



ESTUDO ACERCA DA PRESENÇA E QUANTIFICAÇÃO DE Cr(VI) NOS CIMENTOS CP II-Z32 E CP II-F40 PRODUZIDOS NO BRASIL

SAMUEL V. G. JUNIOR ^{1*}, JÂNIO A. RIBEIRO ¹, MARCOS P. FELIZARDO ²

¹Universidade Federal de Mato Grosso, Faculdade de Engenharias de Várzea Grande

²Instituto Federal de Minas Gerais, Departamento de Mecânica, Campus Congonhas

*e-mail: samuelvolpato.ufmt@gmail.com

RESUMO - O pó de cimento quando liberado durante sua produção é carregado pelos ventos e cursos d'água, sendo depositado nos solos e plantas, afetando a vida dos seres da região. O cromo está presente no cimento devido à sua inserção através das matérias-primas e resíduos utilizados no coprocessamento, estando suscetível à redução ao Cr(VI), seu estado de oxidação mais nocivo, este que está associado às principais causas de dermatite crônica por exposição ocupacional em trabalhadores da indústria cimenteira e construção civil. Este trabalho tem como objetivo realizar a determinação e extração do Cr(VI) nos cimentos CP II-F40 e CP II-Z32 por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível utilizando 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico e comparar estes resultados com normativas existentes, além de utilizar o controle estatístico de processos para dar início à discussão acerca da redução do cromo e criação de normativas brasileiras acerca do tema. As análises apontaram grandes concentrações de Cr(VI) nas amostras se comparadas com os limites já existentes na Europa, corroborando com as cartas de controle construídas. Ademais, foi possível observar grande variação em relação à tendência central dos resultados obtidos em laboratório, apontando a falta de normativas que imponham limites à esse componente no cimento.

INTRODUÇÃO

O cimento é um dos produtos mais utilizados no mundo e pode ser definido como um pó fino com propriedades aglomerantes que endurece sob ação da água, suas principais matérias-primas são calcário, bauxita, minério de ferro, filito e gesso. Conforme discutido pela CNI em 2012, as fontes desses insumos são diversas, por exemplo, o calcário na maioria das plantas de produção de clínquer é lavrado, beneficiado e utilizado para a fabricação da farinha de cru que, posteriormente passa pelo processo de decarbonatação, calcinação e se transforma no clínquer, uma rocha artificial e principal constituinte do cimento que é produzido nos moinhos. O cromo está presente nesse material devido à sua inserção através das

matérias primas e seu processamento pode oxidar à sua forma mais nociva.

O cromo também pode ser inserido na matriz cimentícia através do coprocessamento de materiais residuais de outras indústrias que são utilizados nos fornos de clínquer, visando a substituição térmica e redução da emissão de poluentes, uma vez que o beneficiamento térmico da farinha nos fornos de clínquer é proveniente, em sua maior parte, do coque de petróleo. De acordo com Mella (2013) um exemplo de combustível alternativo que é utilizado no processo e pode ser responsável pelo aumento do cromo disponível no cimento são as sobras de indústrias de calçados e artefatos de couro que são ricos em cromo devido ao seu processo produtivo.

Uma vez que o Cr(VI) pode estar presente no cimento e está diretamente

relacionado à problemas de pele, tais como dermatite por contato, eles podem se desenvolver para um quadro crônico, logo, representa um risco considerável para trabalhadores da construção civil e fábricas de cimento que estão diariamente atuando em localidades onde a presença desses aerossóis é elevada. Outra problemática diz respeito à aplicação desse produto para a construção de estruturas que são utilizadas como reservatórios de água (cisternas), onde a água está constantemente em contato com as paredes de concreto, podendo conduzir à contaminação da água por lixiviação do Cr(VI) solúvel, Unceta e col. (2010).

Isilkli e col. (2003) determinaram a concentração total de cromo no solo, plantas, sangue humano e as condições de sensibilidade ao pó de cimento observada nos moradores de uma área rural localizada a 500 metros de uma fábrica de cimento e exposta às emissões de material particulado. As coletas de solo e plantas foram realizadas tendo a fábrica como referência, em oito direções diferentes e respeitando um raio de 2,5 quilômetros. Quando comparadas às amostras de controle, as concentrações de cromo nas plantas e solo foi mais alta, já em relação às condições de sensibilidade dos moradores da área rural, foi diagnosticada uma grande incidência de pessoas com dermatite por contato. Na tabela 1 é possível observar os resultados obtidos das amostras de sangue dos moradores da região, as concentrações de cromo foram mais altas se comparados com aquelas do grupo de controle.

Tabela 1: Concentração de Cr no sangue dos moradores e grupo de controle.

Grupos de Idade	Concentração de Cromo no Sangue ($\mu\text{g/L}$)	
	Grupo de Estudo	Grupo de Controle
15 - 24	$4,237 \pm 0,144$	$3,4767 \pm 0,100$
25 - 34	$5,4137 \pm 0,262$	$4,5567 \pm 0,214$
35 - 44	$6,1097 \pm 0,223$	$4,8037 \pm 0,279$
45 - 54	$6,4547 \pm 0,282$	$4,8547 \pm 0,253$
55 - 64	$6,8327 \pm 0,383$	$5,1037 \pm 0,206$

65 +	$7,6277 \pm 0,433$	$5,5917 \pm 0,198$
------	--------------------	--------------------

É visível que para controlar os riscos oferecidos pela presença de Cr(VI) no cimento e seus produtos são necessárias diretrizes que regulamentem a concentração dessa espécie nesse segmento de mercado. A Europa ao objetivar esse controle implementou em janeiro de 2005 a diretiva 2003/53/EC do conselho e parlamento europeu, esta restringe o uso de cimentos e seus derivados que ultrapassem a concentração de 2 mg.kg^{-1} de Cr(VI) solúvel quando hidratado. Ademais, ela exige que esses materiais passem por tratamentos que ajudem a manter a concentração de Cr(VI) no limite permitido, através da utilização de agentes redutores, tais como sulfato ferroso, sulfato de manganês, dentre outros. O período de tempo em que o agente redutor permanece efetivo deve ser especificado na embalagem dos produtos, assim, do ponto de vista do controle de qualidade das plantas industriais de cimento, há a necessidade de análises que são responsáveis por extrair eficientemente as espécies de Cr(VI) da matriz cimentícia, visando seu controle.

Considerando o exposto anteriormente, o propósito deste trabalho foi verificar a concentração de Cr(VI) em amostras de cimentos CP II-Z32 e CP II-F40 produzidos no Brasil, sendo possível através da determinação por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, utilizando 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico. Ademais, através da aplicação do controle estatístico de processos (CEP) e adoção da diretiva 2003/53/EC como referência, visa levantar pontos e trazer informações que são importantes para a discussão inicial de implementação de limites de controle do Cr(VI) na produção de cimento brasileiros, objetivando preparar a indústria para a futura inclusão desses parâmetros às normativas e legislações.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram colhidas em fábricas de cimentos e, para o embasamento da interpretação dos resultados experimentais,

avaliações e conclusões, as especificidades do processo e método de produção vistos nas unidades industriais foram adotados como referência. No preparo das soluções e amostras utilizadas no experimento foi utilizada água deionizada e reagentes de grau analítico e, para as determinações de concentração de Cr(VI), foi utilizada instrumentação devidamente calibrada.

Para a construção das cartas de controle foram realizadas as análises em 154 amostras, sendo 42 de clínquer, que foi integralmente utilizado na produção de cimento CP II-Z32 e CP II-F40, representando 54 e 58 amostras respectivamente, a produção de ambos os tipos de cimento se dá de acordo com as demandas locais. Com tamanha quantidade de amostras era pretendido cobrir o maior *range* possível de concentrações de Cr(VI) resultante das variações de processo, podendo ocorrer tanto nas alterações das frações de matéria prima quanto na composição química de combustíveis alternativos utilizados no coprocessamento, visando o controle da qualidade e processo.

Instrumentação

As amostras foram secas à temperatura de $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ por 1 hora em estufa (modelo Q317M, QUIMIS), o pH das soluções de determinação do Cr(VI) foi ajustado em 2,3, respeitando os padrões da curva de calibração do espectrofotômetro, com o auxílio de um pHmetro de bancada com eletrodo envolto em corpo de vidro (modelo HI 4222, HANNA instruments). Para as determinações de Cr(VI) após reação desse íon com 1,5-difenilcarbazida utilizou-se um espectrofotômetro de absorção molecular (UV-Vis modelo HI801-02, HANNA instruments), tendo empregado o comprimento de onda de 540 nm.

Reagentes e Soluções

Para a preparação da solução estoque contendo 50 mg.L^{-1} de Cr(VI), empregada nas soluções de calibração da curva analítica, dissolveu-se $(0,1414 \pm 0,0001) \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ da Química Moderna (Brasil), previamente seco à temperatura de $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 12 horas, em 1,00 L de água deionizada. Obteve-se então as soluções de calibração contendo 5 mg.L^{-1} de Cr(VI) ao diluir 50,0 mL da solução estoque em 500,0 mL de água. No preparo das amostras

utilizadas nas determinações de cromo foi utilizado ácido clorídrico 36% (m/m) e acetona adquiridos da Química Moderna (Brasil) e 1,5-difenilcarbazida da Anidrol (Brasil).

Extração e Determinação de Cr(VI)

As determinações de Cr(VI) de todas as amostras de cimento foram feitas utilizando espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, tendo 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico. De acordo com Panichev e col. (2003) através desse método o Cr(VI) presente na solução reage em meio ácido com solução de 1,5-difenilcarbazida, produzindo uma solução de coloração violeta, a qual muda sua intensidade de acordo com a presença de Cr(VI). Essa técnica de determinação se trata de um método sensível e seletivo particularmente indicado para a determinação espectrofotométrica de Cr(VI) em soluções diversas, Unceta e col. (2010).

Para o preparo da solução indicadora de 1,5-difenilcarbazida, $(0,125 \pm 0,001) \text{ g}$ deste reagente foi pesado e dissolvido em 25 mL de acetona, então a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, o qual foi preenchido com água deionizada. A solução foi preparada e utilizada integralmente nos dias em que foi utilizada.

A extração de Cr(VI) das amostras de cimento foi realizada quarteando aproximadamente 150 g em quarteador do tipo Jones e pesando-se $(10,000 \pm 0,001) \text{ g}$ de amostra em um béquer e a essa massa foram adicionados $(30,00 \pm 0,01) \text{ g}$ de areia grossa (2 mm) padrão IPT e seca, além de $(30,00 \pm 0,01) \text{ g}$ de água deionizada. Essa mistura foi mantida sob agitação em um agitador magnético por 15 minutos, movimentando cuidadosamente o béquer para auxiliar o sistema a desfazer quaisquer eventuais aglomerações que prejudiquem a homogeneização do material. Ao final da agitação foi montado um sistema de filtração à vácuo com o auxílio de uma bomba de sucção, kitassato, funil de Büchner e papel de filtro faixa lenta (2 μm).

Uma alíquota de 5,0 mL do filtrado foi transferida para um béquer onde pipetou-se 3,0 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e, em seguida, adicionou-se 5,0 mL da solução indicadora de 1,5-difenilcarbazida e 20,0 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado

para 2,3 com HCl 0,1 mol.L⁻¹ e auxílio de pHmetro, atingindo o pH dos padrões da curva de calibração do espectrofotômetro. Após o ajuste do pH a solução foi transferida para um balão volumétrico e seu volume ajustado com água deionizada para 50,0 mL e homogeneizado com agitador mecânico.

A curva analítica (gráfico 1) foi obtida seguindo o padrão europeu BS EN 196-10:2016, para tanto diluiu-se a solução de calibração contendo 5 mg.L⁻¹ de Cr(VI) com o auxílio de pipetas volumétricas. Foram preparados cinco balões volumétricos (50,0 mL) com 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 e 15,0 mL da solução de calibração consecutivamente, a cada um foi adicionado 5,0 mL da solução de HCl 0,04 mol.L⁻¹. Em seguida 5,0 mL da solução indicadora de 1,5-difenilcarbazida foi adicionada a cada balão, então, o volume de cada balão foi ajustado com água deionizada para 50,0 mL, as soluções continham respectivamente 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 e 1,5 mg.L⁻¹ de Cr(VI). O branco contendo 0 mg.L⁻¹ de Cr(VI) foi preparado em balão de 50,0 mL adicionando 5,0 mL da solução indicadora de 1,5-difenilcarbazida, 5,0 mL da solução de HCl 0,04 mol.L⁻¹ e preenchido até o menisco com água deionizada.

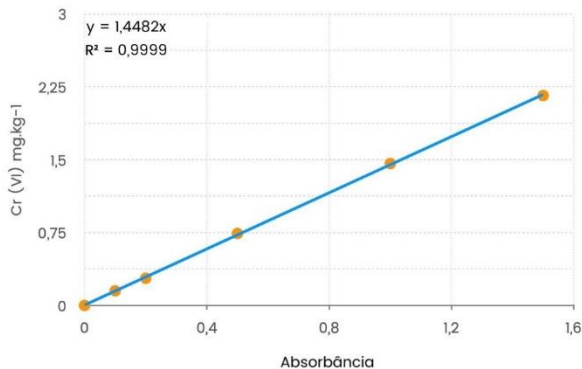


Figura 1: Curva de calibração do espectrofotômetro

Para o cálculo do teor de Cr(VI) na amostra foi utilizada a fórmula (1).

$$K_{amostra} = C * \frac{V_3}{V_2} * \frac{V_1}{m} \quad (1)$$

Onde:

$K_{amostra}$ = concentração de Cr(VI) na amostra (ppm);

C = concentração de Cr(VI) obtida pela curva de calibração (mg.L⁻¹);

V_1 = volume de água utilizado (mL);

V_2 = volume da alíquota do filtrado (mL);

V_3 = volume do balão volumétrico (mL);

m = massa da amostra analisada (g);

Controle Estatístico de Processos

Para o controle estatístico de processos (CEP) dos dados obtidos a partir das análises de determinação e extração foram construídas cartas de controle para valores individuais, onde os subgrupos têm apenas um elemento, uma vez que cada amostra avaliada é representada por um valor de concentração. Segundo Samohyl (2009), a técnica de CEP para resultados individuais é utilizada em casos onde: a) a taxa de produção é muito baixa, b) os testes são muito caros e demorados e c) processo apresenta características muito homogêneas, que variam lentamente. Porém, as cartas de valores individuais não se beneficiam do teorema do limite central que garante que as médias seguem à distribuição normal, assim como em outras técnicas do CEP, tornando o controle pouco sensível a mudanças no processo, além de não permitir avaliar diretamente sua dispersão. De acordo com Ribeiro e Caten (2012), para contornar esses aspectos inerentes à técnica, geralmente usa-se uma amplitude móvel (MR), que é calculada como a diferença entre cada par de leituras sucessivas, de modo que o tamanho de amostra é considerado $n = 2$.

Uma vez que $n = 2$ o limite de controle superior (LCS) é calculado adotando o coeficiente de Shewhart $d_2 = 1,128$, a partir das seguintes relações:

$$LCS = \bar{x} + 3\sigma \quad (2)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^k x_i}{k} \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad (4)$$

$$\overline{MR} = \frac{\sum_{i=1}^k |x_i - x_{i+1}|}{k - 1} \quad (5)$$

Com o cálculo dos limites de controle é possível identificar a presença de causas especiais (não conformidades), uma vez que elas não são naturais ao processo, fugindo da sua variabilidade inerente (causas comuns), portanto, não apresentam um padrão aleatório causado por erro de setup, problemas em equipamentos etc. As causas especiais são consideradas falhas de operação, reduzindo a estabilidade do processo, provocando alterações na forma, tendência central ou características de qualidade e, por reduzir significativamente o desempenho do todo, devem ser neutralizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da figura 2 pode-se observar que a concentração de Cr(VI) no clínquer tende a ser menor que em ambos os tipos de cimentos. Ao aplicar os valores da diretiva 2003/53/EC e o LCS como referência nas figuras 3 e 4 pode-se inferir que, dentre os três produtos analisados, o CP II-F40 tende a apresentar causas especiais com maior frequência, onde as concentrações de Cr(VI) extrapolam esses limites. Portanto, num primeiro momento torna-se necessária a correção dessas não conformidades, objetivando o ajuste da tendência central, permitindo avaliar a existência de causas especiais que atualmente são tratadas como causas comuns e acabam prejudicando a qualidade do material e processo.

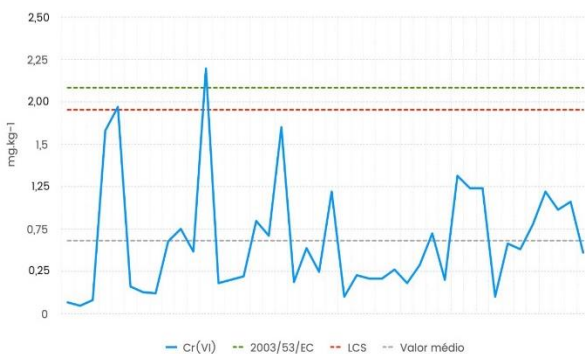


Figura 2: Presença de Cr(VI) no Clínquer

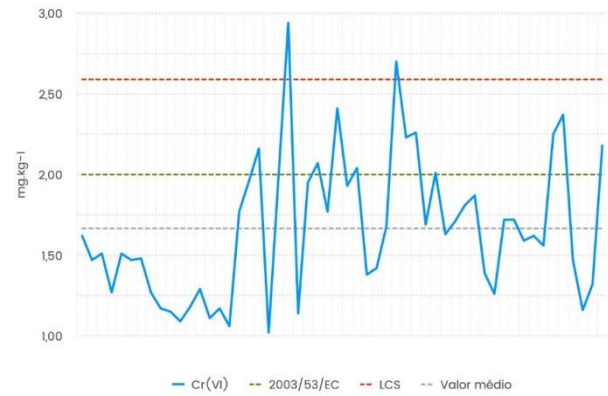


Figura 3: Presença de Cr(VI) no CP II-Z32

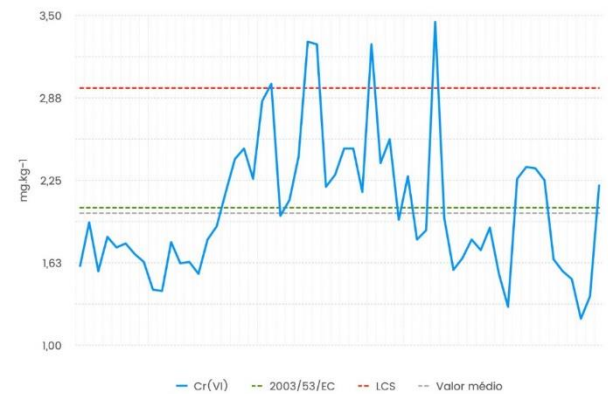


Figura 4: Presença de Cr(VI) no CP II-F40

De acordo com a NBR 16697:2018 o CP II-Z e CP II-F pode conter entre 71-94% e 75-89% de clínquer respectivamente em sua composição, por apresentar classe de resistência superior ao Z32, o F40 acaba contendo uma maior fração de clínquer, o que explicaria as altas concentrações de Cr(VI). Entretanto, a partir das análises realizadas em laboratório é possível constatar que o clínquer possui menor concentração de Cr(VI) se comparado ao F40, logo, sua maior adição na composição do cimento não apresenta relação direta com os altos teores deste componente, permitindo inferir que o cromo presente no clínquer não foi totalmente oxidado durante o processo de clinquerização, logo, o Cr(VI) presente nos dois tipos de cimento podem ter origem tanto no clínquer quanto nos diferentes aditivos de moagem utilizados na definição do tipo de cimento produzido. Na tabela 2 é possível avaliar as composições do CP II-Z e CP II-F segundo a normativa brasileira.

Tabela 2: Limites de composição do CII-Z e F segundo a NBR 16697:2018.

Designação normalizada	Sigla	Classe de resistência (MPa)	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio (%)	Aditivos (%)	
					Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland composto com material pozolânico	CP II-Z	25, 32 ou 40	RS ou BC	71 – 94	6 – 14	0 – 15
Cimento Portland composto com material carbonático	CP II-F			75 – 89	0	11 – 25

A moagem do cimento sucede a formação do clínquer, nela tem-se a definição do tipo e classe de resistência a ser produzida, respeitando os limites de composição impostos pela NBR 16697:2018. O processo de cominuição se dá nos moinhos de cimento,

podendo ser eles de bolas ou verticais e tem por objetivo diminuir o tamanho médio de partícula, aumentando a eficiência das reações de hidratação. De acordo com a normativa, a finura do F40 é menor que a do Z32, como é ilustrado na tabela 3.

Tabela 3: Requisitos físicos e mecânicos do CP II-Z e F segundo a NBR 16697:2018.

Sigla	Classe	Finura	Tempo de início de pega (min)	Expansibilidade à quente (mm)	Resistência à compressão (MPa)		
		Retido na peneira 75 μm (%)			3 dias	7 dias	28 dias
CP II-Z	32	$\leq 12,0$	≥ 60	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 32
CP II-F	40	$\leq 10,0$	≥ 60	≤ 5	≤ 15	≤ 25	≤ 40

Dentro dos moinhos o material entra em contato com toda a superfície interna do equipamento, o atrito causado por essa interação gera uma diferença de cargas elétricas entre o material e a superfície de moagem, permitindo a formação de aglomerados de partículas que diminuem a eficiência da aplicação da pressão de moagem, conseqüentemente, a performance dos moinhos e qualidade do produto final. Do ponto de vista

operacional, a formação desses aglomerados na produção do Z32 impacta de maneira menos significativa a qualidade do produto e performance do moinho se comparado ao F40 que, por ser mais fino, precisa de maior tempo de residência e pressão de moagem, sendo necessária a utilização de aditivos auxiliares de moagem. Segundo a GCP (2016) os aditivos auxiliares de moagem são líquidos responsáveis por anular a diferença de carga presente dentro

dos moinhos, facilitando o arraste das partículas ao evitar a formação dos aglomerados, garantindo a efetividade da aplicação das forças necessárias para a cominuição do material, aumentando a eficiência do processo como um todo.

Graficamente pôde-se observar que o F40 tende a apresentar maiores concentrações de Cr(VI) que o Z32, onde o aditivo líquido não foi utilizado para o aumento de performance e produção, permitindo inferir este seja um dos fatores que propiciem a oxidação do cromo

presente no clínquer e demais aditivos à Cr(VI). Ademais, a diferença granulométrica entre os dois tipos de cimento pode ter sido fator relevante para a diferença de resultados nas análises de extração de Cr(VI), uma vez que a eficiência das reações é também fator dependente da área superficial das partículas. Na tabela 4 é possível avaliar os valores máximos, mínimos, desvio padrão e porcentagem de amostras não conformes à normativa 2003/53/EC.

Tabela 4: Resultados das análises de Cr(VI).

Material	Análises	Média (mg.kg ⁻¹)	Valor Mínimo (mg.kg ⁻¹)	Valor Máximo (mg.kg ⁻¹)	Desvio Padrão (mg.kg ⁻¹)	Amostras Não Conforme (%)
Clínquer	42	0,64	0,07	2,17	0,50	2,38
CP II-Z32	54	1,67	1,02	2,94	0,44	22,22
CP II-F40	58	2,04	1,20	3,45	0,53	43,10

Pode-se observar que todos os produtos apresentam variação de concentração e desvio padrão elevados. Isso representa a realidade a respeito da preocupação com a problemática do Cr(VI) nos cimentos brasileiros, uma vez que não existem limites para esse componente dentro das normativas seu controle não é feito ou tido como prioritário dentro dos padrões de qualidade do produto. O CP II-F40 apresentou os maiores valores de concentração, desvio padrão e quantidade de amostras fora do limite de 2 mg.kg⁻¹ tido como referência.

CONCLUSÃO

Nas amostras analisadas foram encontradas concentrações de Cr(VI) acima do limite estabelecido pela União Europeia através da normativa 2003/53/EC, explicitando a necessidade de implementação de normativas que regulamentem a presença de cromo no cimento produzido no Brasil. A técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível tendo 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico para a

quantificação de Cr(VI) se mostrou eficiente, replicável e sensível, fornecendo resultados precisos quando utilizada para detecção de Cr(VI) ao demonstrar imediatamente as diferenças de resultados para ambos os tipos de cimento produzidos no mesmo moinho e tendo o clínquer produzido no mesmo período de tempo em sua composição.

A partir dos resultados obtidos nas cartas de controle é notável a falta de aplicação de sistemas de controles estatísticos de qualidade à problemática do cromo no Brasil, a tamanha amplitude dos resultados representa essa realidade, uma vez que não existem limites para esse componente dentro das normativas e seu controle não é feito ou tido como prioritário dentro dos padrões de qualidade do produto, levando à tamanha variabilidade nos resultados. A falta de investimento no conhecimento sobre as técnicas de especiação, quantificação, extração e controle desse componente na matriz cimentícia brasileira também é um reflexo da ausência de normas, atrasando o Brasil em relação a outros países que têm em seus órgãos regulamentadores diretrizes que tratem dessa

problemática, inviabilizando a exportação do produto brasileiro para essas regiões.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos*. Rio de Janeiro, 2018.

BS EN 196-10:2016: *Methods of testing cement - Part 10: Determination of water-soluble chromium (VI) content of cement*. ISBN 978 0 580 84581 9.

CNI - Confederação Nacional da Indústria; **INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO - ENCONTRO DA INDÚSTRIA PARA A SUSTENTABILIDADE**. Brasília, 2012.

EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL. *Directive 2003/53/EC: amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement)*. Luxembourg, 2003.

GCP - GRACE CONSTRUCTIONS & PACKAGING; *Aditivos de Moagem para Moinhos Verticais: Mito ou Realidade?*. 7º Congresso Brasileiro de Cimento. ABCP e SNIC, São Paulo 2016.

Isilkli, B.; Demir, T. A.; Urer, S. M.; Berber, A.; Akar, T.; Kalyoncu, C.; *Effects of chromium exposure from a cement factory*. Res. 2003, 91, 113.

Mella, B.; *Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação*. Dissertação de Mestrado - UFRGS. Porto Alegre, 2013.

Panichev, N.; Mandiwana, K.; Foukaridis, G.;

Anal. Chim. Acta 2003, 491, 81.

Ribeiro, J.; Caten, C.; **Série monográfica Qualidade - Controle Estatístico do Processo**. Porto Alegre: FEEng, 2012.

Samohyl, R.; **Controle estatístico da qualidade**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

Unceta, N.; Séby, F.; Malherbe, J.; Donard, O.; **Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review**. DOI 10.1007/s00216-009-3417-1.