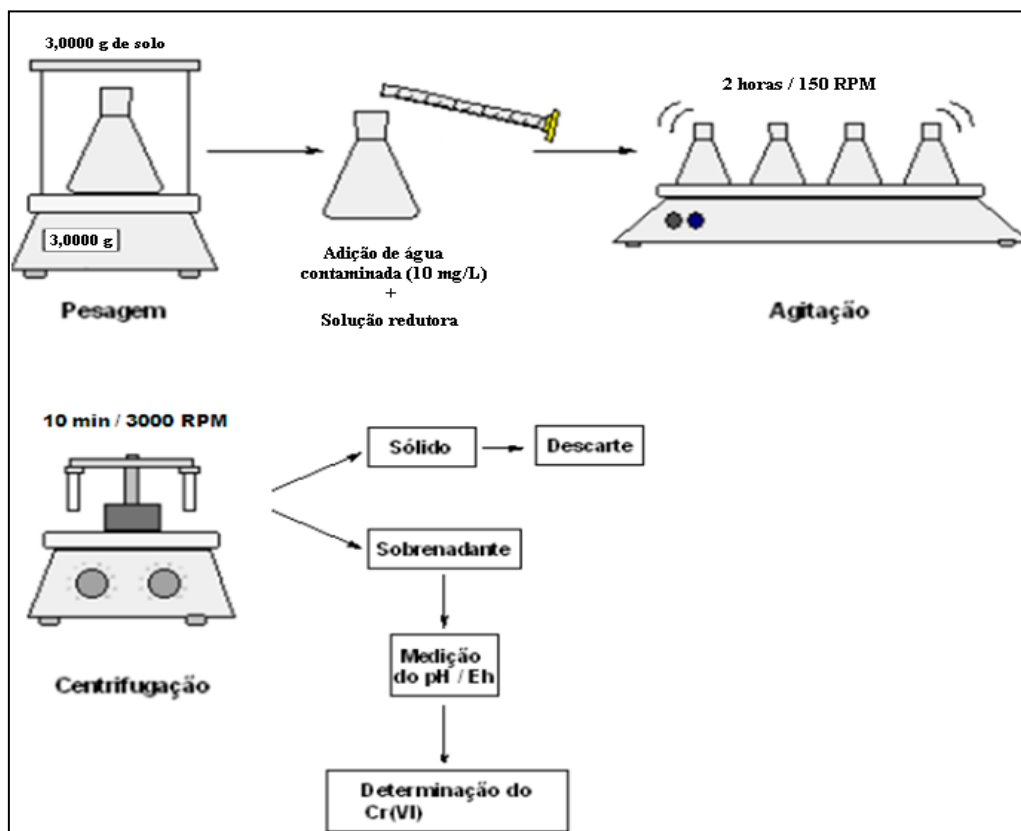


Figura 4: Esquema do procedimento utilizado nos ensaios em batelada utilizando-se solo contaminado (FRANCO, 2008).

3.4.4 - Estudo cinético

O estudo cinético tem a função de avaliar a velocidade de redução do Cr(VI). Para isso foram preparados 10 experimentos idênticos e em tempos pré-determinados os mesmos eram interrompidos, filtrados e feita a determinação do Cr(VI) no filtrado.

3.4.5 - Estudo do pH

O estudo do pH tem a função de avaliar se o pH do meio interfere no processo de redução do Cr(VI). Para isso foram preparados cinco experimentos em diferentes valores de pH, variando de 2-10. Os mesmos ficaram sob agitação por 2 horas, em seguida centrifugados e feita a determinação do Cr(VI) no sobrenadante.

3.5 – Estudo redutivo dinâmico do Cr(VI) empregando-se coluna recheada

3.5.1 - Construção da curva analítica

Neste estudo, as amostras obtidas possuíam volumes reduzidos. Por isso a necessidade de se construir outra curva analítica. Volumes adequados da solução padrão de Cr(VI) foram pipetados em balões volumétricos de 5,0 mL para que se obtivesse concentrações na faixa de 0,04 a 1,00 mg L⁻¹. Estas soluções foram tratadas de forma idêntica às amostras. A leitura da absorbância foi feita em 540 nm.

3.5.2 - Ensaios dinâmicos

Os ensaios redutivos dinâmicos do Cr(VI) empregando-se coluna recheada têm como principal função avaliar possíveis limitações que não foram consideradas na etapa em batelada. Assim, tem-se a necessidade de avaliar o comportamento do agente redutor selecionado sob condições de fluxo constante, com o intuito de observar a cinética de reação com as espécies de Cr(VI).

A Figura 5 mostra o esquema do conjunto experimental utilizado nos estudos de redução do cromo hexavalente em condição dinâmica empregando-se reatores do tipo coluna preenchido com solo contaminado.

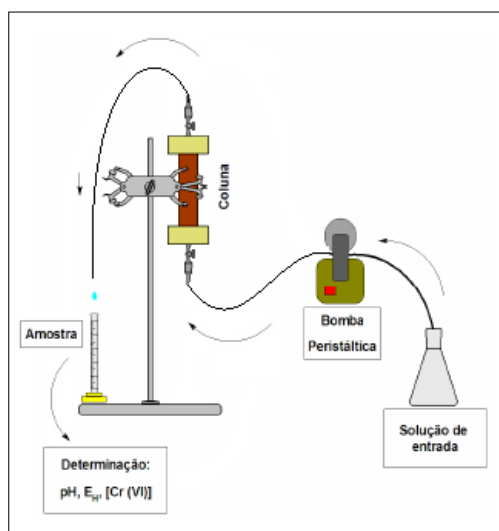


Figura 5: Esquema representativo do conjunto experimental utilizado nos ensaios realizados empregando-se reatores do tipo colunas recheadas com solo contaminado com Cr(VI) (FRANCO, 2008).

A Figura 6 mostra uma foto da coluna recheada com solo contaminado. O reator em coluna (comprimento: 2,2 cm, diâmetro interno: 3,5 cm) foi disposto verticalmente e foi cuidadosamente preenchido com o solo seco previamente homogeneizado.



Figura 6: Coluna de 2,2 cm de comprimento e diâmetro de 3,5 cm preenchido com o solo contaminado utilizada nos ensaios de redução (FRANCO, 2008).

Posteriormente, a coluna foi disposta horizontalmente e o solo foi saturado lentamente com uma solução de Cr(VI) a 1000 ppm bombeada a uma velocidade de fluxo volumétrico (G) de $0,10 \text{ mL min}^{-1}$ para simular as condições encontradas em campo.

Definindo-se o conteúdo volumétrico de água que preencheu a microestrutura porosa da matriz recheada como sendo o volume de poro (VP) da coluna, ou seja, o volume de solução que ocupa os volumes vazios do solo preenchendo a coluna de tratamento. O conteúdo volumétrico da coluna, calculado por diferença de peso, foi de 28,3 mL. Esse conteúdo volumétrico refere-se ao volume de solução que preenche o solo contido nessa coluna (SEAMAN et al. 1999; GEELHOED et al. 2003).

Todos os experimentos foram normalizados empregando-se o número de volume de poro (NVP), de acordo com a equação 8:

$$\text{NVP} = \frac{\text{volume (mL) de solução necessário para o tratamento do solo}}{\text{VP (28,3 mL)}} \quad (8)$$

Após a saturação com solução de Cr(VI), a coluna recheada com solo foi disposta verticalmente e tratada em fluxo ascendente empregando-se a solução redutora de ácido

ascórbico nas proporções 1[Cr(VI)]:4[AA] e 1[Cr(VI)]:8[AA]. Devido à instabilidade, a solução redutora foi preparada imediatamente antes de sua utilização.

A solução redutora foi bombeada utilizando-se uma bomba peristáltica da marca GILSON modelo minipuls 3.

Alíquotas foram coletadas na saída da coluna em função do tempo de tratamento e efetuou-se as leituras do pH, do potencial redox (E_h) e da concentração de Cr(VI).

3.5.3 – Caracterização do solo após o tratamento redutivo em coluna

Foram realizadas três extrações nas amostras de solo após seu tratamento redutivo: Cr(VI)_{lábil} foi extraído com água destilada, Cr(VI)_{trocável} com tampão fosfato e Cr(VI)_{residual} com solução digestora de NaOH e Na₂CO₃ a quente (mesmo procedimento do tópico 3.4.2). O Cr(VI)_{insolúvel} foi obtido por diferença de acordo com a equação 9.

$$\text{Cr(VI)}_{\text{insolúvel}} = \text{Cr(VI)}_{\text{residual}} - \text{Cr(VI)}_{\text{lábil}} - \text{Cr(VI)}_{\text{trocável}} \quad (9)$$

A expressão Cr(VI)_{residual} é referente ao cromo residual que permaneceu no solo após seu tratamento redutivo.

Efetuando-se o balanço de massa para o Cr(VI) para o tratamento do solo, tem-se que a fração de Cr(VI)_{reduzido} pode ser calculada empregando-se a equação 10:

$$\text{Cr(VI)}_{\text{reduzido}} = \text{Cr(VI)}_{\text{total}} - \text{Cr(VI)}_{\text{residual}} \quad (10)$$

Onde Cr(VI)_{total} é a massa de cromo contido no solo dentro da coluna, ou seja, a massa de cromo presente no solo anterior ao tratamento redutivo, e o Cr(VI)_{residual} é a massa de cromo que ficou no solo após o tratamento com a solução redutora. O procedimento para a extração da parcela de Cr(VI)_{total} e Cr(VI)_{residual} é o mesmo, a diferença é que o Cr(VI)_{residual} é extraído do solo após o tratamento redutivo, ou seja, a parcela do Cr(VI) que permaneceu no solo tratado.

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente

A difenilcarbazida é um agente complexante que reage com o cromo hexavalente em meio ácido e forma um complexo de cor violeta. Sua concentração é proporcional à do cromo na amostra, e para determinar esta concentração foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS da Analytikjena, modelo Specord 210.

Quando o dicromato entra em contato com a 1,5-difenilcarbazida (DFC) ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) em meio ácido, o Cr(VI) é reduzido e complexado.

Neste processo, há a formação de um quelato, e este é constituído em Cr(III) e 1,5-difenilcarbazona (DFZ) ($C_6H_5NHNHCON=NC_6H_5$). Esta reação está descrita na equação 11:



Na Figura 7 estão dispostas as estruturas da difenilcarbazida e difenilcarbazona.

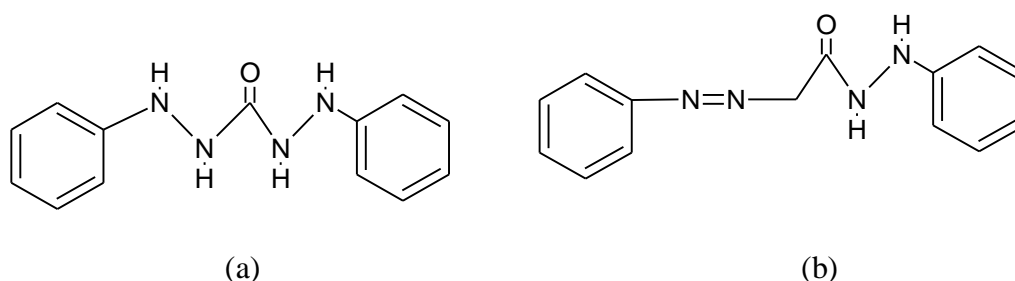


Figura 7: Estruturas químicas da (a) 1,5-difenilcarbazida (DFC) e da (b) 1,5-difenilcarbazona (DFZ).

4.2 - Curva analítica

A fim de determinar a quantidade de cromo presente no solo, fez-se necessário a construção de uma curva analítica. Esta permitiu encontrar a concentração de Cr(VI) presente a partir da absorbância medida. Método conhecido como interpolação gráfica.

A curva apresenta concentrações na faixa de 0,04 a 1,00 mg L⁻¹. O coeficiente de correlação entre os valores de absorbância e concentrações de Cr(VI) obtido foi satisfatório, no valor de 0,99968. A curva analítica é mostrada na Figura 8.

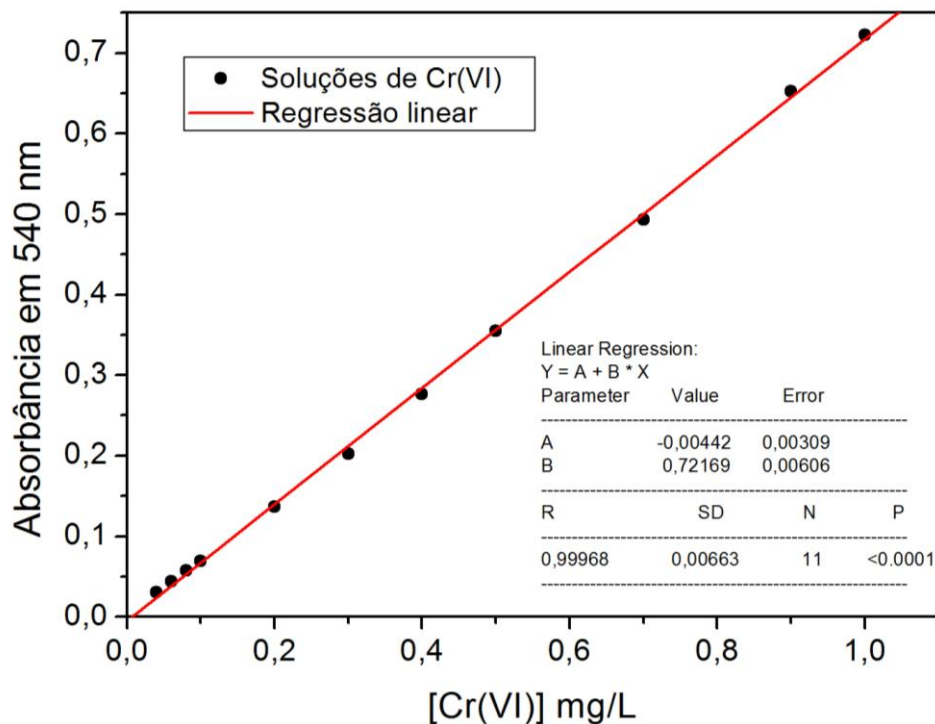


Figura 8: Curva analítica para o Cr(VI) em 540 nm.

A curva analítica apresentou uma sensibilidade de 0,72169 mol L⁻¹ e os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados usando 3 x DP/b e 10 x DP/b, respectivamente, onde DP representa o desvio padrão para três espectros do branco e b o coeficiente angular da curva analítica. O desvio padrão para três medidas do branco foi de 1,53x10⁻⁴, permitindo assim a obtenção de um LOD e LOQ de 6,36x10⁻⁴ e 2,12x10⁻³ mol L⁻¹, respectivamente.

4.3 - Caracterização das amostras de solo

A especiação do metal no sítio contaminado é de grande interesse devido ser um metal que apresenta propriedades químicas diferenciadas dependendo de seu número de oxidação (PALMER & WITTBRODT, 1991). Conforme mencionado previamente, a espécie Cr(VI) é um forte agente oxidante e exibe propriedades tóxicas e mutagênicas

em sistemas biológicos (RAI et al. 1989; PALMER & WITTBRODT 1991; KIMBROUGH et al. 1999). Já o Cr(III) possui a característica de ser pouco solúvel, e, portanto apresenta uma menor mobilidade no meio ambiente e conseqüentemente apresenta menor toxicidade do que o Cr(VI).

A fração de Cr(VI)_{lábil}, que foi extraída com água destilada, obteve uma concentração de 11,614 mg kg⁻¹. O que significa que 3,65% do Cr(VI) ficou mais fracamente ligada ao solo.

Já a fração de Cr(VI)_{trocável}, que foi extraída com tampão fosfato, obteve uma concentração de 13,946 mg kg⁻¹. Como o extrator tampão fosfato extrai a parcela lábil e trocável, assim a fração de Cr(VI)_{trocável} é calculada utilizando-se a equação 4 obtendo-se o valor de 2,332 mg kg⁻¹. Este valor significa que 4,38% do Cr(VI) está na parcela mais fortemente adsorvida do que o cromo lábil nas partículas de solo.

A fração de Cr(VI)_{total}, que foi extraída com solução digestora, composta por NaOH/CaCO₃ de pH > 12, obteve uma concentração de 318,2 mg kg⁻¹. Como a solução digestora extraiu-se a fração de Cr(VI)_{total}, utilizou-se a equação 05 e obteve-se o valor de 292,64 mg kg⁻¹ para Cr(VI)_{insolúvel}. Este valor significa que 91,97% do Cr(VI) está na parcela não trocável ou insolúvel que representa o Cr(VI) precipitado e quimiosorvido.

A Figura 9 mostra resumidamente os resultados obtidos na caracterização do solo.

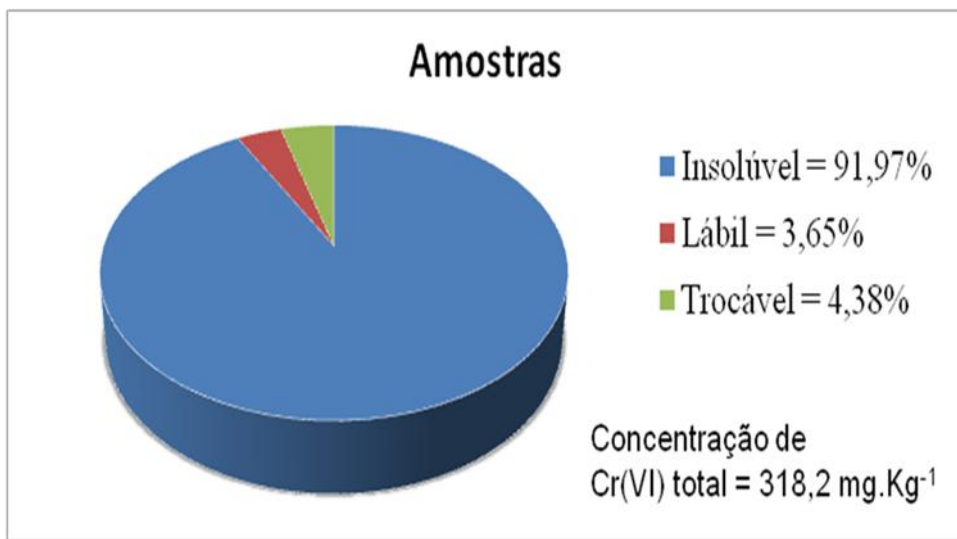


Figura 9: Resultados obtidos na caracterização do solo contaminado com Cr(VI).

4.4 - Ensaios em batelada

Estudos em batelada foram conduzidos com amostras de solo contaminadas (318 mg kg^{-1}) e água contaminada (10 mg L^{-1}) com Cr(VI). Nestes ensaios foram avaliados os agentes redutores orgânicos: ácido ascórbico e ácido cítrico. Foram testadas diferentes razões molares entre Cr(VI) e os agentes redutores nos intervalos de 1:0 a 1:50. A quantidade dos redutores utilizados em cada proporção molar estão especificados na Tabela 2:

Tabela 2: Quantidade dos redutores AA e AC utilizados em cada proporção molar.

Proporção [Cr(VI)]:[reductor]	Redutor AA (mg L^{-1})	Redutor AC (mg L^{-1})
1:0	0	0
1:1,5	185,5	202,25
1:2,0	247,25	269,75
1:4,0	495,0	540,0
1:6,0	742,5	810,0
1:10,0	1237,5	1350,0
1:15,0	1857,5	2025,0
1:20,0	2475,0	2700,0
1:25,0	3091,25	3372,5
1:50,0	6183,5	6742,5

Durante os ensaios foram monitorados os parâmetros pH, potencial redox (E_h) e [Cr(VI)] após 2 horas de reação.

O pH foi determinado utilizando-se da Digimed.

O potencial redox (E_h) foi determinado utilizando-se um medidor multi-parâmetro da Analyser modelo 6A05-JB.

A Figura 10 mostra a influência da concentração de ácido ascórbico (A) e do ácido cítrico (B) na redução do Cr(VI).

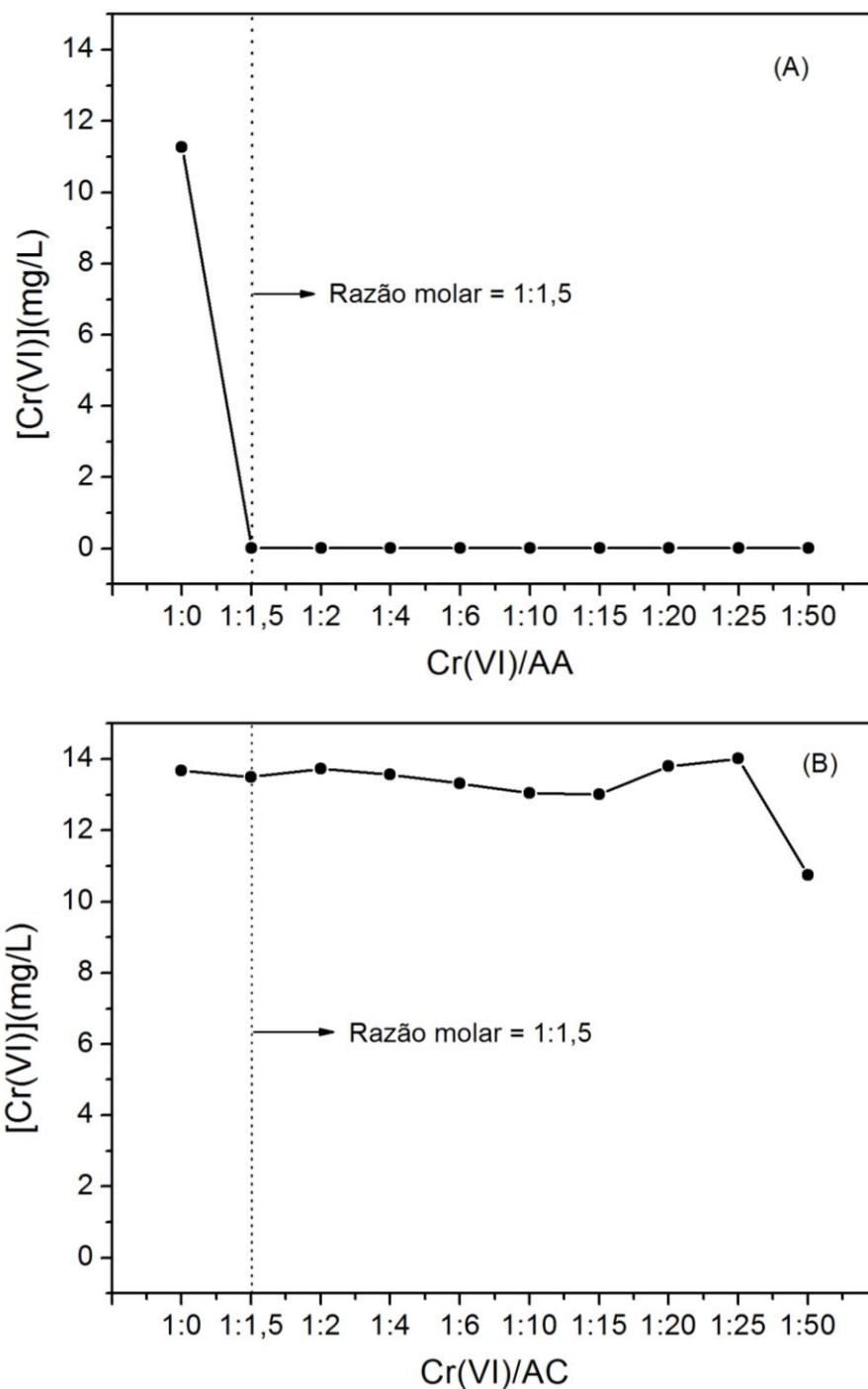
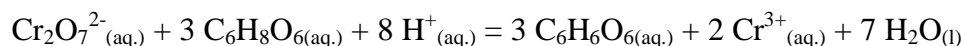


Figura 10: Valores de [Cr(VI)] encontrados para as diferentes razões molares dos redutores (A) Ácido ascórbico e (B) Ácido cítrico. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados mostram que a partir do momento que se aumenta a concentração do redutor, a concentração do Cr(VI) sofre uma queda brusca. Este resultado é muito satisfatório, sendo que o Cr(VI) foi quase que totalmente reduzido utilizando o ácido

ascórbico, ou seja, observou-se uma redução de aproximadamente 100%. A concentração que era de 11,25 mg L⁻¹ foi em média reduzida para 0,01 mg L⁻¹.

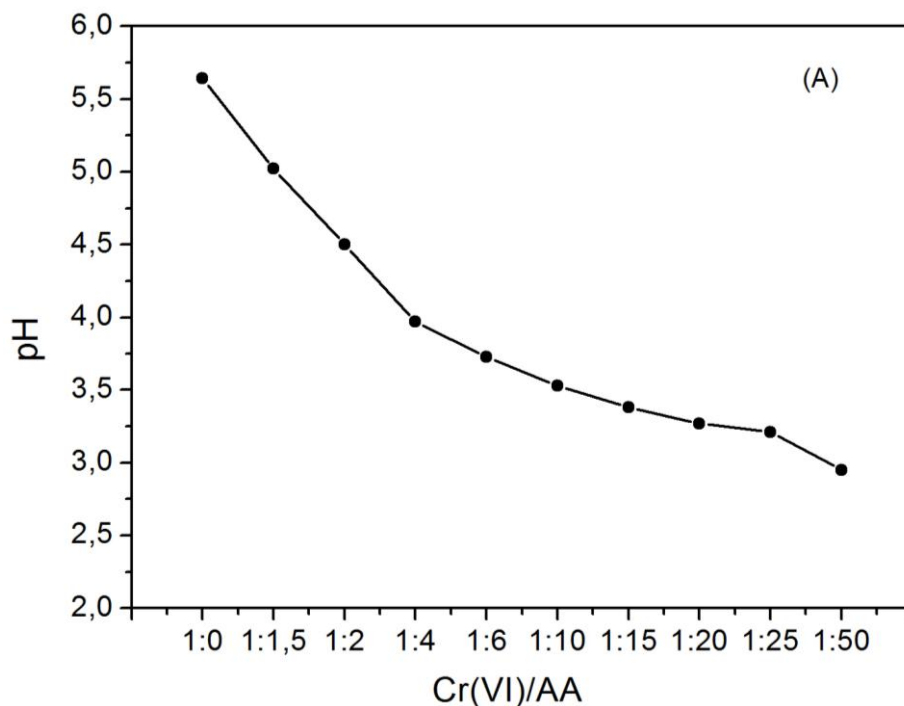
Existem poucos estudos na literatura sobre a redução do Cr(VI) com este redutor (XU et al. 2004; SU & LUDWIG 2005). O AA é um importante redutor presente no metabolismo dos seres humanos e animais e, além disso, apresenta a característica importante da biodegradabilidade em ambientes naturais. O processo redutivo global empregando-se o AA pode ser representado pela equação 3 (XU et al. 2004):



Esta reação consome íons H⁺ e dessa forma é provável que esta seja preferencialmente favorecida em ambientes ácidos.

Os resultados presentes na Figura 8(B) mostram que a partir do momento que se aumenta a concentração do redutor ácido cítrico, a concentração do Cr(VI) não sofreu variação. Este resultado comprova que o AC não é um redutor efetivo para o Cr(VI).

A Figura 11 mostra a variação de pH em função da concentração de AA e AC utilizado nos experimentos de redução.



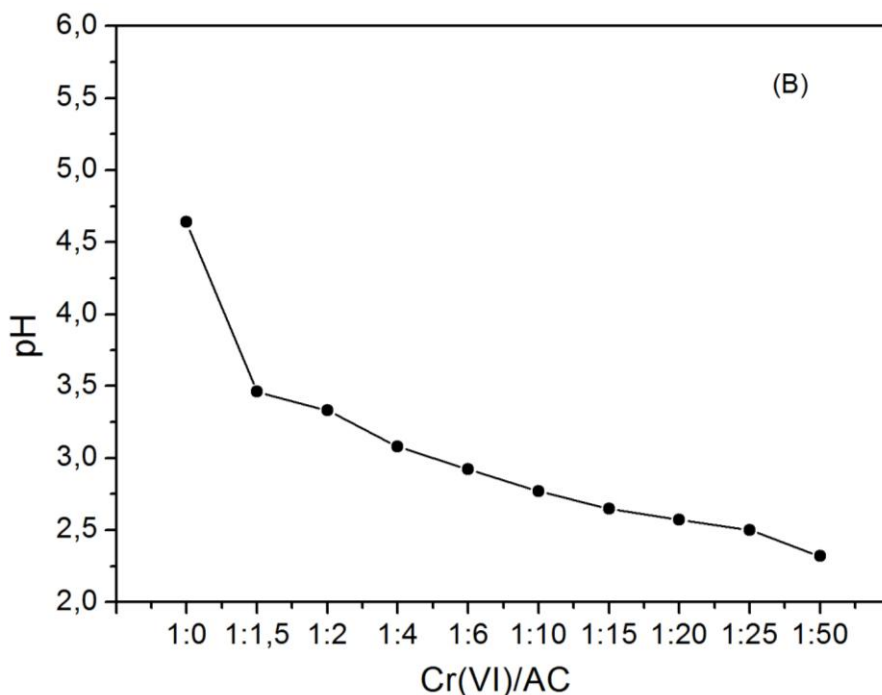


Figura 11: Valores de pH encontrados para as diferentes razões molares do redutor (A) Ácido ascórbico e (B) Ácido cítrico. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados para o ácido ascórbico mostram que a partir do momento que aumentou-se a concentração do redutor, o pH não sofreu uma variação muito brusca, ficando entre uma faixa de 3 a 5,5. Isto é um ponto positivo na remediação, visto que não ocorre variação brusca do pH durante o tratamento. No entanto, como esperado, quanto maior a concentração de AA menor o valor de pH do meio, visto que o redutor é um ácido orgânico. Já para o ácido cítrico, os resultados mostram que a partir do momento que se aumenta a concentração do redutor, ocorre uma variação maior do pH do meio, sendo que este variou entre 4,5-2,5. No caso deste redutor, seria necessário um ajuste do pH no final do tratamento, já que o pH para águas subterrâneas varia entre 6-8. Isto seria outro ponto negativo, já que seria necessária mais uma etapa durante a remediação de um sítio contaminado.

A Figura 12 mostra o valor do potencial redox (E_h) em função da concentração de AA e AC.

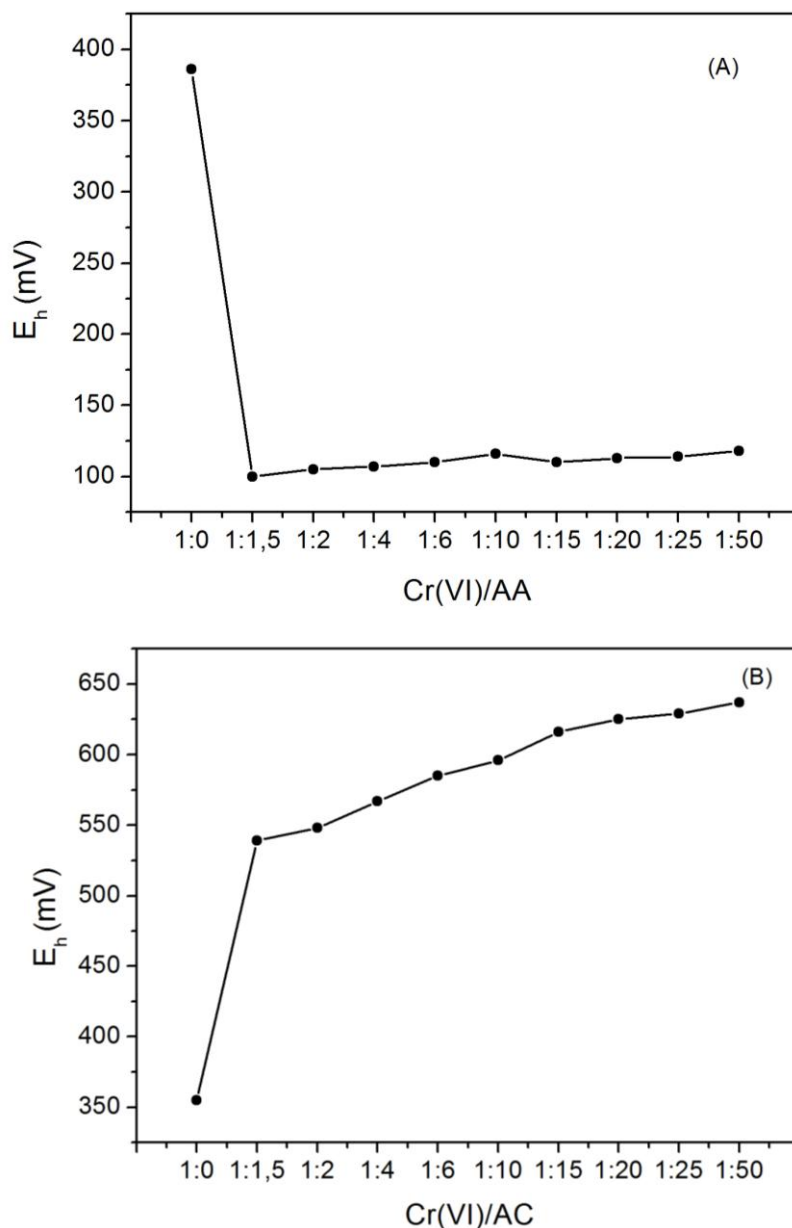


Figura 12: Valores de E_h encontrados para as diferentes razões molares do redutor (A) Ácido ascórbico e (B) Ácido cítrico. $[Cr(VI)]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados mostram que a partir do momento que se aumenta a concentração do redutor, o potencial de redução também não variou muito, obtendo valores entre 100-125 mV. Este resultado foi satisfatório, uma vez que o meio passou de oxidante a redutor, sofrendo uma queda de aproximadamente 400 a 125 mV. Quanto menor é valor do potencial redox significa que o meio está mais redutor, ou seja, condição ideal para que ocorra.

Para o AC, os resultados mostram que a partir do momento que se aumenta a concentração do redutor, o potencial de redução também aumentou. Este resultado não foi satisfatório, mostrando novamente que o AC não é um bom redutor, uma vez que o meio passou a ficar cada vez mais oxidante, sofrendo um aumento de aproximadamente 350 a 650 mV. Isto também explica porque não houve redução do Cr(VI) pelo AC, uma vez que o potencial tornou-se mais oxidante.

4.5- Estudo cinético

Devido os resultados obtidos com os ensaios em batelada, o estudo cinético foi feito apenas com o ácido ascórbico. Para este estudo, foi utilizado a razão molar de $[\text{Cr(VI)}]:[\text{redutor}] = 1:4$.

A Figura 13, mostra a redução do Cr(VI) em função do tempo. Por meio dele, verifica-se que a redução ocorre de maneira quase que imediata. Com apenas 5 minutos de reação, a concentração de Cr(VI) havia reduzido em 99,9%. Comprovando que o agente redutor ácido ascórbico reduz eficientemente a concentração de Cr(VI), e isto ocorre em um intervalo de tempo muito curto.

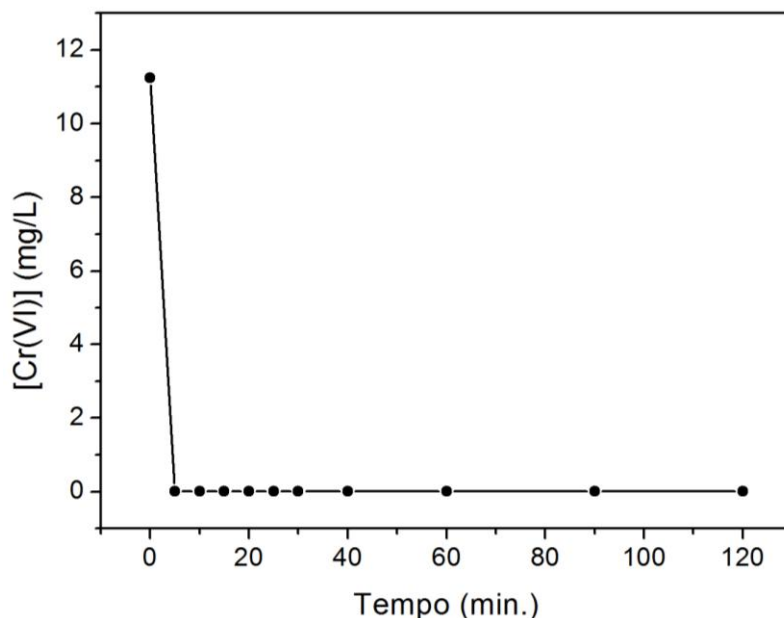


Figura 13: Efeito do tempo da reação na redução do Cr(VI) no solo pelo AA. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AA}] = 495,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.6 - Estudo do pH

Assim como o estudo cinético, o estudo do pH foi feito apenas com o ácido ascórbico. Para este estudo, foi utilizado a razão molar de $[\text{Cr(VI)}]:[\text{reductor}] = 1:4$.

A Figura 14, mostra a concentração de Cr(VI) em função de diferentes valores de pH. Com base nela, percebemos que o pH não tem muita influência no processo de redução do Cr(VI) utilizando o ácido ascórbico.

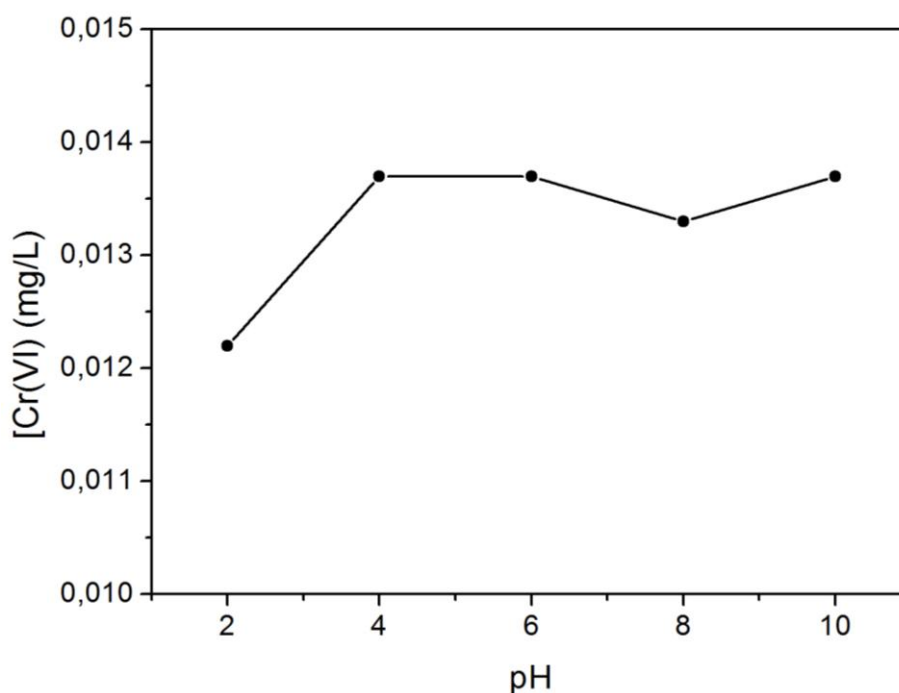


Figura 14: Efeito do pH na redução de Cr(VI) no solo pelo AA. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 11,25 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AA}] = 495,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.7 - Curva analítica para o estudo hidrodinâmico

A fim de determinar a quantidade de cromo presente no solo, fez-se necessário a construção de uma curva analítica. Esta permitiu encontrar a concentração de Cr(VI) presente a partir da absorbância medida. Método conhecido como interpolação gráfica.

A curva apresenta concentrações na faixa de $0,04$ a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. O coeficiente de correlação entre os valores de absorbância e concentrações de Cr(VI) obtido foi satisfatório, no valor de $0,99951$. A curva analítica é mostrada na Figura 15.

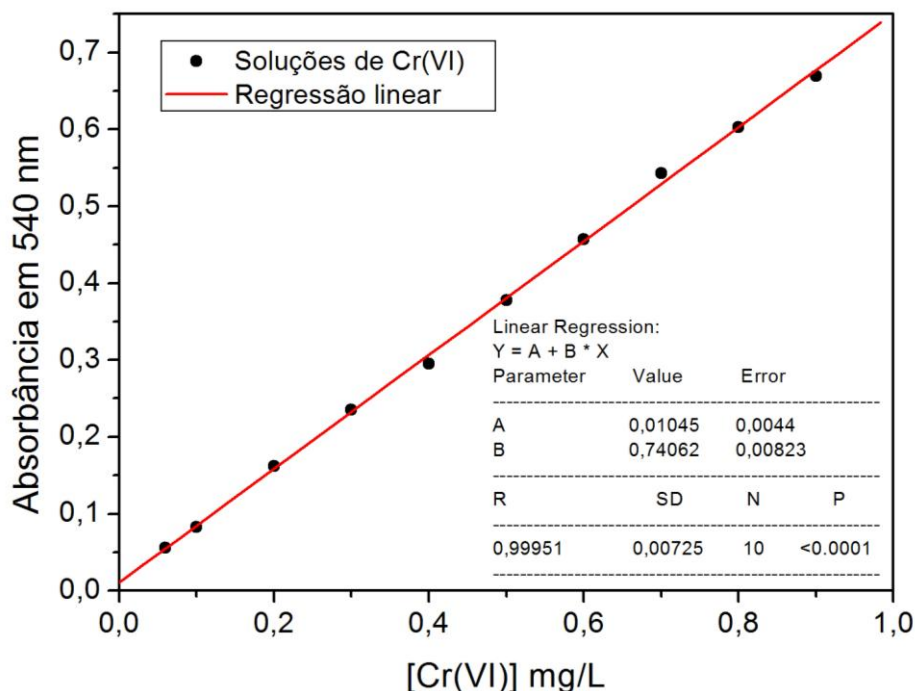


Figura 15: Curva analítica para o Cr(VI) em 540 nm.

A curva analítica apresentou uma sensibilidade de $0,74062 \text{ mol L}^{-1}$ e os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados usando $3 \times \text{DP}/b$ e $10 \times \text{DP}/b$, respectivamente, onde DP representa o desvio padrão para três espectros do branco e b o coeficiente angular da curva analítica. O desvio padrão para três medidas do branco foi de $3,06 \times 10^{-4}$, permitindo assim a obtenção de um LOD e LOQ de $1,23 \times 10^{-3}$ e $4,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

4.8 - Ensaios redutivos do Cr(VI) realizados em condições dinâmicas

A Figura 16 mostra alíquotas coletadas durante o experimento, onde utilizou-se diferentes razões molares. Percebe-se que houve uma diminuição na intensidade da coloração amarela, típica do metal cromo, à medida que as alíquotas foram coletadas. A concentração do cromo está diretamente ligada à intensidade da coloração, como evidencia as Figuras 17 e 18.



Figura 16: Alíquotas coletadas durante o experimento para as razões molares 1[Cr(VI)]:4[AA] em (A) e 1[Cr(VI)]:8[AA] em (B).

As Figuras 17 e 18 mostram os resultados representativos dos ensaios efetuados em coluna recheada com o solo contaminado, onde foram utilizadas soluções de Cr(VI) e a solução de ácido ascórbico nas razões molares 1[Cr(VI)]:4[AA] e 1[Cr(VI)]:8[AA] e bombeadas a $0,10 \text{ mL min}^{-1}$.

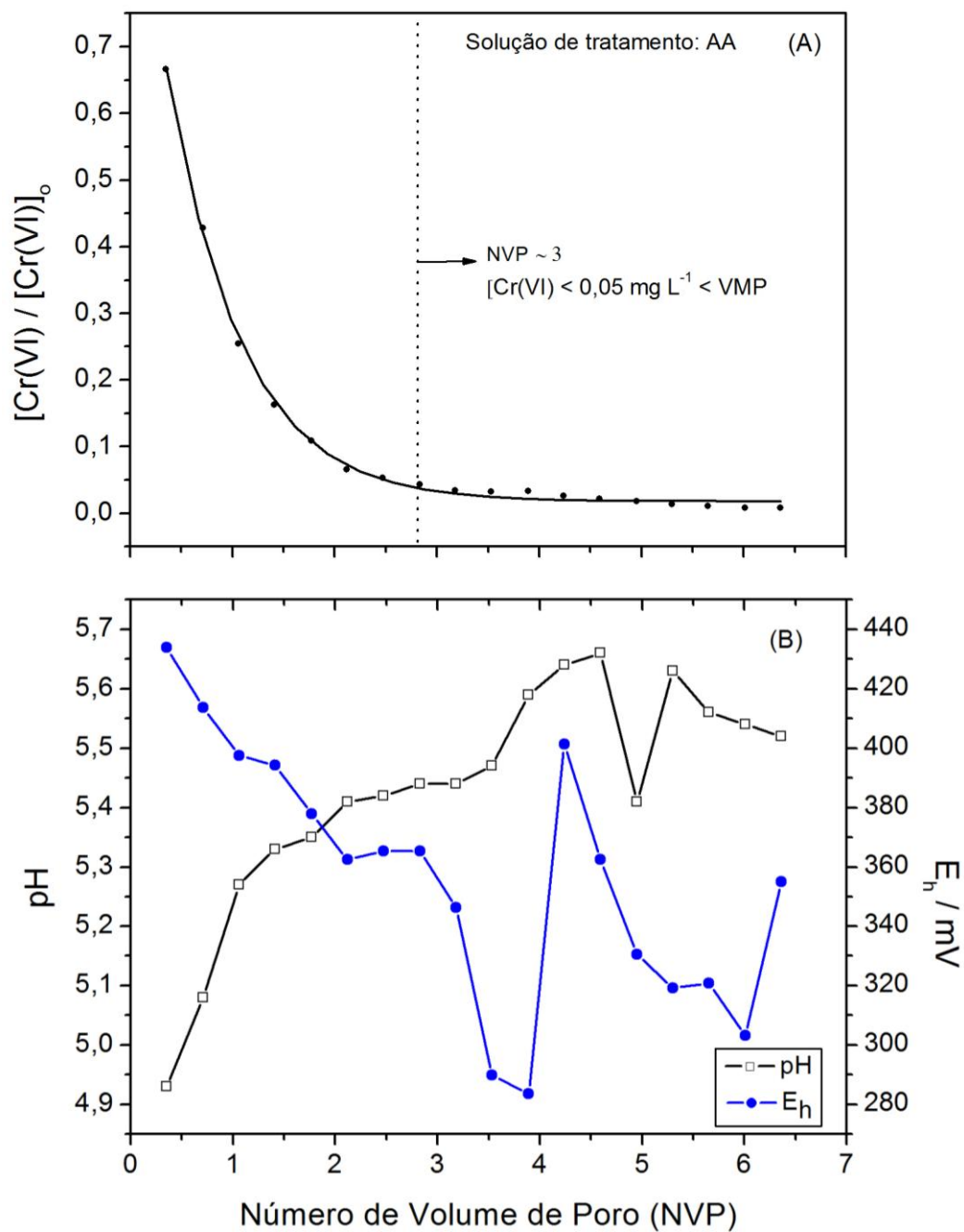


Figura 17: Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número volume de poro para o tratamento do solo com solução de AA. Razão molar $[\text{Cr(VI)}]:\text{AA} = 1:4$. $G = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

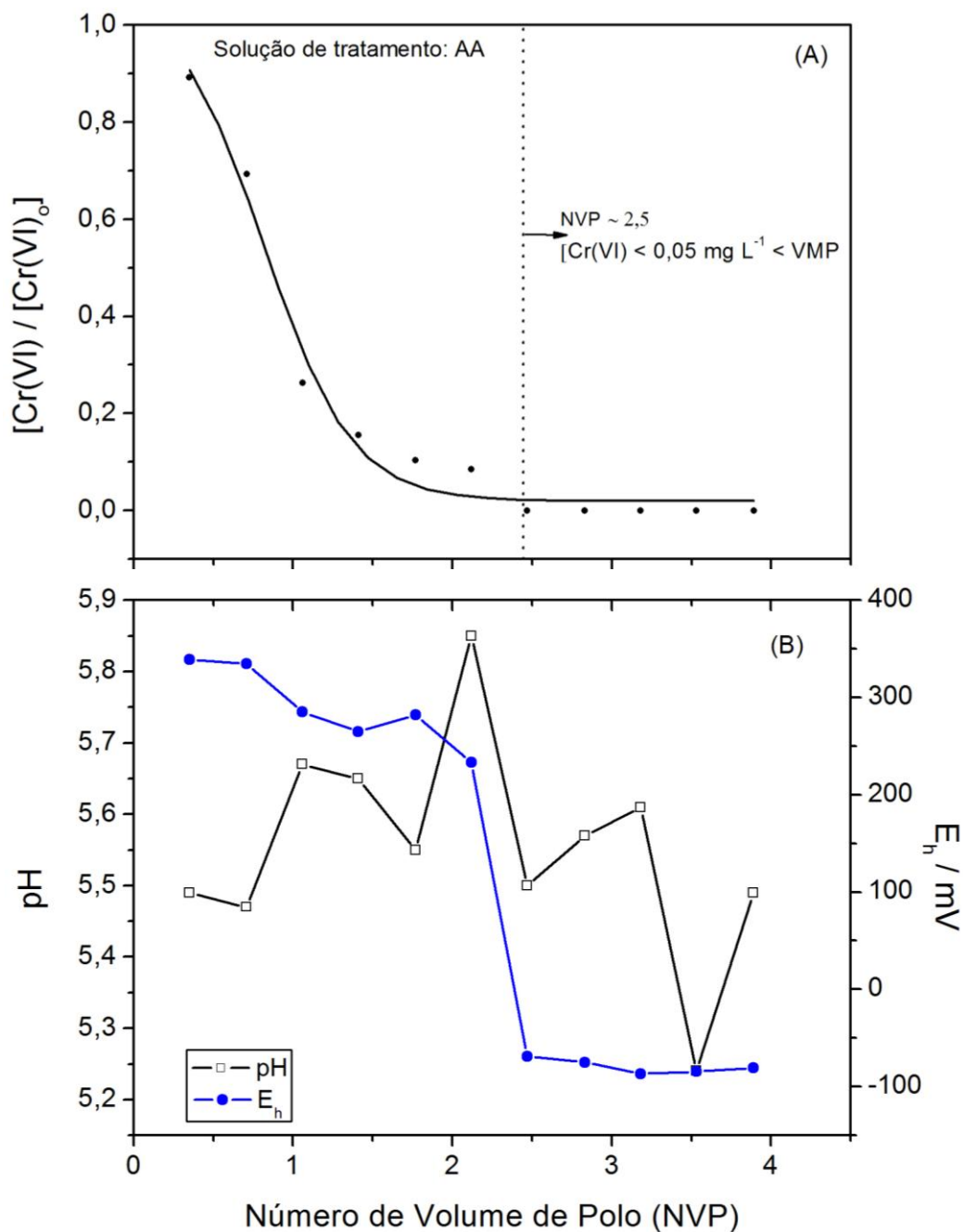


Figura 18: Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número volume de poro para o tratamento do solo com solução de AA. Razão molar $[\text{Cr(VI)}]:\text{AA}] = 1:8$. $G = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com as Figuras 17 (A) e 18 (A) para que a concentração do Cr(VI) presente em solução seja reduzida até alcançar o valor máximo permitido (VMP) de

0,05 mg L⁻¹, são necessários cerca de 3 e 2,5 volumes de poro referentes às razões molares de 1:4 e 1:8, respectivamente.

A redução da Figura 17 (B) indicou uma mudança pouco significativa do pH 4,9-5,7 e o potencial redox, E_h, obteve uma variação mais significativa, variou entre 434-284 mV. Este resultado foi satisfatório, uma vez que o meio passou de oxidante a redutor. Quanto menor é valor do potencial redox significa que o meio está mais redutor, ou seja, condição ideal para que ocorra a redução.

Já a redução da Figura 18 (B) não indicou uma mudança significativa dos valores de pH 5,83-5,24 e o potencial redox obteve uma variação muito significativa, variando de 339 a -80 mV. Este resultado foi muito satisfatório, uma vez que o meio passou de oxidante a redutor, assim como na razão molar de 1:4.

O NVP é um parâmetro útil para normalizar os experimentos feitos em coluna reativa para que estes possam ser comparados entre si e também para que possam ser comparados com outros trabalhos da literatura. No entanto, visto que somente o NVP não é suficiente para se avaliar a eficiência de um agente redutor em condições dinâmicas, pois está relacionado somente com a eluição do Cr(VI) na saída da coluna o qual é monitorado até que este esteja abaixo do VMP. Dessa forma é preciso monitorar as parcelas do Cr(VI) que são lixiviadas e reduzidas durante o tratamento, bem como a parcela residual de Cr(VI) que permanece no solo após o tratamento (FRANCO, 2008).

A Figura 19 mostra os percentuais correspondentes às frações do Cr(VI) reduzido e residual após o tratamento redutivo do solo contaminado com AA em diferentes razões molares. Lembrando que a parcela de Cr(VI)_{residual} refere-se à quantidade de cromo que permaneceu no solo após o tratamento redutivo. E o Cr(VI)_{reduzido} é calculado utilizando a equação 10.

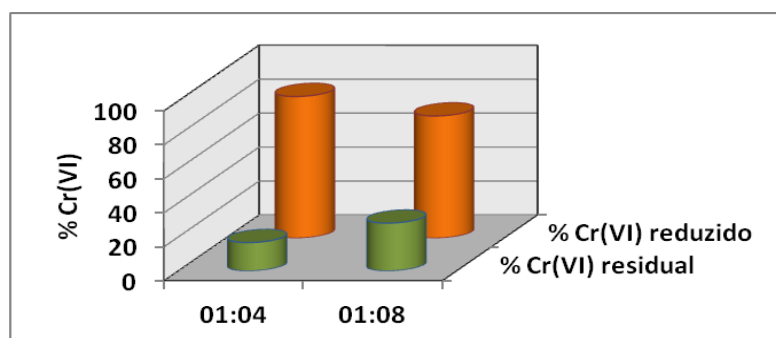


Figura 19: Percentuais correspondentes às frações do Cr(VI) reduzido e residual para o redutor AA necessários para se obter o VMP em diferentes razões molares. $G = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$. $\text{VMP} \leq 0,050 \text{ mg L}^{-1}$. $[\text{Cr(VI)}]_{\text{total}} = 13,76 \text{ mg kg}^{-1}$.

Em um processo de tratamento do solo contaminado com o Cr(VI) é desejável que esta espécie não seja mais detectada no solo após seu tratamento. No entanto observa-se que o redutor avaliado não foi capaz de eliminar totalmente o cromo hexavalente presente no solo. Mas deve-se ressaltar que este Cr(VI) pode estar presente na forma de $\text{Cr(VI)}_{\text{insolúvel}}$ e caso isso ocorra, dificilmente este será transportado pela água subterrânea. Diante desta constatação, foram feitas as extrações parciais (Cr(VI) lábil, trocável e insolúvel) do solo após seu tratamento redutivo. Vale a pena ressaltar que o $\text{Cr(VI)}_{\text{residual}}$ é a soma dessas frações que permaneceram no solo após o tratamento redutivo. A Tabela 3 mostra os valores das diferentes frações da espécie Cr(VI) em diferentes razões molares, onde estas foram comparadas com os valores encontrados anterior ao tratamento do solo.

Tabela 3: Valores de Cr(VI) lábil, trocável, insolúvel e residual para as diferentes condições experimentais estudadas para o redutor AA.

Solução de Tratamento	$\text{Cr(VI)}_{\text{láb.}}$ (mg kg^{-1})	$\text{Cr(VI)}_{\text{troc.}}$ (mg kg^{-1})	$\text{Cr(VI)}_{\text{insol.}}$ (mg kg^{-1})	$\text{Cr(VI)}_{\text{tot.}}$ (mg kg^{-1})	$\text{Cr(VI)}_{\text{resid.}}$ (mg kg^{-1})
Sem tratamento	49,69	$\approx 49,0$	14,6	13,76	-
AA (1:4)	0,771	$\leq 1,0$	2,44	-	2,17
AA (1:8)	2,376	$\leq 1,0$	4,11	-	4,04

Pode-se observar que após o tratamento de redução houve uma diminuição de todos os parâmetros avaliados em relação ao solo não tratado. Além disso, as frações de Cr(VI) lábeis e trocáveis foram extremamente baixas, indicando que o redutor AA foi eficiente na redução da fração menos adsorvida do solo, e que o cromo residual presente nestes solos está na forma de Cr(VI)_{insolúvel}, ou seja, não disponível para ser transportado pela água subterrânea.

5.0 - CONCLUSÃO

Visto que o Cr(III) possui toxicidade e mobilidade mínima quando comparado ao Cr(VI), a redução constitui uma alternativa viável e bastante promissora. Deste modo, a redução do Cr(VI) em Cr(III) é uma forma de minimizar consideravelmente o perigo associado com a contaminação do cromo.

O estudo feito possibilita uma possível remediação, onde a adição do agente redutor ácido ascórbico diminui a concentração do metal presente podendo o Cr(III) ser precipitado e mais facilmente removido da área contaminada a partir de sua precipitação.

A utilização do ácido ascórbico nos proporcionou uma redução do Cr(VI) de 99,9%. Dessa forma, estudos mais detalhados foram realizados utilizando-se o AA, e eles revelaram que a redução do Cr(VI) é efetiva em apenas 5 minutos de reação.

Os ensaios em condições dinâmicas tiveram a função de avaliar o comportamento do AA operado sob condições de fluxo constante. Verificou-se que as razões molares 1[Cr(VI)]:4[AA] e 1[Cr(VI)]:8[AA] podem ser utilizadas para a redução do Cr(VI) presente em solos contaminados. Estes ensaios revelaram uma variação pouco significativa do pH e uma variação mais acentuada do potencial redox (E_h) do meio reacional, portanto, estes parâmetros podem ser utilizados como indicadores do ponto final do processo redutivo ocorrido na matriz porosa do solo contaminado.

Os resultados foram bastante promissores, visto que foi verificada uma rápida e eficiente remoção das formas lábil e trocável do Cr(VI), além deste remover também uma boa parcela do Cr(VI) insolúvel.

Além do mais, o método adotado para redução do Cr(VI) é uma ótima alternativa, uma vez que este redutor apresenta as vantagens de ser solúvel, atóxico e biodegradável no meio ambiente, sendo um potencial redutor para remediação do Cr(VI) presente em solo e em água subterrânea.

A remediação ambiental de solos tem por objetivo conter a fonte de poluição ou reduzir sua mobilidade, de modo a minimizar os impactos ambientais decorrentes da mesma. Técnicas que minimizem o potencial de poluição de uma área contaminada a um custo de implantação mais baixo e com elevada eficiência, tendem a ser mais aceitos.

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M., NOVAES, A., GUARINO, A. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Ed. Blackie Academic & Professional. **New York, John Wiley & Sons**. p. 1-39, 1990.

ANVISA, (2011) <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/518_04.htm> acesso em: fevereiro 2013.

BAIRD, C. (2002). **Química ambiental**. Bookman: Porto Alegre. Ch.7. pp. 402-439.

BEUKES, J.P., PIENAAR, J.J., LACHMANN, G., GIESEKKE, E.W. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater. **Water SA**. v. 25(3), p. 363-370, 1999.

BEUKES, J.P., PIENAAR, J.J., LACKMANN, G. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater – an explanation of the observed reactivity pattern. **Water SA**. v. 26(3), p. 393-396, 2000.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de pernambuco**. UFRPE. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Pernambuco. 70 pp., 2010 <ufrpe.br/pgs/portal/files/teses/2010/CAROLINE.pdf> acessado em: Fevereiro de 2013.

CALDER, L.M. Chromium contamination of groundwater. Em: Nriagu, J.O. & Nieboer, E. Chromium in the natural and human environments. **New York: Wiley**. p. 215-230, 1998.

CAO, J. E ZHANG, W.X. Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) With Nanoscale Iron Particles. **Journal of Hazardous Materials**. v. B 132, p. 213-219, 2006.

CETESB, (2005) <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf> acessado em: fevereiro 2013.

CHAMBERS, S. J.; LAMBERT, N; PLUMB, G. W.; WILLIAMSON, G. Evaluation of the antioxidant properties of a methanolic extract from juice plus fruit and juice plus vegetable (dietary supplements). **Food Chem**. v. 57, p. 271-274, 1996.

CONAMA (2008). <<http://www.comiteparado.com.br/legislacao/res39608.pdf>> acessado em: Fevereiro de 2013.

CONAMA (2011). <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> acessado em: Fevereiro de 2013.

DAVIS, M. B.; AUSTIN, J.; PARTRIDGE, D. **Vitamin C: its chemistry and biochemistry.** Cambridge: **Royal Society of Chemistry.** 1991.

EARY, L.E., & RAI, D. Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron. **Environmental Science & Technology.** v. 22(7), p. 972-977, 1988.

FENDORF, S., WIELINGA, B.W., HANSEL, C.M. **Chromium** transformation in natural environments: the role of biological and abiological process in chromium (VI) reduction. **International Geology Review.** v. 42(3), p. 691-701, 2000.

FRANCO, D.V. (2008). **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados por cromo hexavalente.** Unicamp. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. p. 183 <<http://cutter.unicamp.br/>> (acessado em: Fevereiro de 2013).

GEELHOED, J.S., MEEUSSEN, J.C.L., ROE, M.J., HILLIER, S., THOMAS, R.P., FARMER, J.G., PETERSON, E. Chromium remediation or release? Effect of iron(II) sulphate addition on chromium(VI) leaching from columns of chromite ore processing residue. **Environmental Science & Technology.** v. 37(14), p. 3206-3213, 2003.

GOCHFELD, M. "Setting the research agenda for chromium risk assessment". **Environmental Health Perspectives.** v.92, p.3-5, 1991.

HAIGHT, G. P., PERCHONOCK, E., EMMENEGGER, F., GORDON, G. (1965). The mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by chromium(VI) in acid solution. **Journal of the American Chemical Society,** 87(17), 3835-3840.

HARTFORD, W. Chromium chemicals. Em: Grayson, M. (Ed.). **Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology.** 3a ed. New York: Wiley. v. 6. p.83-120, 1983.

HATHWAY, J.A. Role of epidemiologic studies in evaluating the carcinogenicity of chromium compounds. **Science of the Total Environment.** v. 86(1-2), p. 169-179, 1989.

JAMES, B.R., PETURA, J.C., VITALE, R.J., MUSSOLINE, G.R. (1995). Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods. **Environmental Science & Technology**, 29(9), 2377-2381.

KELLER, W. E. CHERNICHARO, C.A. O Cromo nos Resíduos Sólidos de Curtumes - Imobilização em Materiais Cerâmicos. **Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. p. 1759-1768, 1997.

KIM, C., ZHOU, Q., DENG, B., THORTON, E. C., XU, H. Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. **Environmental Science & Technology**. v. 35(11), p. 2219-2225, 2001.

KIMBROUGH, D.E., COHEN, Y., WINER, A.M., CREELMAN, L., MABUNI, C. (1999). A critical assessment of chromium in the environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 29(1), 1-46.

LIGHT, T.S. Standard solution for redox potencial measurements. **Analytical Chemistry**. v.44(6), p. 1038-1039, 1972.

LOWE, M.S., & BOWLBY, S.R. (1992). Population and environment. Em: Mannion, A.M., & Bowlby, S.R (Eds). Environmental issues in the 1990s. **New York: Wiley**. Cap. 7, pp.117-130.

MACKLIN, M.G. Metal contaminated soils and sediment: a geographical perspective. Em: Newson M. D. (Ed). Managing the human impact on the natural environment: patterns and processes. **London: Belhaven press**. Cap.9. p.172-195, 1992.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 518 de 25/03/2004. <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf> acessado em: fevereiro de 2013.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC), Alternatives for Ground Water Cleanup. **National Academy Press, Washington, DC**. 1994.

NEWSON, M. Managing the human impact on the natural environment: Patterns and Processes. **London: Belhaven Press**. Cap.2, p.14-36, 1992.

NRIAGU, J.O. Historical perspective Em: Nriagu, J.O. & E. Nieboer, E. Chromium in the natural and human environments. **New York: Wiley**. v. 20, cap.1, p. 1-20, 1988.

PALMER, C.D. & WITTBRODT, P.R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. **Environmental Health Perspectives**, v. 92(1), p. 25-40, 1991.

PALMER, C.D., & PULS, R.W. Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. **Ground Water**, USEPA/540/S-94/505. 1994.

RAI, D., EARY, L.E., ZACARA, J.M. (1989). Environmental chemistry of chromium. **The Science of the Total Environment**, 86(1-2), 15-23.

SEAMAN, J.C., BERTSCH, SCHWALLIE, L. **In situ Cr(VI) reduction within coarse textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions.** *Environmental Science & Technology*. v. 33(6), p. 938-944, 1999.

SPARKS, D.L. Environmental Soil Chemistry. **Academic Press: London**. Cap.3, p. 53-80 e Cap. 7, p.159-185, 1995.

SREERAM, K.J., & RAMASIMI, T. Speciation and recovery of chromium from chromite ore processing residues. **Journal of Environmental Monitoring**. v. 3(5), p. 526-530, 2001.

SU, C. & LUDWIG, R.D. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite. **Environmental Science & Technology**. v. 39(16), p. 6208-6216, 2005.

THORNTON, E.C., & AMONETTE, J.E. Hydrogen sulfite gas treatment of Cr(VI) contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site – implications for in situ remediation. **Environmental Science & Technology**. v. 33(22), p. 4096-4101, 1999.

USEPA (1992). Method 7196A: Chromium, hexavalent (colorimetric). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846. **Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency**. 1992.

USEPA. Method 3060A: Alkaline digestion for hexavalent chromium. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846. **Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency**. 1996.

WANG, I., BATCHELOR, B. , SCHLAUTMAN, M. A. e WANG, R., “Effects of Ferrous Iron and Molecular Oxygen on Chromium (VI) Redox Kinetics in the Presence of Aquifer Solids”. **Journal of Hazardous Materials**, B. 92, pp. 143-159, 2002.

WHO (World Health Organization Chromium). Environmental Health Criteria, 61-P, GENERA, 1998.
<http://intertox.com.br/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=66&Itemid=98> (acessado em: Fevereiro de 2013).

WILMOTH, R.C., HUBBARD, S.J., BURCKLE, J.O., MARTIN, J.F. Production and processing of metals: their disposal and future risks. Em: Merian, E., & Weinheim, V.C.H. (Eds). **Metals and their compounds in the environment**. Weinheim: VCH. p.19-65, 1991.

XU, X. R., LI, H. B., LI, X.Y., GU, J.D. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solution. **Chemosphere**. v. 57(7), p. 609-613, 2004.