

ALESSANDRO COSTA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO, POR CRÔMIO, EM
ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS, NAS PROXIMIDADES DE INDÚSTRIAS
DE CURTIMENTO DE COURO EM MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para obtenção do
Título “Magister Scientiae”.

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL

MARÇO - 1997

ALESSANDRO COSTA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO, POR CRÔMIO, EM
ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS, NAS PROXIMIDADES DE INDÚSTRIAS
DE CURTIMENTO DE COUROS EM MINAS GERAIS**

**Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para obtenção do
Título “Magister Scientiae”.**

Aprovada em 27 de setembro de 1996.

Prof. Walter Brune

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof^a Maria E. L. R. de Queiroz

Prof. Renildes L. F. Fontes

**Prof. Cláudio Pereira Jordão
(Orientador)**

À perseverança e bravura das mulheres, em especial à educadora e artista plástica Maria da Batalha Costa da Silva (minha mãe) e à Senadora pelo PT do RJ, ex-favelada, Maria Benedita da Silva (minha amiga partidária).

À militância e disposição dos grupos ambientalistas, em especial ao Green Peace, Onda Azul e ao Projeto Tamar.

À paciência e visão futurista dos pesquisadores, em especial ao oceanógrafo Jaques Costeau; ao químico Linus Pauling (in memoriam) e ao físico Stephen Hawking.

À solidariedade e complacência dos pacifistas, em especial ao Presidente da África do Sul, Nelson Mandela, ao Primeiro Ministro de Israel Yitzhak Rabin, e a irmã Dulce (ambos, in memoriam).

Ao companheirismo e convívio dos amigos, em especial a meu conterrâneo Meubles Borges Júnior, à minha esposa Anilce de Araújo Brêtas e a meus colegas de laboratório.

À minha negritude.

“Qualidade nas determinações analíticas não significa a ausência completa de erros mas na obtenção de resultados uniformes, com exatidão adequada, que permita fazer previsões sob hipóteses de uma distribuição normal. O analista deve não somente conhecer os erros a que está sujeito um dado método como, além disso, saber analisar sua influência sobre os resultados. Quanto aos erros, é claro que é impossível eliminá-los totalmente, mas é uma vantagem sermos hábeis para determiná-los, e, assim, termos um conhecimento concreto da segurança dos nossos resultados.”

Ecrschlager/69

AGRADECIMENTO

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho, em especial aos professores Cláudio Pereira Jordão, Walter Brune e Efraim Lázaro Reis, ao técnico José Luiz Pereira, e aos meus colegas de laboratório; bem como às instituições UFV e CNPq pelo amparo e pela oportunidade. Enfim, a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que fosse possível sua realização.

...desculpem-me, qualquer coisa.

BIOGRAFIA

ALESSANDRO COSTA DA SILVA, filho de Raimundo Jorge Estrela da Silva e Maria da Batalha Costa da Silva, nasceu em 17 abril de 1969, na cidade de São Luís, Estado do Maranhão.

Técnico em Química, formado pela Escola Técnica Federal do Maranhão, em dezembro de 1985 e Químico Industrial pela Universidade Federal do Maranhão, onde diplomou-se em dezembro de 1990. Como acadêmico, exerceu atividades como membro do DA nos anos de 1987 e 1988; como Bolsista de Iniciação Científica em 1989, como Monitor I nos anos de 1987 a 1989 e como participante de projetos artísticos, plásticos e cênicos; recebendo prêmios em eventos desta natureza pelo CEFET-MA, pela UFMA e pela UFV.

Pós-graduou-se em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, em Nível de Especialização, em 1991, e em Química Analítica pela Universidade Federal do Maranhão, em Nível de Aperfeiçoamento, em 1992. Foi professor substituto pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão durante os anos de 1992 e 1993. Em março de 1994 ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica, área de Química Analítica Ambiental, sendo Monitor II durante o ano de 1996. No decorrer do curso trabalhou com contaminação por crômio, em ecossistemas aquáticos, defendendo tese em 27 de setembro de 1996.

CONTEÚDO

	Página
EXTRATO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Os metais pesados.....	5
2.1.1. O problema.....	5
2.1.2. Presença no compartimento abiótico.....	6
2.1.3. Presença no compartimento biótico.....	8
2.2. O crômio.....	10
2.2.1. Histórico.....	10
2.2.2. Ocorrência.....	10
2.2.3. Comportamento na água.....	13
2.2.4. Comportamento no organismo animal.....	15
2.2.5. Comportamento no organismo vegetal.....	17
2.2.6. Comportamento no solo.....	18
2.2.7. Toxicidade.....	20
2.3. Curtimento.....	21
2.3.1. O processo industrial.....	21
2.3.2. A problemática dos rejeitos.....	22

2.3.3. A química do cromo no curtimento.....	24
2.4. Técnicas utilizadas na determinação de cromo.....	27
2.4.1. Espectrofotometria de absorção atômica (EAA).....	27
2.4.2. Outras técnicas	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. Área de atuação.....	31
3.2. Coleta e preservação das amostras.....	32
3.3. Análise química.....	40
3.3.1. Introdução.....	40
3.3.2. Técnica.....	42
3.3.3. Tratamento prévio das amostras no laboratório.....	43
3.3.4. Determinação do valor de pH.....	44
3.3.4.1. Água.....	44
3.3.4.2. Sedimento.....	44
3.3.5. Determinação de cromo.....	45
3.3.5.1. Água.....	45
3.3.5.2. Material particulado.....	46
3.3.5.3. Vegetação.....	46
3.3.5.4. Sedimento.....	47
3.3.5.5. Peixe.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. Avaliação dos valores de pH.....	49
4.1.1. pH das águas.....	49
4.1.2. pH dos sedimentos.....	51
4.2. Avaliação da água.....	53
4.3. Avaliação do material particulado.....	58
4.4. Coeficiente de distribuição.....	61
4.5. Avaliação da vegetação.....	63
4.6. Avaliação do sedimento.....	67
4.6.1. Índice de geoacumulação (<i>Igeo</i>).....	70

4.6.2. Fator de enriquecimento (<i>FE</i>).....	73
4.7. Avaliação do peixe.....	75
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	79
6. RECOMENDAÇÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
APÊNDICES.....	89
APÊNDICE A.....	90
APÊNDICE B.....	92
APÊNDICE C.....	94

EXTRATO

SILVA, Alessandro Costa da, MS, Universidade Federal de Viçosa, Março de 1997.
Avaliação da contaminação, por crômio, em ecossistemas aquáticos, nas proximidades de indústrias de curtimento de couros em Minas Gerais.
Professor Orientador: Cláudio Pereira Jordão. Professores Conselheiros: Walter Brune e Efraim Lázaro Reis.

Este trabalho é uma contribuição ao estudo da contaminação, por crômio, em ecossistemas aquáticos fluviais que recebem dejetos resultantes das atividades de indústrias de curtimento de couros (curtumes). Essa problemática decorre da frequência e necessária utilização de compostos de crômio, visando à melhoria da qualidade do couro. O aspecto bioquímico mais importante e provavelmente mais conhecido do crômio é a reação com as proteínas, como a curtição de couros, que é a transformação do colágeno da pele em couro através do entrelaçamento das protofibrilas do colágeno. No que tange à toxicidade do crômio, esta depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente. Existem muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr(VI), e outras sobre a possibilidade de íons Cr(V) também o serem; os íons Cr(III), entretanto, não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas. Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de crômio trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo

receptor, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI), acredita-se poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utiliza estas águas. A principal preocupação neste trabalho deve-se à possibilidade de despejos de íons Cr(III) que, mesmo não sendo tão nocivos, causarem efeitos maléficos em elevadas concentrações. Foram realizadas análises em compartimentos abióticos como águas, material particulado em suspensão e sedimento e em compartimentos bióticos como vegetação ribeirinha e peixe. A determinação de crômio foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica, em chama N_2O -acetileno, utilizando o método de adição-padrão para análise de águas, e curva de calibração para as demais amostras. As localidades estudadas compreenderam: Ipatinga, Matias Barbosa, Dolores de Campo, Ressaquinha, Ubá, e Juiz de Fora. Para efeitos comparativos, analisaram-se amostras coletadas em área não-industrializada (Belmiro Braga-MG). Os resultados obtidos confirmaram a contaminação. Em geral, as amostras de vegetação, sedimento e peixe apresentaram maior contaminação. Pela análise em itens da biota, concluiu-se que existe uma transferência de crômio entre os compartimentos dos ecossistemas estudados. Consciente da complexidade do problema, e considerando a importância atual dos estudos ambientais, é necessário que se faça um monitoramento visando gerar dados relevantes para o controle ambiental.

ABSTRACT

SILVA, Alessandro Costa da, MS, Universidade Federal de Viçosa, March of 1997.
Evaluation of chromium contamination in aquatic ecosystems by tannery factories in Minas Gerais, Brazil. Advisor: Cláudio Pereira Jordão. Committee members: Professor Walter Brune and Professor Efraim Lázaro Reis.

This paper deals with chromium pollution caused by leather manufactories through their pertinent streams. The leather quality improvements by chromium is performed through its reaction with protofibrils of collagen. Toxicity of chromium is a matter of its oxidation-level when discharged into the streams. There are many references about cancerous effects of Cr(VI); also Cr(V) is being considered, quite opposite to Cr(III), which is admitted not to be considerably harmful. On this behalf, analyses were accomplished in abiotic environments (river water, suspended material and sediment), as well as in biotic components (vegetation and fish). The concentrations in the samples were measured by atomic absorption spectrophotometry. Water samples were analysed by standard addition method, while chromium concentrations in the other samples were determined by calibration curves. Localities investigated were Ipatinga, Matias Barbosa, Dolores de Campo, Ressaquinha, Ubá e Juiz de Fora. For comparison purposes, samples of a not-industrialized area were also considered. The results attest contamination by leather

processing. In general, plants, sediments and fish disclosed precariously high levels. It seems that chromium suffers transport within the components of the ecosystem. Further experiments under controlled conditions are recommended.

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que $\frac{3}{4}$ da matéria na superfície terrestre seja constituída de água, isto é, aproximadamente 1,5 bilhão de km³. Ela é uma substância tão comum que a humanidade raramente se dá conta de sua imensa importância, embora a utilize constantemente. A água é usada indispensavelmente como bebida, para fins domésticos, agropastoris e industriais, servindo ainda como habitat para vários tipos de espécies de seres vivos e como meio de transporte, além de produzir energia (VARELA, 1987).

O grande desenvolvimento industrial é um dos principais responsáveis pelo comprometimento de nossas águas, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos antes de despejá-lo nos rios, seja por acidentes e descuidos cada vez mais freqüentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos, contribuindo para que as águas naturais (lagos, rios, estuários, mar, águas subterrâneas e de abastecimento) se tornem residuárias (efluentes).

É muito difícil prever hoje a carga de produtos tóxicos que esses ambientes poderão receber no futuro. Diante disso, é de suma importância que se faça atualmente um monitoramento da concentração de poluentes nesses ambientes, principalmente no caso de metais pesados, e se estabeleçam os impactos ambientais causados.

A contaminação aquática por esses poluentes (metais pesados) é considerada uma das formas mais nocivas de poluição ambiental, uma vez que esses elementos não são degradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos causando intoxicação e envenenamento de seres vivos e até mesmo a dizimação da biota (JARDIM, 1983).

Considera-se metais pesados um grupo de elementos químicos caracterizados com base na densidade atômica, maiores que 6 g cm^{-3} , e que apresentam nocividade aos organismos vivos quando expostos em concentrações acima do permitido pela legislação. Incluem: Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Tl, Ni, Hg, dentre outros (ALLOWAY, 1993). Como apresentam-se, geralmente, em concentrações menores que 0,1% na crosta terrestre, também são conhecidos como elementos-traço; incluindo, nesse caso, os elementos Se e As.

O Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, por intermédio do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, define os parâmetros de qualidade para os diversos tipos de água, dentre eles metais pesados e, para cada tipo, são descritos os parâmetros de controle.

É bom ressaltar (TAVARES e CARVALHO, 1992) que alguns desses metais são essenciais à vida, pois suas concentrações naturais estão na faixa de parte por milhão (mg L^{-1}) ou parte por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$) e a natureza se encarrega de oferecer as quantidades necessárias para a manutenção saudável do ciclo vital. Entretanto, concentrações acima das naturais passam de toleráveis a tóxicas.

Segundo FÖRSTNER e WITTMANN (1981), esses elementos são empregados de maneira diversificada em várias indústrias, desde o refino do petróleo à produção de fertilizantes, apesar de existirem indústrias onde somente uma espécie de metal é significativamente envolvida, como exemplo o uso do cromo na indústria de curtimento de couros (curtumes).

O setor industrial constitui, atualmente, a principal e mais diversificada fonte de introdução de metais pesados no ambiente aquático, ocorrendo através da descarga de efluentes, não devidamente tratados, em rios e lagos (JARDIM, 1983). O motivo dessa preocupação deve-se aos impactos ambientais provocados por esses

elementos; como os incidentes ocorridos no Japão com Cr, Hg e Cd (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Existem muitas referências sobre a nocividade desse elemento aos seres vivos quando em grandes quantidades, principalmente no que tange a seus efeitos cancerígenos (SALA, et al., 1995).

Diante do elevado número de curtumes no Estado de Minas Gerais, cerca de 75 registrados, a maioria sem tratamento de efluentes (FEAM, 1994), há a necessidade de determinar a concentração de cromo, comparando-a com aquelas observadas naturalmente.

Até o momento, que se saiba, não consta nenhum estudo prévio a respeito das concentrações, bem como dos impactos, desse metal em cursos d'água adjacentes a curtumes no Estado de Minas Gerais, apesar da tentativa de redução das emissões de poluentes, em decorrência da implantação por algumas indústrias, de sistemas de controle.

As cargas (despejos) lançadas nos cursos d'água são ainda consideravelmente elevadas, em razão da diversidade de poluentes e, principalmente, do grande número de curtumes clandestinos na região.

Essas considerações logram à indústria de curtumes o título de uma das mais poluidoras, mesmo com o surgimento de uma preocupação ambiental sobre o destino dos resíduos provenientes do tratamento de couros.

Na Europa, essa preocupação ecológica só passou a ser ativa quando houve pressão dos grupos ambientalistas para que as leis fossem mais rigorosas, e que se tornasse cada vez maior a exigência de instalações adequadas ao tratamento das águas residuárias provenientes de curtumes (SALES e TEIXEIRA, 1991).

Atualmente, no Estado de Minas Gerais, o projeto de combate à poluição ambiental provocada pelos curtumes não tem apresentado bons resultados. Recentemente, foi divulgado o estabelecimento de parceria entre a Secretaria de Apoio a Micro e Pequenas Empresas de Minas Gerais - SEBRAE, a Federação das Indústrias de Minas Gerais - FIEMG, o Sindicato das Indústrias de Curtumes - SINDIPELES, o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da

Universidade Federal de Minas Gerais - DESA, e uma entidade alemã - GTZ, objetivando desenvolver a construção de uma Estação-Piloto de Tratamento para Efluentes Líquidos, iniciando no Curtume Itaúna Comércio e Indústria Ltda., em Itaúna-MG.

Este Projeto de Desenvolvimento Tecnológico, para controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de curtimento de couros e peles, foi iniciado em janeiro de 1995, e pretende desenvolver tecnologia pioneira, a baixo custo, para pequenos curtumes. Enquanto isso, as condições desses cursos d'água continuam sendo um sério problema para os ambientalistas.

O presente trabalho consta na determinação de cromo, pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica, em compartimentos abióticos (água, material particulado e sedimento) e bióticos (vegetação e peixe) de ecossistemas aquáticos em algumas localidades mineiras.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Os metais pesados

2.1.1. O problema

Atualmente, existe uma crescente preocupação com a qualidade da água em várias partes do mundo. Estudos epidemiológicos têm indicado forte associação entre a ocorrência de certas doenças cardiovasculares e câncer com a presença de metais-traços, em água potável, como Cr, Pb, Cd, dentre outros (MÉRANGER et al., 1981).

Há cerca de 20 elementos considerados tóxicos para os seres humanos, incluindo Cr, Hg, Cd, Pb, As, Mn, Zn, Cu, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os 10 primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, macromoléculas e ligantes presentes em membranas, o que muitas vezes lhes conferem as propriedades de bioacumulação, persistência no ambiente e de distorções nos processos metabólicos dos seres vivos, transformando concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos a longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Segundo NAMMINGA e WILHM (1977), os elementos Cr, Cu, Zn e Pb são os quatro metais mais freqüentes em efluentes industriais e domésticos. De acordo com Bryan, 1976, citado por FÖRSTNER e WITTMANN (1981), os principais fatores que influenciam a toxicidade desses metais em ecossistemas aquáticos são: forma sob a qual o metal é descartado para o corpo receptor; presença de outros metais que podem aumentar ou diminuir a sua toxicidade durante o metabolismo; variação dos fatores ambientais; condições físicas ou fisiológicas dos organismos afetados; e reação do organismo à presença do poluente.

Um aspecto característico da poluição por metais pesados deve-se principalmente à persistência desses elementos no meio aquático. Uma vez mobilizado, a quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja a forma. Esses contaminantes metálicos poderão ser introduzidos em determinados ambientes, em quantidades excessivas, a partir da descarga de efluentes industriais, de mineração e de esgoto. Uma variação no pH e no potencial de oxidação em águas naturais pode alterar o grau de complexação do metal na solução e, portanto, torná-lo mais biodisponível (JORDÃO, 1983).

O grau de toxicidade dos metais vai depender da dose ou do tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração. A absorção, tanto qualitativa quanto quantitativamente, difere no trato gastrointestinal, nos pulmões e na pele (TAVARES e CARVALHO, 1992). Por esse motivo, a determinação da concentração desses elementos é de suma importância no que tange à monitoração em ambientes aquáticos e terrestres e à biomonitoração em cabelo, sangue e urina.

2.1.2. Presença no compartimento abiótico

Segundo PEREIRA (1995), os metais em águas naturais podem estar presentes na forma coloidal, de suspensão e solução; sendo as partículas em suspensão e as coloidais constituídas de metais individuais (o que é raro) ou de misturas nas formas de hidróxidos, óxidos, silicatos e sulfetos. Os metais nas formas solúveis apresentam-se como íons simples, complexos ou quelatos organometálicos.

De acordo com o tamanho das partículas, HARRISON e LAXEN (1980) classificaram as menores que 10 nm como as presentes na forma solúvel, de 10 a 100 nm na forma coloidal, e de 100 a 1000 nm na forma particulada.

A especiação química de compostos inorgânicos e orgânicos, em sistemas aquáticos, tem sido muito estudada em águas naturais, especialmente para os elementos Fe, Hg, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, As, Cd e Pb, que estão sendo determinados por vários procedimentos e métodos em muitos países, por exemplo o Japão, por intermédio da marinha japonesa (NAKAYAMA et al., 1989).

A verificação da concentração de metais pesados em sedimentos de lagos ou rios é de importância particular em estudos geoquímicos e ambientais (AGEMIAN e CHAU, 1975), pois apresenta constituição análoga e representativa de seu meio, indicando o grau de poluição de determinada área.

Mesmo que os níveis mensurados na coluna d'água, em uma zona influenciada por descargas antropogênicas, estejam abaixo dos limites estabelecidos, a análise do sedimento certamente indicará a presença de metais que podem ter sido lançados em períodos anteriores, sendo remobilizados e retrabalhados pela “energia” do rio (TORRES, 1992).

Geralmente, a variação do conteúdo de metais pesados em sedimentos de rio pode ser caracterizada em razão do controle dos seguintes fatores: concentração do elemento, geologia da região, efeitos hidrológicos, tipo de vegetação presente, mineralização e outros (Dahlberg, 1968, citado por FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). O conhecimento da forma físico-química do metal geralmente é importante para poder caracterizar a biodisponibilidade metálica.

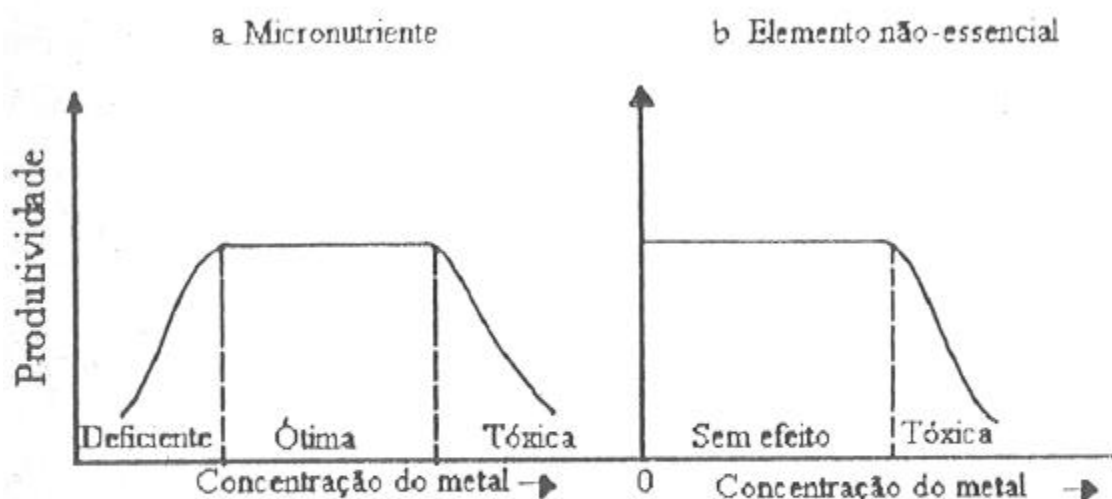
Grande proporção de metais, descarregados constantemente em sistemas aquáticos, é incorporada aos sedimentos. Por essa razão, esse material tem sido muito utilizado para se avaliar a poluição por metais em corpos d'água naturais, uma vez que os sedimentos atuam como compartimento concentrador de poluentes (JORDÃO, 1983). Entretanto, é bom ressaltar que a determinação da concentração total de metais em solos e sedimentos não é suficiente para avaliar o impacto ambiental causado por metais pesados (Ramos, 1994, citado por PEREIRA, 1995).

Acredita-se que, dependendo da forma em que a associação dos diversos metais ocorre em sedimentos aquáticos, diante de alterações físico-químicas e biológicas do meio, como turbulência, vazão, volume d'água, número e fluxo de elementos bióticos, esses materiais, no que tange ao recebimento desses poluentes, não irão se comportar apenas como depósito, pois poderão funcionar como fonte de contaminação para o meio, através do processo de ressuspensão, que, por sua vez, dependerá diretamente das condições físicas do meio (TORRES, 1992).

2.1.3. Presença no compartimento biótico

Nas plantas, segundo ALLOWAY (1993), muitos dos metais pesados são considerados essenciais quando em quantidades-traço (micronutrientes). Há, porém, aqueles que não exercem nenhuma função no ciclo biológico sendo classificados como não-essenciais (Figura 1).

Em geral, as plantas podem assimilar quantidades significativas de alguns metais através da absorção foliar, freqüente em regiões com volume aéreo de particulados (pó, poeira e fumaça) e absorção radicular, comum em ambientes cujo poluente encontra-se no solo, sedimento e na água; além da absorção via material adsorvido na planta, que ocorre somente por mecanismos de transporte ativo e passivo (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). Entretanto, em virtude da contaminação por crômio, em amostras de vegetação ribeirinha, se desenvolver via descarga de resíduos líquidos, a transferência desse poluente, para a planta, neste caso, tende a ocorrer através da absorção radicular.



FONTE: ALLOWAY, 1993

Figura 1. Curvas típicas de dose-resposta para metais essenciais e não-essenciais, respectivamente.

De acordo com ALBASEL e COTTENIE (1985), as interações ocorridas no sistema solo-planta são de natureza complexa e a disponibilidade de elementos-traço para as plantas varia consideravelmente em razão das condições do solo.

Em peixes, a análise de metais pesados tem como principal objetivo o uso desses organismos como monitores biológicos de poluição do meio aquático. A contaminação dos peixes pode induzir a transferência desses elementos pela cadeia alimentar.

FERNANDES et al. (1994) observaram concentrações de Cr, Pb, Zn e outros metais relativamente baixas, em peixes, quando comparadas às encontradas no compartimento abiótico da Lagoa de Jacarepaguá (RJ). Estes resultados confirmam o fato, geralmente registrado na literatura, de que os metais pesados, à exceção do Hg, atingem suas maiores concentrações na parte abiótica dos ecossistemas (PFEIFFER et al., 1985). Por outro lado, isto não significa que os metais não representam riscos para a população via ingestão de pescado.

A assimilação de metais-traço, essenciais ou não, por peixes e outros organismos aquáticos, depende da espécie, da idade e da disponibilidade dos contaminantes metálicos nas águas e nos sedimentos, além de fatores como temperatura, pH e salinidade. Eles podem ser incorporados via respiração, adsorção ou por alimentação (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981) .

2.2. O crômio

2.2.1. Histórico

O elemento químico crômio, localizado no 4º período da família 6B da tabela periódica, com número e massa atômica, respectivamente, 24 e 52, foi descoberto pelo químico francês Louis Nicholas Vanquelin, em 1797, como componente de um minério avermelhado, o cromato de chumbo (PbCrO_4), e isolado em 1798 através da redução do CrO_3 com carvão mineral em altas temperaturas (ROCHA, 1983).

A partir de 1959, o crômio passou a ser considerado micronutriente essencial aos seres humanos, e a sua deficiência é caracterizada por anomalias no crescimento e na longevidade de animais de laboratório, comprometendo os processos metabólicos da glicose, lipídeos e proteínas (FELCMAN, 1988), embora a faixa de concentração para garantir sua essencialidade seja bastante estreita.

O nome crômio foi derivado da palavra grega “chroma”, que expressa “cor”, em razão desse elemento estar presente em diversas substâncias coloridas. Por este motivo, seus compostos têm sido largamente usados como pigmento e no curtimento de couros (ENSMINGER et al., 1990).

2.2.2. Ocorrência

As fontes de emissão de crômio podem ser de origem natural (crômio mineral, presente no solo) ou antropogênica, como as atividades de extração do crômio a partir da cromita, de indústrias químicas, de corantes, cromagem eletrolítica e de curtição (Navarrete, 1985, citado por BORDIGNON et al., 1987).

A química do cromo é de particular interesse, em virtude de seus estados de oxidação estarem relacionados com sua toxicidade (SEIGNEUR e CONSTANTINOU, 1995).

De acordo com DELLIN et al. (1976), os estados de oxidação do cromo mais comuns são +2, +3 e +6, apesar de compostos e íons contendo cromo nos estados -2, -1, 0, +4 e +5 também serem reportados. A reação de Cr(CO)_6 com soluções alcalinas produz compostos contendo cromo nos estados -1 e -2 ; e a redução de $\text{K}_3\text{Cr(CN)}_6$ em amônia líquida produz $\text{K}_6\text{Cr(CN)}_6$, que pode conter cromo no estado de oxidação zero.

O cromo divalente é um bom agente redutor. Suas soluções são azuis e rapidamente oxidadas pelo ar para Cr(III). Está presente somente em soluções sem oxigênio, por causa da fácil oxidação (SEIGNEUR e CONSTANTINOU, 1995).

A forma trivalente, com poucas exceções, apresenta-se hexacoordenada. O íon hexaquo $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$, que possui uma geometria octaédrica, ocorre em solução aquosa e em numerosos sais, como hidratos, exemplo $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]\text{Cl}_3$. Já o Cr(VI) é hidrolisado extensivamente em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. Suas espécies hidrolíticas muito bem estabelecidas são os íons HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ROCHA, 1983).

As espécies de Cr(IV) e Cr(V) são relativamente instáveis; sendo os compostos CrO_2 e CrOF_3 respectivamente os mais conhecidos. Várias espécies aquosas de Cr(IV) e Cr(V) têm sido consideradas intermediárias em reações de oxidorredução. Atualmente admite-se que, além do Cr(VI), espécies intermediárias como o Cr(V) também podem ser carcinogênicas. Em valores de baixo pH, espécies de Cr(III) são formadas via Cr(V); mas na faixa de pH 5 a 7, espécies de Cr(V) solúveis são estabilizadas (SALA et al., 1995).

O Cr(VI) não é encontrado em sistemas biológicos, porque sofre polimerização em meio neutro; em geral não está presente nos alimentos, e é provável que em baixas quantidades sofra redução no trato intestinal. Essa forma, geralmente ligada ao oxigênio, é um potente agente oxidante; seus íons mais importantes são cromatos e dicromatos, os quais são facilmente reduzidos para a

forma Cr(III) em presença de matéria orgânica, além de aminoácidos como metionina, cistina e cisteína presentes em materiais biológicos (FELCMAN, 1988).

Os estados de oxidação mais comumente encontrados no ambiente são +3 e +6. Acredita-se que a forma trivalente pode ser oxidada para a hexavalente através de reações com manganês, embora somente em condições extremas essa oxidação tende a ocorrer (SEIGNEUR e CONSTANTINOU, 1995).

De acordo com ROCHA (1983), a forma hexavalente representa, depois da trivalente, o estado de oxidação mais estável do elemento. O óxido de cromo (VI) tem caráter ácido, e dele deriva o ácido crômico (H_2CrO_4), conhecido apenas em solução aquosa. Por condensação com eliminação de água, origina ácidos policrômicos como o dicrômico ($H_2Cr_2O_7$), tricrômico ($H_2Cr_3O_{10}$) e tetracrômico ($H_2Cr_4O_{13}$). Essa forma, hexavalente, encontra-se presente em minerais e em compostos usados na indústria química e, a partir dos resíduos destes processos de industrialização, pode incorporar-se principalmente nas águas, enquanto a trivalente se manifesta, em geral, nos seres vivos e no solo (FLEISCHMANN ROYAL, s.n.t). No Quadro 1, são apresentadas concentrações de cromo total presentes em alguns materiais.

Quadro 1. Concentração de cromo em alguns materiais

MATERIAL	CONCENTRAÇÃO ($mg\ L^{-1}$)	
	TAXA DE VARIAÇÃO	MÉDIA
Crosta Continental	80 -200	125
Solo	10 -150	40
Carvão	10 - 1000	20
Água Fresca	0,0001 -0,08	0,00018
Água do Mar	0,00004 -0,0005	----
Plantas Marinhas	----	1,0
Plantas Terrestres	----	0,2
Animais Marinhos	0,2 - 1,0	----
Mamíferos	----	0,3

Fonte: Nat. Acad. of Sci., 1974, citado por FLEISCHMANN ROYAL, s.n.t.

2.2.3. Comportamento na água

Em solução aquosa, o cromo apresenta-se somente nos estados de oxidação +2, +3 e +6. Em pH próximo de 6, precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_2$, que é também facilmente oxidável (ROCHA, 1983).

Por causa das diferentes toxicidades, em amostras de água, das espécies $\text{Cr}(\text{VI})$ e $\text{Cr}(\text{III})$, bem como entre os íons hidratados, livres e seus complexos estáveis, é necessária a determinação da forma físico-química deste elemento é necessária em relação ao seu conteúdo total no meio (STEIN e SCHWEDT, 1994).

Segundo SEIGNEUR e CONSTANTINOU (1995), a reatividade das duas formas de cromo, tri e hexavalente, varia enormemente quando em associação com substratos orgânicos e sólidos particulados, sendo estes muito mais eficientes para o $\text{Cr}(\text{III})$.

É provável que a maior parte dos íons Cr^{3+} fique adsorvida a partículas sólidas em suspensão, ou esteja ligada à matéria orgânica, sugerindo que as partículas orgânicas possam reduzir-se e ligar-se ao elemento, deixando o $\text{Cr}(\text{VI})$ remanescente na solução, que permanece preferencialmente dissolvido, a menos que seja reduzida à forma trivalente (FELCMAN, 1988).

STEIN e SCHWEDT (1994) observaram que espécies de $\text{Cr}(\text{III})$ em duas amostras de águas residuárias estavam associadas com partículas macromoleculares (complexadas ou na forma coloidal), encontrando valores de 36 e 46% de cromo na forma de complexo estável; 15 a 25% na forma de colóide, e somente pequena fração na forma iônica, que é particularmente tóxica.

Alguns estudos (NAKAYAMA et al., 1989) mostram que elementos oxiaácidos como Cr, I, Se, Te, As e Sb estão presentes em mais de dois estados de oxidação em água do mar. A ocorrência de menores estados de oxidação é atribuída a processos biológicos que tendem a tornar o meio redutor.

Acredita-se que a forma de cromo trivalente prevalece em água de rio, em razão do meio ser literalmente redutor (presença de matéria orgânica) e do processo da fotorredução que ocorre na superfície d'água, além do fato de ecossistemas localizados próximos a descargas de curtumes receberem compostos ricos em

Cr(III). Essa colocação pode ser evidenciada em trabalhos como o de TORRES e TORRES (1991) que, analisando águas do rio Parnaíba, o qual percorre trechos próximos a curtiúmes, no município de Teresina - PI, detectaram por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 540 \text{ nm}$) somente a presença de íons Cr(III); a forma hexavalente ficou abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

Entretanto, alguns autores como BEAUBIEN et al. (1994), analisando águas coletadas no lago Ontário (Canadá), verificaram que a forma dissolvida de Cr(VI) foi a espécie predominante na coluna d'água, e a alta concentração de Cr(III) no material particulado mostra ocorrência de transferência substancial de cromo aos sedimentos e desequilíbrio entre a entrada do elemento e sua concentração na coluna d'água.

MULLINS (1984) detectou na fração dissolvida de amostras de águas naturais concentrações de Cr(VI) maiores que Cr(III). NAKAYAMA et al. (1989), que encontraram Cr(VI) como a forma predominante em água do mar, concluíram ser o Cr(VI) a forma termodinamicamente mais estável nesse meio. Ao mesmo tempo, FELCMAN (1988) considera a forma hexavalente como bastante estável na água.

Segundo SEIGNEUR e CONSTANTINOU (1995), reações químicas que convertem o Cr(III) a Cr(VI) e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio. Embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração.

O estudo das espécies de cromo é complicado, principalmente por causa da dicotomia $\text{Cr(VI)} \leftrightarrow \text{Cr(III)}$. SOUZA e WAGENER (1995), analisando Cr(VI) em águas estuarinas, observaram que a acidificação, freqüentemente utilizada para preservação das amostras, aumenta a perda do Cr(VI) por redução.

Conclui-se, portanto, que a espécie de cromo predominante na coluna d'água ainda não é bem estabelecida pela literatura.

Os limites máximos de cromo permitidos pelo CONAMA (1986), para águas Classes 1 e 2, é de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para íons Cr(III) e $0,05\mu\text{g L}^{-1}$ para íons Cr(VI); valores também expressos pela Portaria Nº 56 - BSB de 14/03/77, do Ministério da

Saúde, e adotados pela Organização Mundial da Saúde - OMS, para os países europeus (FELCMAN, 1988).

As águas Classe 2 (tipo de água estudada neste trabalho) são aquelas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; à criação natural e, ou, intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Segundo FÖRSTNER e WITTMANN (1981), o cromo é encontrado em níveis naturais na água do mar ($0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, para água de superfície e $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, para águas profundas) e em água continental ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

As águas fornecidas às populações nas diversas regiões geográficas, apesar de variarem bastante, também apresentam normalmente baixas concentrações de cromo. Embora se observem oscilações na sua concentração em tecidos humanos, dificilmente pode-se atribuí-las às variações no teor em água potável (FELCMAN, 1988).

A concentração média de cromo para água potável, considerada satisfatória deve ser de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, podendo variar de 0,1 até $6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Siff, 1987, citado por STEINNES e SINGH, 1994). Em pesquisas sobre o nível de cromo, dentre outros metais, em águas potáveis no Canadá, foram observados valores máximos de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (MERANGER et al., 1981).

2.2.4. Comportamento no organismo animal

No organismo, o cromo, em nível celular, está diretamente associado com o metabolismo da glicose, possivelmente como co-fator para insulina (facilitando o transporte da glicose para a célula) através da formação de um complexo ternário entre os sítios da membrana, a insulina e o cromo (Mertz, 1969, citado por FELCMAN, 1988). Isto deve-se à capacidade desse íon em permitir a passagem de glicose através da membrana celular, diminuindo a possibilidade de se contrair diabetes. Estudos realizados em populações das Filipinas e da Tailândia, onde essa

doença praticamente inexistente, apresentaram, no sangue, concentrações de cromo trivalente cinco vezes superior ao normal (PURDY, 1964).

Quando a ingestão de cromo em adultos é feita na dosagem de 50 a 150 µg/dia, assegura-se uma absorção “saudável” e garante-se a sua ação como micronutriente essencial ao organismo (SHIMMA, 1995). Com isso, os problemas cardiovasculares e, principalmente, o diabetes se manifestam em menor escala (FLEISCHMAN ROYAL, s.d). Entretanto, é bom ressaltar que o cromo não representa a cura para o diabetes, tão pouco é um substituto para a insulina.

A forte afinidade do Cr(III) com a insulina, que ocorre em meio neutro (pH 7,4), não é surpresa, pois como a insulina é uma proteína, a interação entre Cr(III) e proteínas já há muito é conhecida, principalmente através do uso de compostos de cromo pela indústria de curtimento de couros (PURDY, 1964).

A capacidade deste elemento em formar compostos coordenados e quelatos é a característica que permite ao cromo se tornar disponível para os sistemas biológicos. Experiências “in vitro” e em animais têm demonstrado substancial diferença na atividade biológica de diferentes compostos de cromo, embora as formas químicas desse elemento nos alimentos não sejam ainda elucidadas devidamente (FELCMAN, 1988 e BORDIGNON et al., 1987).

Complexos de cromo de alta biodisponibilidade têm sido identificados em levedo de cerveja, fígado de bezerros, queijo tipo americano e germe de trigo (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989).

No que tange à absorção de cromo pelo organismo, esta parece ser incompleta e diferente para as duas formas em que o mineral encontra-se nos alimentos. O íon Cr(III) é absorvido com escassez pelo homem e pelos animais, com valores na faixa de 0,5 a 1,0%, enquanto a forma de complexo orgânico biologicamente ativo, conhecido como GTF (fator de tolerância à glicose), apresenta taxa bastante elevada, cerca de 10 a 25%. O cromo inorgânico absorvido deve ser transportado para sítios onde a incorporação com o complexo orgânico possa ocorrer (HUNT e GROFF, 1990).

Esse agente dietético, GTF, apresenta como componente ativo o íon Cr^{3+} ; sua ação está estritamente associada à insulina; parece que o GTF aumenta a ação desse hormônio ao nível dos tecidos e, assim, o cromo presente nesse complexo fortalece sua ação. Na ausência de GTF, demonstrou-se que a glicose injetada na corrente sanguínea é removida mais lentamente que em situações normais. O mesmo tipo de resposta é observada na ausência de insulina (FLEISCHMANN ROYAL, s.d).

A acidez estomacal favorece a redução do Cr(VI) a Cr(III) , cuja absorção gastrointestinal é menor que 1% (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Uma vez que a concentração de cromo, na maioria dos tecidos e órgãos humanos, é diminuída com a idade, leva-se a acreditar que a absorção deste elemento é difícil. De fato, a afinidade biológica do cromo está relacionada com o tipo de composto e não exclusivamente com o elemento em si (FELCMAN, 1988).

ENSMINGER et al. (1990), durante seus estudos, observaram que a absorção desse elemento é impedida por oxalatos e fitatos, e que os elementos zinco e vanádio antagonizam os efeitos do cromo durante seu metabolismo.

No que diz respeito à excreção, aproximadamente 80% do cromo absorvido é eliminado pela via urinária, geralmente na forma de complexos de baixo peso molecular (National Council of Canada, 1977, citado por BORDIGNON et al., 1987). Entretanto, essa excreção, bem como absorção, parece ser afetada pelo *Diabetes mellitus*, pois seus pacientes insulino-dependentes excretam duas a três vezes mais cromo que pessoas não-diabéticas. Segundo HUNT e GROFF (1990), na urina, essa concentração, para pessoas normais, deverá ser menor que $1\mu\text{g}$ por dia.

2.2.5. Comportamento no organismo vegetal

O elemento químico cromo não é considerado micronutriente para as plantas. Apesar de FELCMAN (1988) acreditar que espécies vegetais possam ter exigências variadas de cromo e uma habilidade diferente em absorver pequenas

quantidades do solo, a essencialidade do elemento para as plantas não foi ainda comprovada.

Skeffington et al., 1976, citado por McGRATH e SMITH (1993), observaram que as espécies de cromo hexavalente inibem o crescimento de raízes e brotos durante o crescimento de mudas de cevada. Segundo Breeze, 1973, citado ainda por McGRATH e SMITH (1993), as concentrações de cromo em plantas que crescem em regiões contendo resíduo de mineração e outros tipos estão comumente na faixa de 10-190 mg kg⁻¹, sendo a forma de cromo tóxica, que se acumula durante o desenvolvimento da planta, o íon Cr(VI).

O cromo é quase sempre detectado em vegetais por métodos sensíveis. A variação na concentração é muito grande e, provavelmente, depende da espécie da planta, do tipo de solo e da estação na qual a planta foi colhida (FELCMAN, 1988).

O Cr(VI) que se encontra no solo é absorvido pelas raízes das plantas, onde é reduzido. Os agentes redutores nas raízes não foram ainda caracterizados, já que carboidratos da parede celular, os ácidos orgânicos simples, bem como os fenóis poderiam ser os responsáveis (SALA et al., 1995).

A concentração na parte foliar, em geral, tende a mostrar pequeno relacionamento com o conteúdo total de cromo no solo (McGRATH e SMITH, 1993). Na maioria das vezes, plantas que tendem a acumular ferro acumulam cromo, e as chamadas antidiabéticas possuem concentração de cromo maior que em outros tipos de plantas medicinais (FELCMAN, 1988).

Altas concentrações de metais no solo, dentre eles o cromo, nem sempre vão indicar altos níveis desses elementos nas plantas: há dependência de diversos fatores, como: pH, CTC, matéria orgânica, umidade e outros (ALBASEL e COTTENIE, 1985).

2.2.6. Comportamento no solo

O cromo está presente na superfície terrestre sob a forma do minério cromita; óxido misto de fórmula geral FeO.Cr₂O₃, que contém ainda quantidades

variáveis de Mg e Al. É considerado o 7º elemento mais abundante da Terra, e o 21º em abundância nas rochas, em concentração média de 100 mg kg^{-1} (McGRATH e SMITH, 1993).

Na verdade, o maior interesse em relação à concentração de cromo nos solos é a quantidade de cromo que as plantas possam absorver (FELCMAN, 1988), e sua possível mobilidade nos solos (BARTLETT e KIMBLE, 1976a), além de uma preocupação em relação à comprovada toxicidade, mesmo em baixas concentrações, para plantas e animais.

A concentração de cromo, no solo, considerada crítica para o crescimento das plantas é de 75 mg kg^{-1} (Linzon, 1978, citado por STEINNES e SINGH, 1994).

FODOR e FISCHER (1995) observaram, através de extração sequencial, que, dependendo do tipo de solo, o cromo pode existir preferencialmente na forma hexavalente ou trivalente.

O cromo é um dos elementos menos móveis no solo, onde geralmente ocorre como hidróxidos e óxidos insolúveis. Segundo McGRATH e SMITH (1993), a insolubilidade desse elemento em solos pode ser atribuída à formação de óxidos hidratados de Cr(III) misturados ou ocluídos em óxidos de ferro.

No solo, os íons Cr(III) são extremamente insolúveis; em valores de pH acima de 5,5, precipitam. Bem ao contrário, íons Cr(VI) são bastante solúveis, sendo o cromato a forma predominante em valores de pH acima de 6,0 (FRANKENBERGER JR. e LOSI, 1994).

Teoricamente a oxidação de Cr(III) ocorre a potenciais redox normalmente encontrados em solos bem aerados (BARTLETT e KIMBLE, 1976b), enquanto a redução do Cr(VI) ocorre em solos ricos em matéria orgânica.

De acordo com FELCMAN (1988), a concentração de cromo encontrada nos solos varia desde quantidades-traço até $250 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, como Cr_2O_3 , apesar de alguns autores como Shacklette e Boerngen, 1984, citados por McGRATH e SMITH (1993), afirmarem que a faixa de concentração desse elemento nos solos varia de 1 a $2000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

Acredita-se que o Cr(III) apresente influência na fertilização do solo, pois o lodo resultante do processo de curtimento é importante para as culturas agrícolas, por restringir o empobrecimento de substâncias orgânicas, gerar condicionamento e agir como fertilizante (ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO RIO GRANDE DO SUL, 1989), embora saiba-se que essa fertilização não aconteça em razão do crômio, pois esse elemento não é micronutriente para as plantas.

O ânion cromato é a forma mais disponível em solos de elevado pH e baixo teor de matéria orgânica. O grau de toxicidade por Cr(VI) na planta vai depender do aumento do potencial para redução de Cr(VI) para uma forma menos tóxica, Cr(III). A adição de matéria orgânica, processo que ocorre naturalmente durante a fertilização do solo (McGRATH e SMITH, 1993), contribui para essa redução.

2.2.7. Toxicidade

Do ponto de vista ocupacional, os compostos de Cr(III) são considerados menos tóxicos em comparação à forma hexavalente, embora praticamente todos os trabalhadores em indústrias que manipulam compostos de crômio estejam expostos tanto às formas tri quanto as hexavalentes (BORDIGNON et al., 1987).

É bom ressaltar que não é somente a solubilidade e a oxidação no tecido celular que são responsáveis pela toxicidade do crômio; a redução a Cr(III) pode ter como consequência um aumento anormal dessa espécie, causando desequilíbrio celular, o que deixa de ser benéfico (FELCMAN, 1988).

Estudos com trabalhadores expostos a períodos prolongados de Cr(III) mostraram indícios claros de aumento no conteúdo total do mineral no soro sanguíneo, observando-se valores de $9,4 \text{ nmol L}^{-1}$ para trabalhadores de indústrias de curtimento, e de $2,9 \text{ nmol L}^{-1}$ para pessoas de um grupo referencial, sendo que nos trabalhadores, a excreção urinária média de crômio foi quatro vezes superior a do grupo de referência (Randall e Gibson, 1987, citado por STOECKER, 1991).

Os íons Cr^{3+} presentes em alimento ou na água, em quantidades controladas, apresentam pouco efeito em mamíferos e nenhuma atividade mutagênica em

bactérias (BORDIGNON et al., 1987), embora os compostos hexavalentes sejam aproximadamente 100 vezes mais tóxicos que os sais de crômio trivalente (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Estudos “in vitro” feitos com bactérias pelo National Research Council Canada, 1977, citado ainda por BORDIGNON et al. (1987), mostraram que compostos de Cr(VI) modificam as bases guanina e citosina do DNA, acarretando erros na transcrição do código genético em divisões subseqüentes.

De acordo com SALA et al. (1995), atualmente tem sido proposto que, além de espécies de Cr(VI), cujo efeito carcinogênico é bem definido em muitos compostos, espécies intermediárias como o Cr(V) também são carcinogênicas, por isso, a formação dessas espécies a partir do Cr(VI) lançado pelas indústrias não pode ser ignorada.

No que se refere à presença de metais em alimentos, a legislação brasileira, através do decreto 55871 de 26/03/65 do Ministério da Saúde, que trata de aditivos acidentais e incidentais, estabelece o limite de crômio em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para qualquer alimento (FLEISCHMANN ROYAL, s.n.t.).

Apesar de sua deficiência causar problemas como hiperglicemia, distúrbios de crescimento, opacidade da córnea e aumento do colesterol (SHIMMA, 1995), é importante uma avaliação da necessidade de se limitar a concentração de crômio biologicamente ativo, já que o Cr(III) inorgânico é mal absorvido e o Cr(VI), em geral, é absorvido acidentalmente.

É bom ressaltar que, quando este elemento é absorvido em excesso pelo organismo, acima da faixa tolerável, ele tende a ser carcinogênico (FELCMAN, 1988 e SHIMMA, 1995).

Dada a dicotomia em relação à notória nocividade de espécies de Cr(VI), e a não-aparente do Cr(III), a redução Cr(VI) para Cr(III) tem sido utilizada como resposta para contaminações por Cr(VI) em solos e águas (FRANKENBERGER JR. e LOSI, 1994). Embora, dependendo da concentração de Cr(III), possa haver inconveniências no que tange à toxicidade.

2.3. Curtimento

2.3.1. O processo industrial

O curtimento é uma atividade que tem por fim a preservação permanente de couros e peles de animais. Inicialmente sua função era preservar couros e peles da ação destruidora das bactérias pela aplicação de taninos existentes em alguns vegetais. Atualmente, por causa da evolução da indústria de produtos químicos e mecânica, passou-se a dar aos couros outras qualidades, como maciez, resistência, elasticidade, espessura, dentre outras, possibilitando assim a sua aplicação na fabricação dos mais diversos artefatos (BANCO DO NORDESTE, 1964). Durante o curtimento, ocorre o fenômeno da reticulação, que resulta no aumento da estabilidade de todo o sistema colágeno.

Na estabilização do colágeno, as principais teorias indicam que o Cr(III) se coordena diretamente aos grupamentos carboxílicos dos ácidos glutâmico e aspártico (Mertz, 1969, citado por FELCMAN, 1988).

Denominam-se couros as peles dos grandes animais como bois, cavalos, e conservam o nome de peles aos pequenos animais como bezerros, cabras, coelhos (SALGADO, 1945). Embora utilize-se também a palavra couro para caracterizar a pele já processada. A pele propriamente dita é um tegumento formado por derme e epiderme, sendo a primeira a parte mais importante para o curtidor, por ser a camada que será transformada em couro; é constituída por proteínas fibrosas chamadas colágenos.

A tanagem ou curtição da pele é função do tipo de substância (inorgânica: sais metálicos, e orgânica: taninos) utilizada no processo. Igual ao tanino vegetal, certos sais minerais de crômio, alumínio, ferro, etc. têm a propriedade de formar com a gelatina um composto insolúvel em água, sendo por isso utilizados para transformar, de maneira rápida e econômica, a pele em couro; merecendo atenção o emprego de alúmen e de sais de crômio (GROZZA, 1984).

Encontra-se no comércio grande número de produtos rotulados erroneamente de taninos sintéticos, pois nenhum apresenta qualquer relação com o verdadeiro ácido tânico. São compostos derivados do alcatrão da hulha (SALGADO, 1945). Esses compostos comportam-se de maneira semelhante aos naturais, mas seu rendimento é superior e oferecem um couro “branco”, de maior resistência ao calor e à luz (GROZZA, 1984).

2.3.2. A problemática dos rejeitos

Em geral, as condições dos cursos d’água receptores de despejos das indústrias de curtimento são preocupantes no que concerne à poluição ambiental, pois, além de substâncias putrecíveis, contêm ainda sais tóxicos de crômio, álcalis e compostos de enxofre, ferindo a Legislação Estadual de Minas Gerais, através do decreto ambiental Nº 21228 de 10/03/81. Este decreto tornou obrigatória a licença de instalação de toda nova indústria, e assinatura de termo de compromisso das antigas, para se adaptarem às normas de proteção ambiental, no que se refere ao tratamento dos rejeitos.

Segundo PERES (1991), dos 48 curtumes em atividades reconhecidos pela Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais - FEAM, apenas um possui estação de tratamento de efluentes. Os demais (alguns já completaram um século de existência) continuam jogando diariamente seus dejetos praticamente “in natura”, nos cursos d’água, ferindo a legislação estadual.

Os sais de crômio, além de nocivos, dificultam a purificação desses despejos, inibindo o tratamento biológico e a digestão do lodo, devendo, por isso, ser eliminados (IMHOFF e IMHOFF, 1986). É comum em época de chuva adicionar, durante o processo de curtição, 3% de produtos químicos em excesso, para garantir um bom desempenho, o que acaba agravando as condições desse corpo receptor.

Segundo a Resolução Normativa Nº 010/86, do Conselho de Proteção Ambiental- COPAM, sobre normas e padrões de qualidade no lançamento de águas, a concentração máxima permitida para efluentes industriais é de 0,5 mg L⁻¹ para

crômio na forma hexavalente e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para sua forma trivalente. Embora saiba-se que, em razão do não tratamento destes efluentes, esses valores raramente são encontrados dentro dos limites recomendados.

A indústria de curtimento é uma das mais atrasadas no que diz respeito à proteção ambiental, pois os curtumes vêm protelando o termo de compromisso que assumiram, e outros administram o pagamento de multas. É bom ressaltar que isso só ocorre porque esse setor tem uma participação relevante na economia brasileira, abastecendo o mercado interno e externo. Os curtumes mineiros respondem por 10% da produção nacional de couros (PERES, 1991).

Apesar desses despejos industriais apresentarem, na sua maioria, compostos de crômio trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor (vazão, grau de aeração, temperatura, pH, profundidade e distância entre

os vários despejos), a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) pode ser favorecida colocando em risco a fauna, a flora, e talvez, a população que dependa da utilização destas águas (ROCHA, 1983). Daí a importância de se conhecer o nível de crômio, seja como Cr (VI), seja Cr(III), nos rios, principalmente daqueles que correm próximos a curtumes.

No Quadro 2, são apresentadas algumas categorias de indústrias potencialmente poluidoras, com relação a alguns metais pesados; especificando os principais elementos químicos empregados durante o processamento de seus produtos.

Quadro 2. Indústrias de alto potencial poluidor em relação a metais pesados

INDÚSTRIAS	METAIS PESADOS					
	Cr	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Eletrodeposição	x		x			x
Mineração e Metalurgia	x	x	x	x	x	x
Baterias		x		x	x	x
Química	x	x	x	x	x	x
Eletrônica			x	x	x	x
Tintas e Corantes	x	x	x	x	x	
Curtumes	x					

Fonte: JARDIM (1983).

2.3.3. A química do crômio no curtimento

Uma das principais e mais peculiar aplicação industrial do crômio é sua utilização como agente tanante no curtimento de couros (FELCMAN, 1988). Foi desenvolvida empiricamente e fundamentada, posteriormente, pela química dos compostos de coordenação.

Segundo GUSTAVSON (1956), o crômio forma compostos polinucleares de grau intermediário de estabilidade, como em solução aquosa, dando origem a

compostos do tipo $-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-$, com protolização. Porém, tal mudança protolítica não é restrita ao cromo. Outros metais como ferro e alumínio também mostram essa tendência. A diferença, no entanto, deve-se ao grau intermediário de estabilidade, o que geralmente apresenta uma protólise equilibrada e reativa. Além do mais, o cromo forma centros estáveis quando ligados a grupos carboxílicos; e é esta combinação que dá propriedades decisivas a ação tanina do metal.

O curtimento ao cromo é um método generalizado, pois é revolucionário na arte de curtir (GROZZA, 1984). Tem aplicação geral na obtenção de todos os artigos de couro, por isso, é o mais interessante sobre todos os pontos de vista e seus produtos se distinguem pela perfeição e durabilidade (SALGADO, 1945).

O processo de curtição é a transformação do colágeno da pele em couro através do entrelaçamento, “cross-linking”, das protofibrilas do colágeno, onde o cromo reage principalmente com os grupamentos carboxílicos livres dos aminoácidos das proteínas (ácidos glutâmico e aspártico), formando complexos estáveis (FELCMAN, 1988).

Em geral, o processo de curtição consiste primeiramente em um tratamento em meio alcalino, usado para remoção da camada externa da pele. O segundo estágio consiste em condicionar a pele em salmoura e adicionar compostos de cromo trivalente para a real tanagem do couro (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

São dois os processos comumente usados durante o curtimento ao cromo: a um só banho e a dois banhos, sendo o primeiro mais econômico e mais fácil de ser aplicado, por exigir instalação mais simples (SALGADO, 1945). Alguns curtidores, no entanto, preferem uma associação entre esses dois métodos (GROZZA, 1984).

No processo a um só banho ocorre a combinação direta da fibra com um sal básico de cromo. Para isto, mergulha-se a pele em solução de sal de cromo, que tornou-se básico pela adição de um carbonato alcalino. Diversos processos foram estudados, sendo o de Procter o mais importante, pois faz uso do alúmen de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). As peles são postas em banho de alúmen com carbonato de sódio e certa proporção de NaCl, variável com o peso das peles. A ação do sal (NaCl)

consistirá em protegê-las contra o poder adstringente, alcalino, do sal de crômio. Durante este tipo de curtimento há absorção e fixação pela fibra de determinada quantidade de ácido sulfúrico, que é posto em liberdade por hidrólise do sal; convém eliminá-lo tanto quanto possível (SALGADO, 1945).

O princípio do processo a dois banhos, considerado mais simples, consiste em mergulhar a pele em uma solução de ácido crômico em banho redutor; este ácido é reduzido a óxido de crômio que será fixado pelas fibras. Formar-se-á um corpo insolúvel e imputrescível, que é o couro ao crômio. Recorre-se então ao bicromato de potássio (ou de sódio) para formar o ácido crômico. As peles são tratadas neste primeiro banho, constituído de bicromato de potássio e ácido clorídrico, e depois mergulhadas em um segundo banho (redutor), formado de hipossulfito de sódio e ácido clorídrico. Mergulhadas neste segundo banho, satura-se com ácido crômico, que é então reduzido a óxido de crômio.

Uma das principais diferenças entre couros curtidos a um só banho e a dois banhos reside no fato de se formar, neste último processo, um precipitado de enxofre livre, produzido pela oxidação do anidrido sulfuroso, entre as fibras do couro no momento em que ocorre a redução, fenômeno que não se verifica no processo a um só banho.

No que tange à recuperação dos sais de crômio, esta poderá ser feita pela adição de cal à solução residual de bicromato, a fim de precipitar o ácido sulfúrico livre sob a forma de sulfato de cálcio; o precipitado é separado por filtração, e no líquido filtrado, é adicionado um excesso de cal para precipitar o crômio na forma de óxido. Ao precipitado é adicionado carbonato de sódio em forno (900 a 1100°C) para a formação de cromato e, por fim, em bicromato, pela adição de ácido sulfúrico, para ser reaproveitado no processo (SALGADO, 1945).

2.4. Técnicas utilizadas na determinação de cromo

Com respeito ao controle ambiental, existe um interesse elevado no desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas utilizadas na quantificação de elementos-traço nos ecossistemas aquáticos e terrestres, por causa dos efeitos tóxicos que muitos deles provocam nos seres vivos.

Em geral, menores concentrações e determinações mais apuradas necessitam de técnicas mais sensíveis. É bom ressaltar, no entanto, que a determinação de cromo, a níveis de traços, pode se tornar complicada devido sua química em solução aquosa, especialmente em baixas concentrações, ser muito complexa.

As determinações de pequenas concentrações de cromo (mg L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) poderão ser feitas por técnicas como espectrofotometria de absorção atômica (EAA), espectrofotometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrofotometria de emissão atômica (EEA), polarografia, espectrofotometria UV-Vis, dentre outras.

2.4.1. Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

A espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica largamente utilizada em análises rotineiras, em virtude de seu baixo custo de operação de sua facilidade em poder analisar grande número de amostras em pouco tempo. Cerca de 60 elementos químicos podem ser determinados por esta técnica; porém, quando a especiação química é requerida, devem-se empregar técnicas de separação (KORN et al., 1994).

Essa técnica determina o cromo total presente na solução (FELCMAN, 1988); não mostrando diferenças para concentrações de amostras contendo cromo nas formas trivalente ou hexavalente. No entanto, GREEN (1975) percebeu que o estado trivalente apresenta melhor resposta de absorção, sendo necessário converter todo o cromo presente em íons Cr^{3+} , por adição de água oxigenada, em meio de ácido perclórico, resultados estes não confirmados nesta pesquisa.

MULLINS (1984) determinou espécies de crômio em águas naturais por EAA, separando os íons Cr(III) e Cr(VI) por co-precipitação com óxido de ferro (III) hidratado e o crômio total dissolvido, que foram determinados separadamente pela conversão para Cr(VI), extraído com pirrolidina ditiocarbamato (APDC) em metilisobutilcetona (MIBC), utilizando chama de ar-acetileno.

TAYLOR e SHILLER (1995) relataram comparações de concentrações para vários elementos, dentre eles o crômio, realizadas por três agências de controle, por meio da técnica de EAA, em águas coletadas no rio Mississippi, para amostragem, processamento e determinação.

Já POSTA et al. (1993) utilizaram a EAA acoplada à HPLC (HPF-AS) para detecção e distinção de Cr(III) e Cr (VI) em água potável, efluentes e soluções extratoras de solo, obtendo limites de detecção de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr(III) e $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr(VI), com desvio-padrão relativo de 1%.

Quanto a análise de crômio em plasma sanguíneo por EAA com atomização eletrotérmica, utilizando o método de adição-padrão, MORRIS et al. (1992), obtiveram concentrações que variaram de $3,6$ a $6,5 \text{ nmol L}^{-1}$, após ingestão oral de 75g de glicose, pois é sabido da ação desse elemento no metabolismo da glicose.

No que se refere aos interferentes, ABDALLAH et al. (1984) comentaram que as interações metal-metal na chama são complicadas; pois, quando Fe ou Ni estão presentes na solução de crômio a ser analisada, há possibilidade de formação de compostos relativamente não-voláteis entre Cr/Fe e Cr/Ni. Estes autores colocaram como minimizadores das interferências o ácido bórico, ácido sulfosalicílico e cianeto de potássio.

AGEMIAN e CHAU (1975) utilizaram a EAA com chama ar-acetileno para determinação de crômio (dentre outros elementos) em sedimentos de lagos, minimizando a interferência do ferro com adição de NH_4Cl .

Em geral, a utilização da chama de acetileno-óxido nitroso, empregada nessa pesquisa, corrige essas interferências, não havendo necessidade de se adicionar substâncias reguladoras de interferências às amostras.

2.4.2. Outras técnicas

SARASWATHI et al. (1990) utilizaram o método polarográfico para determinar traços de cromo em amostras de planta e aço inoxidável, em presença de pentametilenditiocarbamato de sódio (NaPipDTC), com base na corrente catalítica do cromo no eletrodo gotejante de mercúrio, obtendo resultados semelhantes por espectrofotometria de absorção atômica.

O cromo foi determinado por HSIEH e MA (1988), em soluções contendo Cr(VI) e Cr(III), através de polarografia de pulso diferencial (DPP), com eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE), na faixa de ng mL^{-1} . Tentativas de se utilizar esta técnica não tiveram sucesso durante esta pesquisa.

NOGAR e ESTLER (1992) fizeram medições de cromo, em amostras de água, pelo método de espectroscopia de massa com ressonância ionizada (RIMS), combinada com desorção a laser.

A determinação de Cr(VI) e Cr(III), por KORN et al. (1994), deu-se em amostras de água utilizando a espectrofotometria de emissão acoplada a plasma induzido, (EEA-ICP) empregando sistema em fluxo contínuo para análise de 100 amostras/h, embora com precisão a desejar (10%).

SILVA et al. (1995) desenvolveram e utilizaram celulose modificada com óxido de zircônio para a agilização de análises, separação e pré-concentração de Cr(VI) devido a sua alta seletividade em relação a essa espécie; principalmente porque a especiação de Cr(VI) em águas naturais constitui tarefa bastante complicada, pois as espécies encontram-se normalmente presentes em concentrações muito baixas nesse meio.

A voltametria de redissolução anódica (ASV), em sistema de fluxo interfaceada com a técnica de ICP-MS, pode ser usada para determinação de Cr(VI) em amostras de águas e de urina, pois alguns autores conseguiram, com essa combinação, obter resultados em $\mu\text{g mL}^{-1}$ (PRETTY et al., 1994).

Quanto à aplicação de quimiometria às determinações analíticas, citam-se trabalhos como o de EINAX e GEIB (1994), que realizaram investigações quimiométricas usando o modelo PLS em avaliações diferenciadas para analisar o

comportamento de metais, incluindo o cromo, no sistema água-sedimento, presentes no rio Weib Elster, Alemanha. Os resultados mostraram que foi possível descrever os efeitos de deposição e remobilização de metais pesados em sistemas complexos.

Em razão da diversidade de técnicas para determinação de cromo, principalmente em águas naturais (MacCARTHY e KLUSMAN, 1995), não foi possível fazer um levantamento exaustivo dos métodos de determinação de cromo, mesmo porque os métodos disponíveis para a quantificação deste elemento ainda não são suficientemente fidedignos, haja vista as extremas variações de concentração e de seus reais estados de oxidação. Entretanto, os métodos mais relevantes no que tange a diversidade de técnicas e, principalmente, à relacionada com o trabalho aqui descrito, encontram-se dentre os mencionados anteriormente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de atuação

A pesquisa compreendeu coletas de amostras de águas de rio, sedimento fluvial, vegetação ribeirinha e peixes, em seis localidades da Região Sudeste de Minas Gerais, escolhidas pela presença de indústrias de curtimentos de couros sem tratamento de efluentes.

As localidades estudadas compreenderam: Ipatinga, Matias Barbosa, Dolores de Campo, Ressaquinha, Ubá e Juiz de Fora.

Foram coletadas amostras nos seguintes cursos d'água: ribeirão Ipanema e córrego Limoeiro, em Ipatinga; rio Paraibuna, em Matias Barbosa; ribeirões Açude e Patusca, em Dolores de Campo; córrego da Mamona, em Ressaquinha; ribeirão Ubá, em Ubá, e rio Paraibuna, em Juiz de Fora.

No Quadro 3 são apresentadas algumas características dessas localidades, como área, localização geográfica e população.

Quadro 3. Características geográficas e populacionais das regiões estudadas

Localidade	Área (km ²)	Latitude	Longitude	População (hab.)
Ipatinga	231	19° 28'	42° 32'	179696
Matias Barbosa	150	21° 51'	43° 19'	1095
Dores de Campo	119	21° 06'	44° 01'	7256
Ressaquinha	314	21° 03'	43° 45'	9385
Ubá	409	21° 07'	42° 56'	66409
Juiz de Fora	1443	21° 46'	43° 21'	385756

Fonte: FERREIRA (1959) e MINISTÉRIO DA ECONOMIA, FAZENDA E PLANEJAMENTO (1992).

Foram coletadas, paralelamente, para efeitos comparativos, amostras em uma nascente, sistema não-poluído, no município de Belmiro Braga-MG. As concentrações originais (“background”) serviram, também, de referência para o cálculo do Índice de Geoacumulação e do Fator de Enriquecimento do sedimento.

As Figuras 2 a 7 ilustram os mapas de cada localidade, especificando os cursos d’água estudados, os sítios de amostragem e a localização de cada curtume.

3.2. Coleta e preservação das amostras

Amostras de água, vegetação, sedimento e de peixe foram coletadas de cursos d’água (rios, córregos e ribeirões) durante a estação da seca, com chuvas esporádicas.

Os sítios de amostragem compreenderam coletas a montante e a jusante da saída da descarga dos curtumes, sendo, em geral, os Sítios 1 e 2 (antes), Sítio 3 (próximo ao curtume) e Sítios 4 e 5 (depois). A escolha dos sítios de amostragem se prendeu, em grande parte, a características externas do meio como: topografia da região, localização do curtume e sinuosidade do curso d’água, além da facilidade

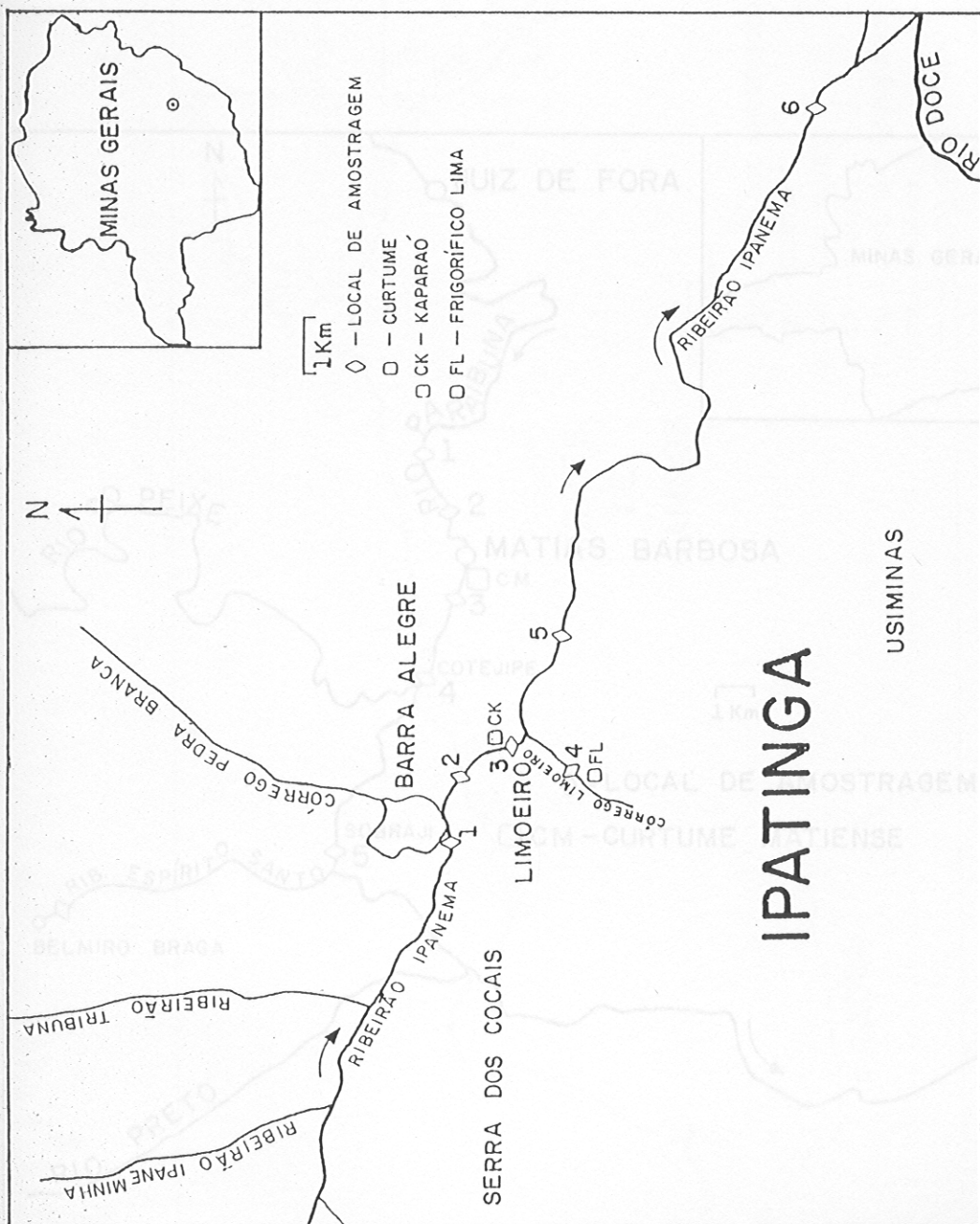


Figura 2. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Ipatinga.



Figura 3. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Matias Barbosa.

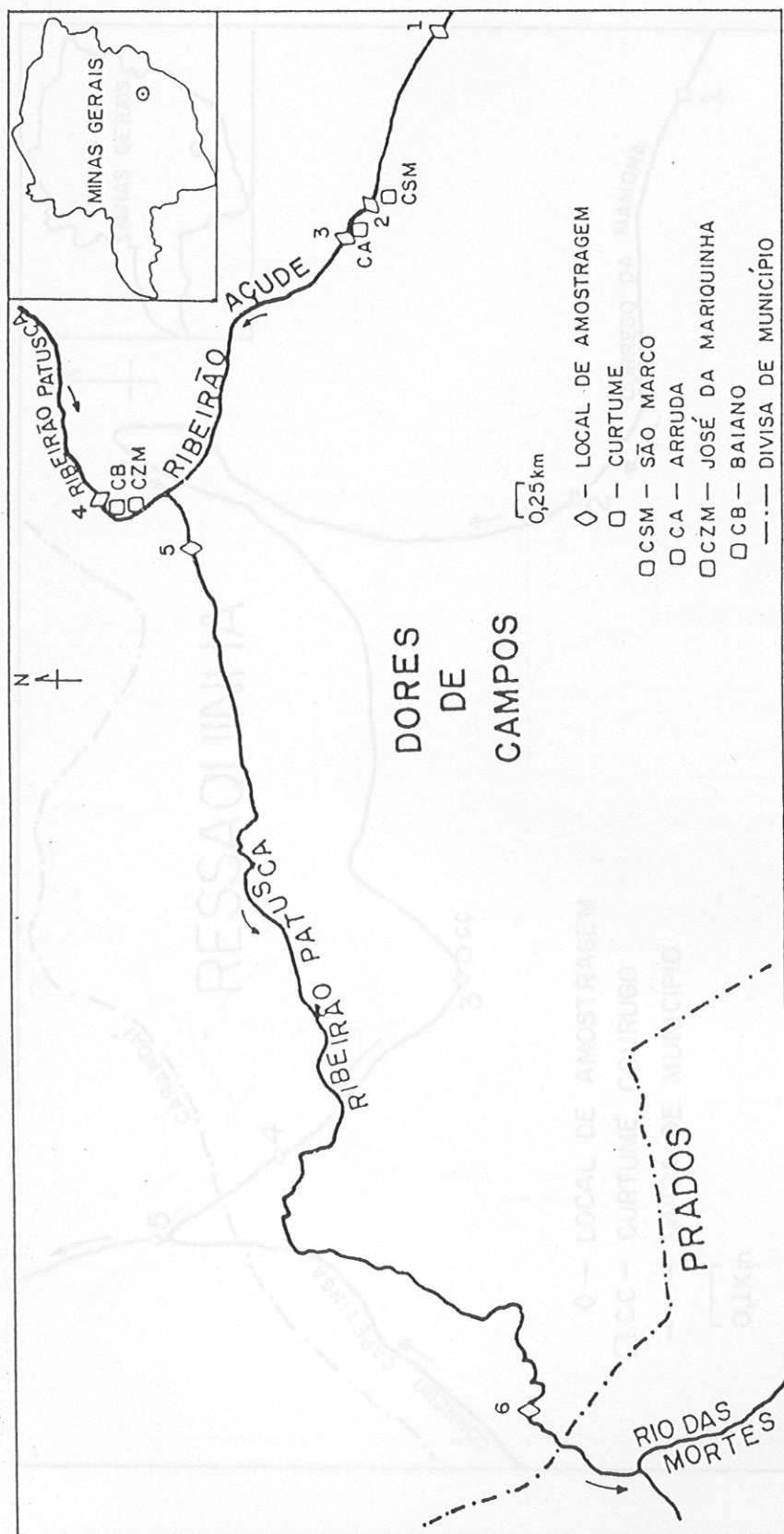


Figura 4. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Doris de Campos.

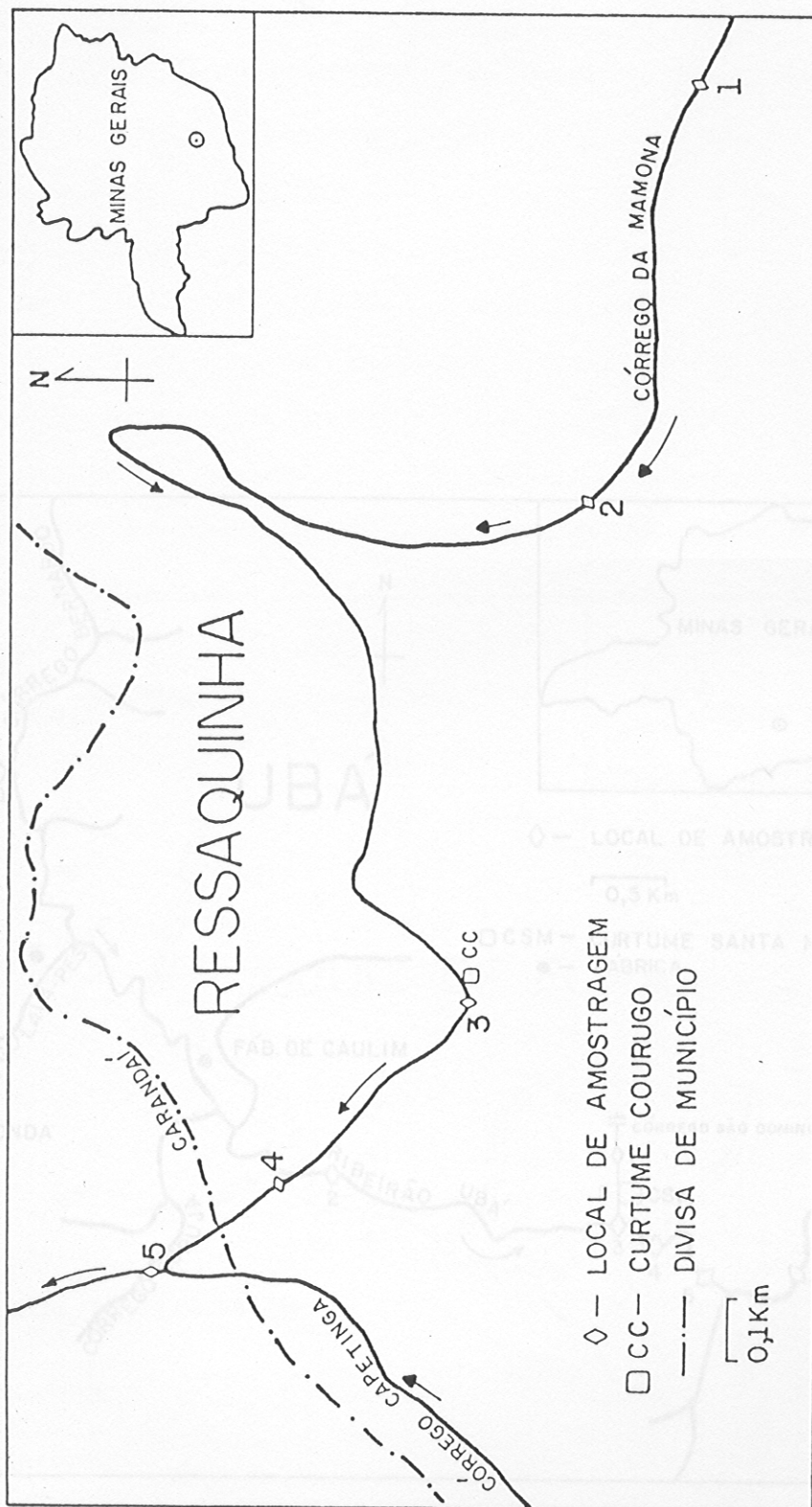


Figura 5. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Ressaquinha.

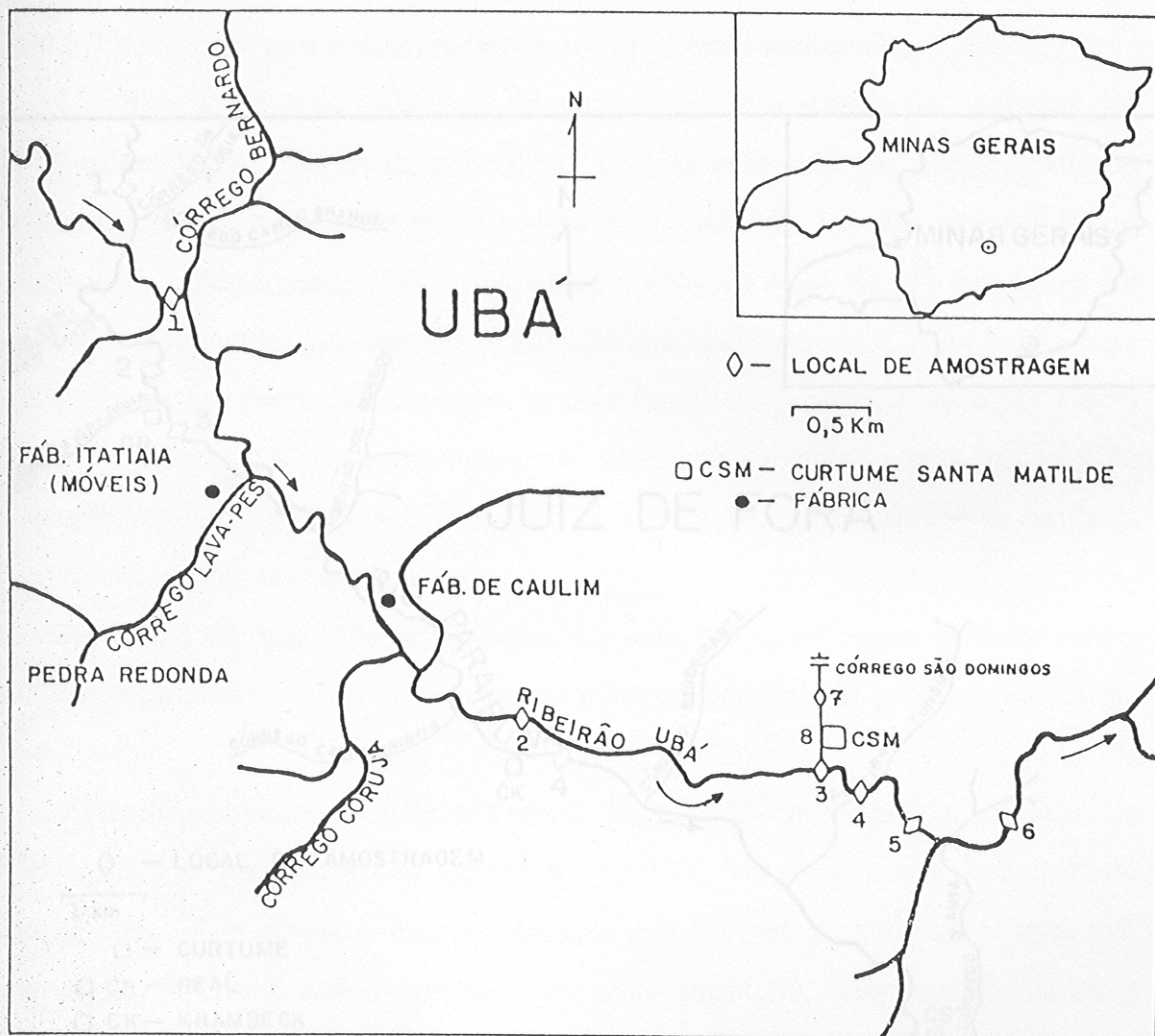


Figura 6. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Ubá.

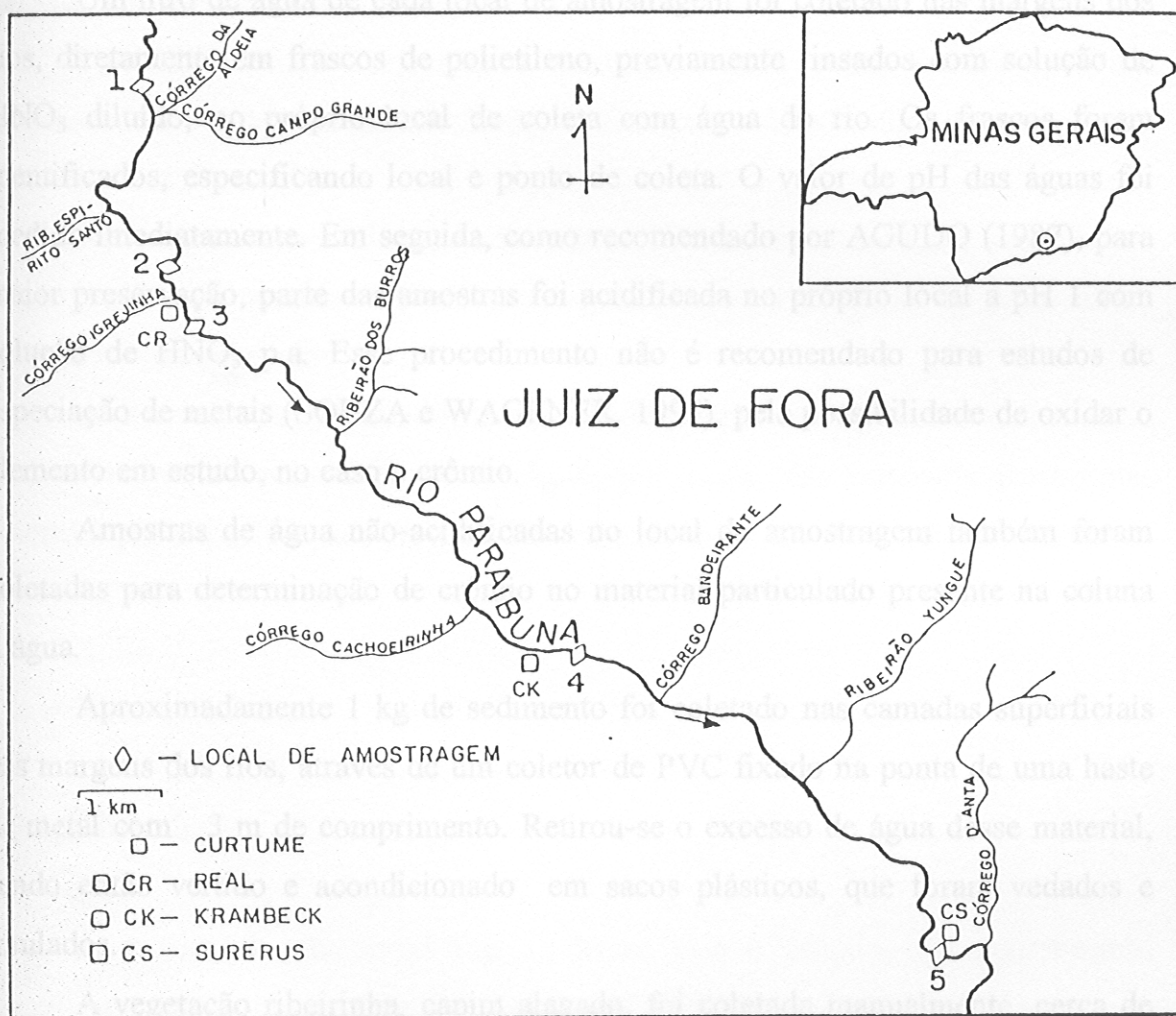


Figura 7. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Juiz de Fora.

de acesso ao local. Em virtude da localização dos curtumes e das características do curso d'água, as localidades de Matias Barbosa, Ressaquinha e Juiz de Fora, e de Ipatinga e Dolores de Campo apresentaram cinco e seis sítios de amostragem, respectivamente, enquanto Ubá apresentou oito.

O período de coleta compreendeu os meses de abril a agosto de 1995 para as localidades: Ipatinga, Matias Barbosa, Dolores de Campo, Ressaquinha, Ubá e Juiz de Fora, nesta seqüência. Foram mapeadas as regiões, registrando todos os pontos de coleta, para que fosse possível conhecer a extensão do rio, suas principais fontes de contaminação, para melhor compreensão da variabilidade e homogeneidade dos resultados no que tange à concentração de cromo nesses ambientes.

Um litro de água de cada local de amostragem foi coletado nas margens dos rios, diretamente em frascos de polietileno, previamente rinsados com solução de HNO_3 diluído, no próprio local de coleta com água do rio. Os frascos foram identificados, especificando local e ponto de coleta. O valor de pH das águas foi medido imediatamente. Em seguida, como recomendado por AGUDO (1987), para maior preservação, parte das amostras foi acidificada no próprio local a pH 1 com solução de HNO_3 p.a. Esse procedimento não é recomendado para estudos de especiação de metais (SOUZA e WAGENER, 1995), pela possibilidade de oxidar o elemento em estudo, no caso o cromo.

Amostras de água não-acidificadas no local de amostragem também foram coletadas para determinação de cromo no material particulado presente na coluna d'água.

Aproximadamente 1 kg de sedimento foi coletado nas camadas superficiais das margens dos rios, através de um coletor de PVC fixado na ponta de uma haste de metal com 3 m de comprimento. Retirou-se o excesso de água desse material, sendo então vertido e acondicionado em sacos plásticos, que foram vedados e rotulados.

A vegetação ribeirinha, capim alagado, foi coletada manualmente, cerca de 500 g cada, com uso de luva de borracha, e armazenada em saco plástico vedado e rotulado, sendo a raiz e florescência usadas somente para facilitar a identificação.

No Quadro 1A são apresentados os tipos de vegetais coletados em todos os sítios e localidades estudadas, exceção de Ipatinga, pois não houve aí coleta dessas amostras.

Os peixes foram coletados de acordo com a disponibilidade de aquisição. Em virtude da escassez, foram encontrados somente em quatro localidades: Ipatinga (Sítio 3), Matias Barbosa (Sítios 4, em Cotegipe, e Sítio 5 em Sobraji), Ubá (Sítio 1) e Juiz de Fora (Sítio 5). Essas amostras foram coletadas através de pesca artesanal (anzol, rede e tarrafa), e armazenadas em sacos plásticos vedados e rotulados, sendo usadas para efeito de identificação e análise. No Quadro 2A são apresentadas, para as localidades Ipatinga, Matias Barbosa, Ubá e Juiz de Fora, as informações obtidas durante o tratamento destas amostras.

Foi dada atenção principal à estocagem, para evitar modificação das características reais das amostras. Todas as amostras coletadas foram transportadas para o laboratório a 4 °C.

No decorrer das análises, no laboratório, as amostras de água, sedimento e vegetação foram mantidas em refrigerador, enquanto as amostras de peixe foram colocadas em congelador.

A determinação de crômio foi iniciada logo após a chegada das amostras ao laboratório, tendo prioridade as de água, por causa das possíveis perdas das amostras por deposição nas paredes dos frascos receptores (Gardiner, 1974, citado por JORDÃO, 1983).

3.3. Análise química

3.3.1. Introdução

A análise de elementos-traço, dentre eles o crômio, em ecossistemas aquáticos é um problema delicado, pois as dificuldades surgem mesmo antes de se iniciarem as coletas, uma vez que os volumes amostrados terão de ser representativos para a determinação de um elemento cuja concentração é da ordem de mg L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ahlers, 1990, citado por TORRES, 1992).

Os filtros de membrana da marca SARTORIUS, utilizados na filtração das águas, foram testados quanto à presença de impurezas metálicas. Enquanto o cromo e ferro foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, os elementos zinco e cádmio foram determinados por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV), não sendo detectadas quantidades significativas desses elementos nas membranas.

A realização da análise dos três últimos elementos, nos filtros de membrana, se justifica pela desconfiança da presença desses elementos nas amostras coletadas no ribeirão Ubá, em Ubá, em razão do funcionamento de uma usina de Caulim instalada às margens do ribeirão.

Durante as análises foram realizados, para todas as amostras: água de rio, material particulado em suspensão, vegetação, sedimento e peixe, ensaios em branco e três repetições, exceto para o material particulado (uma repetição). Utilizaram-se na pesquisa somente reagentes de grau analítico da marca MERCK ou equivalente. Todo o material de laboratório, como vidrarias, foi previamente rinsado com HNO_3 a 10 % e, posteriormente, lavado com água deionizada.

Esses procedimentos averiguam a contaminação metálica das amostras por reagentes e materiais de laboratório, permitindo, com isso, a obtenção de resultados mais fidedignos. Baixas concentrações metálicas causam resultados com pouca precisão, em virtude da possibilidade de adsorção de metais em materiais durante a amostragem e filtração (TAYLOR e SHILLER, 1995).

Trabalhos como o de MIEKELEY et al. (1994) comprovaram que reagentes tradicionalmente utilizados em laboratório, como o ácido nítrico, mesmo p.a., ainda podem conter impurezas resultantes da própria lixiviação do frasco de armazenagem como Na, B, K, Si e Fe, além de outros elementos contaminantes como Cu, Zn, Br, Sn, Hg, Pb e Ba.

3.3.2. Técnica

A determinação da concentração de cromo nas diversas amostras: água acidificada e não-acidificada, material particulado em suspensão, sedimento, vegetação e peixe, foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica, Carl Zeiss JEENA, modelo AAS-3, equipado com sistema de feixe duplo. As soluções foram aspiradas diretamente em chama de acetileno-óxido nítrico. As características analíticas foram: comprimento de onda 359 nm, abertura da fenda 0,2 mm e corrente da lâmpada 6,0 mA.

Foram utilizados dois métodos de trabalho durante a pesquisa, o chamado método de rotina, que consiste no preparo de uma curva-padrão dentro da faixa ótima de trabalho (2,5 a 15 mg L⁻¹), sendo a amostra analisada por comparação direta entre as absorvâncias dos padrões e da amostra, e o método de adição-padrão, baseado na análise da amostra junto com as soluções-padrão. Neste caso, a amostra é subdividida em pelo menos quatro subamostras, com o mesmo volume e o elemento a dosar adicionado nessas subamostras.

As concentrações de cromo nas amostras de material particulado, sedimento, vegetação e peixe, foram avaliadas através da construção de curvas de calibração, método este muito utilizado em laboratórios industriais e de pesquisa. Consiste na determinação das absorvâncias de uma série de padrões de concentração conhecida e da amostra e na confecção de um gráfico de calibração (absorvância vs concentração dos padrões). As soluções-padrão foram obtidas a partir de solução-estoque de 1000 mg L⁻¹ de Cr(III).

As amostras de águas, no entanto, foram analisadas pelo método de adição-padrão, em virtude de apresentarem, normalmente, baixas concentrações de cromo, da ordem de ppb (µg L⁻¹), utilizando-se, para este procedimento, curvas construídas com concentrações que variaram de 0,0 a 0,3 mg L⁻¹. Este método é particularmente importante em técnicas como espectrofotometria de absorção atômica, pois, além de melhorar o limite de detecção, inibe o efeito de matriz. Consiste em adicionar quantidades controladas da solução-padrão, a volumes iguais da solução-problema. Se a curva de resposta com os incrementos de concentração for linear, a

concentração do analito na amostra pode ser obtida pela extrapolação da linha reta (absorvância vs concentração), para o eixo das concentrações, sendo encontrado o valor absoluto da intersecção neste eixo (ARAÚJO e BRUNS, 1991).

3.3.3. Tratamento prévio das amostras no laboratório

As águas coletadas foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo, em filtros de membrana, previamente pesados e secos a 60 °C, com porosidade de 0,45mm, para permitir a separação da fração metálica “filtrável” do material em suspensão na água (MULLINS, 1984). A fração filtrável compreende àquela solúvel: íons livres, pares iônicos inorgânicos e complexos orgânicos, e a fração coloidal: espécies metálicas ligadas à matéria orgânica de alto peso molecular e espécies metálicas adsorvidas em colóides (HARRISON e LAXEN, 1980).

Durante a filtração, descartaram-se os primeiros 60 mL obtidos, para que fosse possível relavar o frasco-coletor com a própria amostra, e para retirar possíveis contaminantes presentes na placa de porcelana porosa, utilizada no processo de filtração.

O material particulado foi obtido pela filtração das águas não-acidificadas. Quando a filtração foi lenta, devido à grande quantidade de material particulado retido na membrana, filtrou-se somente metade do volume da amostra. As águas filtradas foram recolhidas no próprio frasco de coleta e mantidas novamente sob refrigeração, até posterior análise.

Uma parte das amostras de sedimento foi secada em estufa a 60 °C por 48 h, triturada em cápsula de porcelana e classificada em peneira de náilon (BERTEL), com 2 mm de abertura, sendo utilizada para a determinação do valor do pH. A outra parte foi secada a 105 °C por 48 h, pulverizada em moinho de bola e classificada em peneira com 0,177 mm de abertura (80 mesh), utilizada para a determinação de crômio no sedimento.

Os vegetais, previamente identificados no laboratório do Departamento de Fitotecnia da UFV, e, após retiradas as raízes, foram lavados com água deionizada, visando eliminar eventuais resíduos grosseiros, e secados em estufa a 105 °C por

24 h, em cápsulas de porcelana, de acordo com LACERDA et al. (1979). O material seco foi triturado em liquidificador e estocado em frascos de polietileno até análise.

ALBASEL e COTTENIE (1985) encontraram diferenças nas concentrações de chumbo para amostras de capim, coletadas próximo a rodovias, quando estas não foram lavadas durante o tratamento, e obtiveram como resultados: ND (não-detectável) e $2,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (resultado médio), para amostras lavadas e não-lavadas, respectivamente.

Os peixes, previamente identificados no laboratório do Departamento de Zootecnia da UFV, foram descongelados e lavados com água deionizada, para retirada de eventuais resíduos. Essas amostras foram medidas e pesadas separadamente; posteriormente, foi retirado o aparelho digestivo, utilizado para determinação de cromo nas víceras. A cauda e a cabeça também foram retiradas e descartadas, sendo somente utilizado o tecido muscular para a determinação de cromo no tecido. Esses materiais foram secados em estufa a 105°C em cápsula de porcelana, durante, no mínimo 48 h, triturados e estocados em frascos de polietileno.

3.3.4. Determinação do valor de pH

3.3.4.1. Água

As medições de pH das águas foram feitas “in loco”, utilizando-se um pHmetro portátil, marca HANNA da CG Analítica Ltda; previamente calibrado com tampões 4,0; 7,0; e 9,0.

3.3.4.2. Sedimento

O valor do pH para os sedimentos foi determinado em água e em KCl, ambos na proporção 1:2,5 (sedimento:solução). O procedimento consistiu na pesagem, em frasco de Erlenmeyer de 125 mL, de 8 g do sedimento seco a 60°C .

Para a determinação em KCl, foram adicionados 20 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} . Esse material foi agitado por uma hora em agitador mecânico, filtrado em papel de filtro quantitativo, determinando-se o pH na fração filtrável. Para a determinação em H_2O , adicionaram-se 20 mL de água deionizada, seguindo-se o procedimento como descrito anteriormente.

Foi utilizado para leitura dos valores de pH um potenciômetro TECNOW, modelo IRIS 7, digital, equipado com eletrodo de vidro e eletrodo de referência Ag/AgCl, combinados, previamente calibrado com tampões 4,0 e 7,0.

3.3.5. Determinação de cromo

3.3.5.1. Água

As amostras de águas estudadas nessa pesquisa foram enquadradas como água Classe 2, que, segundo o CONAMA (1986), são aquelas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, e à criação natural e, ou, intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

As águas acidificadas e não-acidificadas filtradas em membrana (porosidade $0,45 \mu\text{m}$), foram, conforme o método de adição-padrão, submetidas ao seguinte procedimento: em quatro tubos de ensaio colocaram-se 5 mL de amostra, às quais foram adicionados 0; 50; 100; e 150 μL de solução-padrão de Cr(III) a 10 mg L^{-1} , obtendo-se, em cada tubo, as seguintes concentrações: 0,0; 0,1; 0,2; e 0,3 mg L^{-1} , respectivamente. As soluções obtidas foram, então, submetidas à análise para a determinação da concentração de cromo. As águas não acidificadas no local de amostragem foram, após filtração em filtro de membrana, também acidificadas ao pH 1, no instante da determinação.

3.3.5.2. Material particulado

Após a filtração das águas não-acidificadas, o material obtido (resíduo e membrana), foi seco em estufa a 60 °C, por aproximadamente uma hora, e resfriado em dessecador.

As membranas foram repesadas, juntamente com o resíduo, e, por diferença de peso, foi obtida a quantidade de material particulado, por amostra de água. O conjunto (membrana e particulado) foi digerido com uma mistura 3:1 de HNO₃ e HCl concentrados em banho de areia a 150 °C (TORRES, 1992). Em seguida, a mistura foi filtrada em papel de filtro quantitativo, INLAB-tipo 30, e avolumado com água deionizada em balão volumétrico de 25 mL.

O material particulado retido da filtração das águas acidificadas no local de amostragem foi descartado, pois ele, por ter sofrido ataque ácido, possivelmente pode ter degradado parcialmente a matéria orgânica e inorgânica, e, com isso, liberado parte dos metais que poderiam estar complexados, acarretando alteração da concentração do metal nas amostras de águas.

3.3.5.3. Vegetação

As amostras de capim, previamente secas e trituradas, foram pesadas (média 10 g cada) em béquer Berzelius de 400 ou 500 mL, cobertos com vidros de relógio para evitar possíveis projeções durante a digestão. O procedimento de digestão foi seguido de acordo com a metodologia descrita por ALLAN (1969), com pequenas modificações.

A digestão foi procedida adicionando-se 40 mL de HNO₃ concentrado, a frio, sobre a amostra e deixando-o em repouso por, no mínimo, uma hora, evitando-se transbordamentos. Esse material foi então colocado em banho de areia a 150 °C, com posterior adição de 20 mL de HNO₃ concentrado para oxidação parcial da matéria orgânica, sendo adicionada, em seguida, uma mistura 2:1 de HNO₃ e HClO₄ concentrados, para completa oxidação. O material foi filtrado em papel de filtro INLAB-tipo 30, e avolumado com água ionizada para 25 mL, em balão volumétrico.

A determinação de crômio nessas amostras se deteve a parte aérea da planta, por servirem de alimento para os animais.

3.3.5.4. Sedimento

Amostras de sedimento, previamente secas e peneiradas a 80 mesh, foram pesadas (média 1,0 g) em cadinho de teflon, e digeridas com HNO_3 concentrado p.a. em banho de areia a 150 °C. Em seguida, para total solubilização da amostra, adicionou-se uma mistura 5:1 de HF e HClO_4 concentrado, sendo evaporada até quase secura. O procedimento de digestão foi executado conforme descrito na literatura (AGEMIAN e CHAU, 1975).

Adicionaram-se então 2 mL de solução de HCl concentrado, deixando esfriar à temperatura ambiente. O material foi filtrado em papel de filtro INLAB-tipo 30 e avolumado com água deionizada, em balão volumétrico de 25 mL.

3.3.5.5. Peixe

Os peixes, após registrados os pesos totais (úmido e seco) de tecido e vísceras, para que se conhecesse a percentagem de água, foram digeridos conforme o procedimento: pesou-se, no mínimo, 1g de amostra de vísceras seca em béquer Berzelius de 250 mL, cobertos com vidros de relógios, em virtude da possibilidade de projeções durante o ataque ácido.

Para a digestão do material, utilizou-se o procedimento descrito por BRADLEY e MORRIS (1986), com modificações.

As vísceras foram digeridas em banho de areia a 150 °C, através de várias adições de 20 mL de HNO_3 concentrado p.a. até quase secura. Adicionou-se, então, uma mistura 5:1 de HNO_3 concentrado e H_2O_2 a 30% (p/v) até clarear as amostras. A mistura obtida foi filtrada em papel de filtro INLAB-tipo 30, e avolumado com água deionizada, em balão volumétrico de 25 mL.

Os tecidos foram pesados, no mínimo 5 g, sofrendo em seguida o mesmo procedimento de digestão descrito para a análise das vísceras.

Dependendo do conteúdo de gordura das amostras de víceras e tecidos, algumas amostras sofreram tratamento químico mais cuidadoso, havendo a necessidade de adições da mistura 1:1 de HNO_3 e HClO_4 concentrados, pois soluções muito viscosas podem comprometer o funcionamento adequado do espectrofotômetro de absorção atômica, podendo, a princípio, entupir o tubo capilar de aspiração das amostras, alterando assim os resultados analíticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação dos valores de pH

4.1.1. pH das águas

Embora este parâmetro, em ambientes aquáticos, esteja diretamente relacionado com a disponibilidade de nutrientes para as plantas, influenciando uma série de reações (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981), definindo mecanismos de sorção e alterando o equilíbrio químico (JORDÃO et al., 1990 e OLIVEIRA et al., 1992), não foram encontradas variações bruscas que merecessem argumentação.

No Quadro 4, são apresentados os valores de pH, determinados no local da coleta das amostras de água, para as seis localidades estudadas. Como pode ser observado, todos os valores de pH mostraram-se dentro da faixa-limite (6 a 9) para águas Classe 2 (CONAMA, 1986); o que favorece, segundo ROCHA (1983), a precipitação do crômio. Isto pode ser observado pela presença de altas concentrações desse elemento no material particulado e no sedimento coletado após os curtumes (Quadros 8 e 11).

Os valores de pH, levemente alcalinos, normalmente encontrados em cursos d'água nas proximidades de curtumes são devidos, em geral, aos lançamentos de dejetos com elevado pH. Na operação, realizada no caleiro, para a retirada do pêlo

da matéria-prima, são empregados, dentre outros produtos como sulfeto e aminas, a cal para elevação do pH. Por isso, os sítios localizados após as descargas normalmente sofrem leve acréscimo no pH. O Sítio 5, situado no ribeirão Ipanema em Ipatinga, apresentou pH 9,3, o que pode ser explicado por receber descarga de duas indústrias (Curtumes Kaparaó e Frigorífico Lima). Ao mesmo tempo, a acidificação de cursos d'água também é possível, por exemplo, nos dejetos de indústrias de eletrodeposição, por causa do uso de soluções ácidas durante o processamento (PFEIFFER et al., 1982).

Quadro 4. Valores de pH das águas ^{a, b}

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressa- quinha	Ubá	Juiz de Fora
1	7,3	6,8	6,8	6,9	7,5	7,6
2	7,4	6,7	6,9	7,6	7,3	7,5
3	7,3	6,5	7,1	7,0	7,8	7,8
4	7,7	6,8	7,1	7,7	7,9	7,9
5	9,3	6,9	6,5	7,2	8,0	8,1
6	8,9		7,5		8,0	
7					7,8	
8					6,5	

^a Faixa permitida de pH (6 - 9) para águas Classe 2 (CONAMA, 1986).

^b pH da água do Ribeirão Espíto Santo, em Belmiro Braga-MG, área não-contaminada (6,4).

PEREIRA (1995) encontrou valores de pH variando de 5,8 a 6,2 nas águas dos rios Piracicaba e Doce, no Vale do Aço mineiro, que compreende região mineralizada e poluída por atividades de mineração e de indústrias siderúrgicas.

Entretanto, as águas do rio Paraibuna em Matias Barbosa apresentaram valores de pH levemente ácidos (média 6,7). O Curtume Matiense está desativado há aproximadamente dois anos.

4.1.2. pH dos sedimentos

A importância do pH no estudo de ecossistemas deve-se, principalmente, a maior ou menor liberação de crômio para o meio, em razão de seu valor.

O Quadro 5 apresenta os valores de pH dos sedimentos coletados nas seis localidades estudadas. As faixas de pH encontradas variaram de 3,7 a 7,3 para a determinação em KCl e de 3,7 a 7,5 para a determinação em H₂O. Neste último caso, alguns minutos foram gastos a mais para as anotações das leituras, que foram feitas após estabelecido o equilíbrio químico.

O pH foi determinado em cloreto de potássio e em água deionizada. A adição de eletrólitos (KCl ou CaCl₂) mantém a força iônica e diminui satisfatoriamente essa tendência; além dessas determinações apresentarem menor susceptibilidade ao efeito de diluição (ALVAREZ, et al., 1994).

Em geral, os valores de pH em KCl foram mais baixos, indicando maior concentração de prótons. Os menores valores de pH encontrados em alguns sítios sugerem que a argila contida nessas amostras tende a apresentar maior número de cargas negativas.

O alto valor de pH encontrado no Sítio 6 da localidade Ipatinga pode ser explicado em razão do sedimento apresentar alta quantidade de areia dragada do próprio ribeirão Ipanema, reduzindo provavelmente o deslocamento de íons hidrogênio para a solução.

Quadro 5. Valores de pH dos sedimentos ^a

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	4,8 ^b ; 6,7 ^c	5,5 ; 5,5	4,0 ; 4,1	4,3 ; 5,4	4,1 ; 4,5	4,3 ; 5,5
2	3,7 ; 3,8	5,0 ; 5,4	4,5 ; 5,2	4,5 ; 5,0	4,7 ; 5,3	5,4 ; 6,9
3	6,4 ; 6,6	5,0 ; 5,6	5,0 ; 5,4	4,5 ; 5,1	5,1 ; 5,2	6,5 ; 7,2
4	4,2 ; 4,5	5,1 ; 5,9	4,3 ; 5,8	4,8 ; 4,9	4,9 ; 4,9	4,9 ; 6,9
5	6,1 ; 6,3	4,8 ; 5,4	4,7 ; 5,4	3,7 ; 3,7	4,8 ; 4,9	5,0 ; 7,1
6	7,3 ; 7,5		4,3 ; 5,6		4,3 ; 4,7	
7					ND ^d	

^a pH do sedimento da nascente do Ribeirão Espírito Santo, área não-contaminada, em KCl (3,9) e em H₂O (4,5).

^b Determinação em KCl 1 mol L⁻¹ (1:2,5), correspondente às primeiras colunas.

^c Determinação em H₂O (1:2,5), correspondente às segundas colunas.

^d Não-determinado.

4.2. Avaliação da água

O estudo nas amostras de águas, tanto acidificadas quanto não-acidificadas, fornece informações sobre o conteúdo de crômio na fração nelas dissolvida.

Os resultados das análises das águas acidificadas, para todas as localidades, são apresentados no Quadro 6. Os dados obtidos foram comparados com o valor máximo permitido ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) pelo CONAMA (1986). Uma fração relativamente elevada de amostras, cerca de 32 %, apresentou concentrações de crômio acima desse valor. Enfatizam-se as localidades de Juiz de Fora, onde todos os sítios de amostragem apresentaram-se contaminados; de Ipatinga, onde o Sítio 5, situado a 1,5 km a jusante do Curtume Kaparaó, e o Sítio 6, a 10 km, também a jusante do mesmo curtume, que manifestaram valores, respectivamente, 13,4 e 2,5 vezes acima do valor máximo permitido; de Ubá, onde o Sítio 8 apresentou-se 656 vezes superior; e de Dolores de Campo, Sítio 3, cujo valor foi de quase cinco vezes.

Enquanto a contaminação por crômio, nos sítios citados acima, pode ser atribuída às descargas de resíduos dos curtumes, pois representam a situação em que as amostras foram coletadas logo após estas descargas, em Juiz de Fora este problema pode ser considerado, em virtude de outras fontes de contaminação, por exemplo, elevado número de indústrias e de esgotos domésticos. Por outro lado, as águas coletadas no córrego da Mamona, em Ressaquinha, e no rio Paraíba, em Matias Barbosa, cujos curtumes estavam desativados, apresentaram concentrações de crômio abaixo do valor máximo permitido.

O Quadro 7 apresenta os resultados das análises das águas não-acidificadas para todas as localidades, à exceção de Ipatinga, cujas amostras não foram analisadas. Das 24 amostras examinadas, 33 % estavam acima do valor máximo permitido. Esse percentual deveria, a princípio, ser menor que aquele obtido para água acidificada, visto que a acidificação, utilizada para preservação dessas amostras, deveria favorecer a liberação de metais para o meio.

Quadro 6. Concentração de cromo na água acidificada “in loco” ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^{a, b}

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	ND ^c	29 ± 17	$26,3 \pm 14$	20 ± 16	$6,4 \pm 2,9$	151 ± 106
2	3,0	35 ± 20	$43 \pm 23,6$	$21,5 \pm 17$	$23,5 \pm 10,9$	268 ± 188
3	5,7	24 ± 14	239 ± 131	ND	$58 \pm 26,8$	80 ± 56
4	22	$6,0 \pm 3,5$	30 ± 16	23 ± 18	41 ± 19	216 ± 152
5	669	37 ± 21	$26,7 \pm 15$	$10 \pm 7,9$	25 ± 12	88 ± 62
6	123		60 ± 33		$27,5 \pm 13$	
7					$15,3 \pm 7,1$	
8					32826 ± 15198	

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão, exceto na localidade Ipatinga (2 repetições).

^b Concentração máxima permitida, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 1986).

^c Não-detectado.

Quadro 7. Concentração de crômio na água não-acidificada ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^{a, b}

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE ^c				
	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	12 $\pm$ 6,9	28,5 $\pm$ 16	41 $\pm$ 32	7 $\pm$ 3,0	20 $\pm$ 14
2	46 $\pm$ 26,6	NA ^d	NA	24 $\pm$ 11	70 $\pm$ 49
3	62 $\pm$ 36	37 $\pm$ 20	34 $\pm$ 27	29,7 $\pm$ 14	250 $\pm$ 176
4	67,5 $\pm$ 39	NA	58 $\pm$ 46	26,2 $\pm$ 12	94 $\pm$ 66
5	ND ^e	20,5 $\pm$ 11	NA	15,5 $\pm$ 7,2	266 $\pm$ 187
6		NA		20 $\pm$ 9	
7				ND	
8				21179 $\pm$ 9806	

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão, exceto na localidade Ipatinga (não-coletado).

^b Concentração máxima permitida, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 1986).

^c Na localidade Ipatinga não foram analisadas as concentrações em apreço.

^d Não-analisado.

^e Não-detectado.

O alto valor encontrado para o Sítio 8 da localidade Ubá ($21179 \mu\text{g L}^{-1}$) é explicado pelo fato dele se encontrar logo após a saída da descarga do Curtume Santa Matilde.

O Curtume Courugo, atualmente denominado Whiteblue Indústria e Comércio Ltda., localizado em Ressaquinha, encontra-se temporariamente desativado por causa da construção de piscinas de tratamento de águas residuárias, por exigência da legislação pertinente. Habitantes ribeirinhos informaram que animais (gado e bezerro) bem como aves sofreram os efeitos da poluição, levando-os a morte. A água coletada apresentou odor e coloração escura, à exceção do Sítio 4, coletada um pouco distante de uma pequena cachoeira. O Curtume Matiense, em Matias Barbosa, também encontra-se desativado, servindo assim como termo de comparação entre as áreas onde os curtumes estão em atividade.

A larga faixa de concentração de cromo encontrada nos sítios de amostragem, variando de ND (concentrações de cromo abaixo do limite de detecção do aparelho: $1 \mu\text{g L}^{-1}$) a $32826 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas acidificadas e de ND a $21179 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas não-acidificadas, pode ser explicada pelas características de cada sítio, como: variações climáticas, geológicas e, principalmente, atividades antropogênicas (Bowen, 1979, citado por STEINNES e SINGH, 1994). Assim, por exemplo, os dois altos valores citados acima foram encontrados no Sítio 8, no córrego São Domingos, em Ubá, que recebe despejo diretamente do curtume.

Em geral, as concentrações de cromo encontradas nas águas foram relativamente baixas (Quadros 6 e 7). Em princípio, poder-se-ia esperar que apresentassem concentrações relativamente altas, visto que as amostras de sedimento (Quadro 11) foram enriquecidas com cromo, em razão de descargas industriais. Entretanto, Shuman et al. (1978), citados por PEREIRA (1995), mostraram não haver correlação satisfatória entre os dois compartimentos: água e sedimento.

Segundo LACERDA et al. (1979), os baixos valores de cromo encontrados em água de rios podem ser explicados pelo papel concentrador da vegetação ribeirinha, demonstrando sua importância na dinâmica deste metal.

A concentração de cromo em amostras de água, em geral, é extremamente baixa, em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ (BEM e RYAN, 1984). Análises em águas do rio Amazonas, Amazônia, com curso d'água não-poluído, acusaram concentrações médias de cromo da ordem de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). Análises no córrego Skeleton (Oklahoma-EUA), com curso d'água também não-poluído, revelaram concentrações de cromo variando de 0,7 a $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 0,3 a $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para estações de inverno e verão, respectivamente (NAMMINGA e WILHM, 1977).

Amostras de águas coletadas na nascente do ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga, não apresentaram, como já esperado, contaminação por cromo (ND, para a água não-acidificada e $13 \mu\text{g L}^{-1}$, para a água acidificada).

Análises em águas do rio Parnaíba em Teresina, Piauí, que correm nas proximidades de curtumes, no município de Teresina, exibiram concentração de cromo variando de 21 a $160 \mu\text{g L}^{-1}$ (TORRES e TORRES, 1991). Analisando as águas no estuário do rio Irajá no Rio de Janeiro, que recebe descarga de cromo de uma indústria de eletrodeposição, PFEIFFER et al. (1982) encontraram alta contaminação com este elemento, com concentração máxima de $80000 \mu\text{g L}^{-1}$. É bom ressaltar que essas indústrias fornecem forte contribuição de cromo, quando comparadas aos curtumes; entretanto o número de indústrias de curtimento é bastante elevado.

Os altos valores encontrados para os desvios-padrão podem ser justificados por trabalhar-se com amostras cujas concentrações de cromo são muito baixas, próximas ao limite de detecção da técnica utilizada, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, os resultados obtidos são confiáveis, já que representam a média de três repetições.

4.3. Avaliação do material particulado

A análise de águas e do material particulado em suspensão fornece informações sobre o conteúdo e transporte de cromo rio abaixo, indicando que a poluição pode atingir locais distantes da região em estudo. Segundo Morrison e Whei, 1991, citados por PEREIRA (1995), essa matriz concentra a maior parte dos metais presentes em águas naturais, sendo importante no transporte desses elementos.

Em geral, o material particulado mostra concentrações de cromo maiores que na água. TAYLOR e SHILLER (1995) verificaram que o rio Mississippi carrega mil vezes mais ferro na forma particulada que na dissolvida.

No Quadro 8 são apresentados os resultados das concentrações presentes na fração particulada dos cursos d'água estudados. Observando os valores de concentração neste Quadro, verifica-se que praticamente todos os sítios apresentaram elevado conteúdo de cromo. Cerca de 71 % das amostras apresentaram concentrações deste elemento acima da média mundial, ou seja, $100 \mu\text{g g}^{-1}$.

A alta concentração de cromo observada no Sítio 1 de Ipatinga ($2381 \mu\text{g g}^{-1}$) pode ser atribuída, provavelmente, à contaminação durante o procedimento analítico, pois este Sítio está situado a montante do Curtume Kaparaó, a cerca de 1,5 km de distância. A concentração de cromo no Sítio 2 ($50 \mu\text{g g}^{-1}$), também a montante deste curtume, cerca de 800 m, é extremamente baixa quando comparada ao valor do Sítio 1, evidenciando a contaminação durante o procedimento analítico, embora não se possa descartar a presença de outros curtumes a montante deste Sítio.

Por outro lado, a contaminação deste material no Sítio 4 é relativamente alta ($110 \mu\text{g g}^{-1}$), em razão da descarga de resíduos do Frigorífico Lima, localizado a 500 m a montante no córrego Limoeiro.

Quadro 8. Concentração de cromo no material particulado em suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) ^{a, b}

Sítios de Amostragem	L O C A L I D A D E					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	2381	76	86	27,5	124	181
2	50	15	36	128	202	352
3	44	417	11066	251	683	1194
4	110	293	85	1085	3762	360
5	509	398	28	240	3253	176
6	2900		419		4647	
7					86	
8					668	

^a Média mundial, $100 \mu\text{g g}^{-1}$ (Martin e Meybeck, 1979, citados por TORRES, 1992).

^b Valor da nascente do Ribeirão Espírito Santo em, Belmiro Braga, área não-contaminada, $12 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os Sítios 5 e 6, com valores respectivamente de 509 e 2900 $\mu\text{g g}^{-1}$, estão altamente contaminados, recebendo os dejetos do Curtume Kaparaó e do Frigorífico Lima; este último realiza a moagem de ossos de gado.

A alta contaminação do material particulado em suspensão (cerca de 100 vezes), observado no Sítio 3 da localidade Dores de Campo, é explicada em virtude deste sítio encontrar-se logo após a saída das descargas de resíduos de dois curtumes: São Marcos e Arruda.

Observando a Figura 6, dos oito sítios apresentados, cinco foram coletados a jusante da descarga de resíduos do Curtume Santa Matilde, sendo os Sítios 3 a 6 localizados no ribeirão Ubá, enquanto os Sítios 7 e 8 estão no córrego São Domingos (corre rente ao curtume, indo de encontro ao ribeirão), que transporta, além de crômio, corante azul de uma fábrica de jeans, córrego acima, apresentando, na época da coleta, DBO igual a 700. O Sítio 8, situado na descarga do curtume, manifestou altíssima contaminação por crômio. É interessante observar, também, que o Sítio 6 localiza-se cerca de 4 km de distância depois do curtume, mostrando, ainda, contaminação, o que prova que o crômio presente no material particulado é carregado por longas distâncias.

O Curtume Real, em Juiz de Fora, é o responsável pela contaminação por crômio de mais de dez vezes, em relação à média mundial, no Sítio 3 do rio Paraibuna. Ao mesmo tempo, a vegetação ribeirinha coletada neste mesmo sítio mostrou-se também contaminada (25,4 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para a localidade de Matias Barbosa, cujo curtume encontra-se desativado, o aumento da concentração de crômio nos Sítios 3, 4 e 5 não pôde ser atribuído à presença de curtumes na região, devendo-se procurar outra explicação satisfatória, inclusive sendo recomendadas novas coletas e análises.

A análise do material particulado em suspensão da nascente do Ribeirão Espírito Santo (Belmiro Braga) mostrou, naturalmente, baixo valor de concentração de crômio em relação à média mundial.

TORRES (1992), analisando o material particulado presente no Córrego Três Pontes, localizado no município de Juiz de Fora-MG, obteve concentração média de

crômio de $677\mu\text{g g}^{-1}$, com valores variando de 95 a $1815\mu\text{g g}^{-1}$. Por outro lado, PFEIFFER et al. (1982) obtiveram em análise no Rio Irajá, que recebe descarga de uma indústria de eletrodeposição, concentrações variando de 163 a $535\mu\text{g g}^{-1}$, no material particulado; embora estes autores não estivessem realizando estudos específicos relativos a curtumes.

4.4. Coeficiente de distribuição (K_d)

Esse parâmetro fornece a relação entre a concentração do metal no material particulado em suspensão e a concentração do metal na água filtrada no mesmo ponto de coleta.

$$K_d = \frac{\text{concentração do metal no particulado } (\mu\text{g g}^{-1})}{\text{concentração do metal na água } (\mu\text{g mL}^{-1})}$$

Essa expressão matemática permite que os aspectos relacionados ao transporte e a partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão sejam estudados mais meteticulosamente.

O Quadro 9 apresenta os valores de K_d obtidos para todos os sítios, à exceção das localidades Dores de Campo e Ressaquinha, Sítios (2, 4 e 6) e (2 e 5), respectivamente, que não puderam ser avaliados, em virtude das amostras de água (não-acidificadas), coletadas nesses sítios, terem sido extraviadas, e para a localidade Ipatinga, Sítios 1 a 6, cujas amostras de água não foram analisadas. Nas localidades Matias Barbosa (Sítio 5) e Ubá (Sítio 7), também não foi possível calcular os valores de K_d , em virtude de concentrações de crômio nas águas não-acidificadas estarem abaixo do limite de detecção da técnica empregada ($1\mu\text{g L}^{-1}$).

Quadro 9. Determinação do coeficiente de distribuição, Kd (mL g⁻¹)

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE ^a				
	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	6333	3017	671	143	9050
2	326	NC ^b	NC	8417	5028
3	6726	299081	7382	22997	4776
4	4341	NC	18707	1143588	3828
5	ND ^c	1366	NC	2209871	662
6		NC		232350	
7				ND	
8				31,5	

^a Na localidade Ipatinga não foi analisado cromo na água.

^b Não-calculado.

^c Não-detectado na água.

Os coeficientes de distribuição, em praticamente todas as localidades, estão com valores elevados, variando entre 31,5 e 2.209.871 mL g⁻¹. De acordo com esses resultados, boa parte do transporte desse metal deve-se à forma particulada. Em Ubá (Sítio 8), o crômio encontrou-se quase completamente na forma dissolvida na água (21.179 µg L⁻¹), com valor de *Kd* igual a 31,5 mL g⁻¹.

Valores encontrados por JORDÃO et al. (no prelo), para *Kd* na região do Vale do Aço mineiro, variaram de 309 a 15.538 mL g⁻¹.

Segundo TAYLOR e SHILLER (1995) e EINAX e GEIB (1994), o crômio, bem como o ferro, zinco e chumbo, tende a concentrar-se mais fortemente no material particulado que na fração dissolvida.

A ampla margem de variação do coeficiente de distribuição encontrada possivelmente é reflexo da complexidade do quadro de contaminação, marcada pela vazão dos rios e pela descarga intermitente de rejeitos dos curtumes, bem como de outras indústrias. Ao mesmo tempo, resente-se da escassez de dados disponíveis na literatura para termos de comparação.

4.5. Avaliação da vegetação

A vegetação é responsável por grande parte dos metais retidos no meio, seja aquático, seja terrestre. A presença do metal nessas amostras pode fornecer uma indicação à respeito da possível transferência desses elementos do meio para os animais e para o homem.

Segundo LACERDA et al. (1979), a importância potencial da vegetação ribeirinha reside na concentração e disponibilidade de metais para as cadeias alimentares aquáticas, e pesquisas nesse sentido têm sido bastante intensas.

A concentração individual de metais em tecidos vegetais é geralmente baixa e deve ser mantida dentro de uma faixa-limite, estreita, para garantir bom desenvolvimento biológico (ALLAWAY, 1968).

O crômio, bem como outros metais, quando absorvidos pelas plantas através da raiz ou folhas, é transportado pelos vasos do xilema, com possibilidade de mobilização por toda a planta (ALLOWAY, 1993).

As concentrações de cromo encontradas nas amostras de vegetação ribeirinha são apresentadas no Quadro 10. Não foram coletadas amostras de vegetação em Ipatinga e nos Sítios 7 e 8 em Ubá. O resultado obtido de uma amostra coletada na nascente do ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga - MG, foi de $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$ com desvio-padrão de 1,3.

Comparando os valores obtidos para as seis localidades estudadas com a faixa de concentração comum para cromo em plantas, ou seja, 0,2 a $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ (ALLAWAY, 1968), observa-se que todos os sítios estão, em geral, altamente contaminados, com ênfase para as localidades de Dores de Campo (Sítio 3), localizado depois do local de descarga de dois curtumes, cuja concentração encontrou-se até 740 vezes acima do normal, e de Ubá (Sítio 5), com concentração de 274 vezes. Os resultados deste Sítio de Ubá, localizado 1,5 km depois do Curtume Santa Matilde, estão coerentes com as altas concentrações desse elemento encontradas no material particulado, $3253 \mu\text{g g}^{-1}$ e, no sedimento, $168 \mu\text{g g}^{-1}$.

Quadro 10. Concentração de cromo na vegetação ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) ^{a, b}

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE ^c				
	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	3,6 $\pm$ 1,5	14,2 $\pm$ 3,4	9,4 $\pm$ 0,6	5,4 $\pm$ 0,6	11,5 $\pm$ 0,7
2	4,1 $\pm$ 1,3	14,6 $\pm$ 5,8	24,8 $\pm$ 3,5	6,7 $\pm$ 2,2	14,7 $\pm$ 1,0
3	8,9 $\pm$ 3,4	740 $\pm$ 105	21,2 $\pm$ 5,7	18,7 $\pm$ 3,6	25,4 $\pm$ 0,7
4	4,6 $\pm$ 2,2	2,3 $\pm$ 0,2	15,7 $\pm$ 5,6	56,7 $\pm$ 7,4	7,4 $\pm$ 0,8
5	3,7 $\pm$ 1,1	20,2 $\pm$ 5,4	21,5 $\pm$ 2,3	274 $\pm$ 72	8,2 $\pm$ 0,3
6		6,7 $\pm$ 2,7		41,4 $\pm$ 4,8	

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão.

^b Concentração comum em plantas, 0,2 a 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (ALLAWAY, 1968).

^c Na localidade Ipatinga não foram coletadas amostras

Por outro lado, também foram observadas altas concentrações no material particulado em suspensão ($11066 \mu\text{g g}^{-1}$) e sedimento ($2878 \mu\text{g g}^{-1}$) coletados no Sítio 3, em Dolores de Campo, o que pode ser explicado em virtude deste Sítio encontrar-se localizado logo depois do local de descarga dos Curtumes São Marcos e Arruda.

Todas as amostras de vegetação coletadas em Matias Barbosa mostraram-se contaminadas ($3,6$ a $8,9 \mu\text{g g}^{-1}$), embora a média destas concentrações, devido a desativação do curtume, seja menor comparando-se com a outras localidades examinadas; o mesmo acontece em Ressaquinha, onde o curtume também encontra-se desativado temporariamente. Isto reforça o papel concentrador exercido pela vegetação de metais pesados. Por outro lado, ocorreu aumento das concentrações de cromo nas vegetações coletadas nos Sítios 3 a 5 do ribeirão Ubá, variando de $18,7$ a $274 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, o que pode ser atribuído à poluição causada pelo Curtume Santa Matilde.

Esse curtume, na época da coleta, estava produzindo 300 peles por dia, sendo que 80% seria exportada para Portugal, embora sua capacidade máxima de produção possa atingir 600 peles diárias. O cromo utilizado na curtição é adquirido da BAYER S.A., sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, contendo 25% de Cr_2O_3 e 33 % de basicidade, comercializado sob a forma sólida denominada “Cromosol”. No curtume é adicionado ao produto bicarbonato de sódio, para elevar a basicidade entre 45-50. Por outro lado, o Curtume São Marcos, em Dolores de Campo, utiliza como matéria-prima o “Pancromo 13:33”, produto fornecido em galões de 145 kg, na forma de líquido verde, adquirido da PANAMERICANA S.A. Indústrias Químicas.

As concentrações determinadas podem indicar a possível transferência de cromo das plantas aos animais locais, por meio do consumo de capim. A morte de gado e bezerro, como descrito anteriormente no item 4.2, pode também ser atribuída à ingestão de vegetação ribeirinha (capim).

FÖRSTNER e WITTMANN (1981) tabelaram como concentrações normais de cromo em algas valores descritos na literatura, na faixa de $0,3$ a $13 \mu\text{g g}^{-1}$. Estudos feitos na região do Vale do Aço mineiro, na qual Ipatinga faz parte

(PEREIRA, 1995), indicaram altas concentrações de metais pesados, dentre eles o cromo, em amostras de capim coletado rente ao solo, nas margens dos rios Piracicaba e Doce. Todos os resultados encontrados estavam acima da concentração normal em plantas, caracterizando, assim, contaminação, com valores variando de 3,1 a 17,1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

LACERDA et al (1979), analisando amostras de vegetação (*Paspalum vaginatum*), gramínea de rizomas perenes bastante comum nos estuários da área da Baía de Guanabara, coletadas no rio Irajá (RJ), que recebe descarga de uma indústria de eletrodeposição de cromo, obteve concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ Cr em cinzas) de 172,7 para folhas, de 74,2 para talos e 779 para raízes. Já PFEIFFER et al. (1982) obtiveram concentrações (peso seco) de 16,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ para folhas e 7,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ para caules, nesse mesmo tipo de vegetal, coletadas também no rio Irajá.

4.6. Avaliação do sedimento

As amostras de sedimento, por funcionarem como um compartimento interador nos ecossistemas aquáticos, são eficazes no estudo da poluição de corpos d'água por metais pesados.

Essas amostras constituem-se parâmetro relevante no sistema aquático, por sua participação no equilíbrio dos poluentes solúveis e insolúveis, e por sua maior permanência no corpo d'água, sendo em geral integradores dos poluentes presentes nas descargas recebidas pelos rios (AGUDO, 1987).

O Quadro 11 apresenta as concentrações obtidas por meio das análises dos sedimentos para todos os sítios, exceção para o Sítio 8, em Ubá, visto que não foi possível a coleta dessa amostra.

Quadro 11. Concentração de cromo no sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) ^{a, b}

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	19,0 ± 9	80,0 ± 12	340 ± 7	70,1 ± 7	75,0 ± 4	50,2 ± 3
2	14,2 ± 5	60,1 ± 20	31,2 ± 21	87,0 ± 16	68,9 ± 1	84,0 ± 2
3	266 ± 95	93,0 ± 3	2878 ± 78	98,5 ± 3	1531 ± 2	93,2 ± 5
4	37,3 ± 17	87,9 ± 16	156 ± 12	74,0 ± 14	334 ± 14	147 ± 13
5	24,1 ± 2	86,2 ± 9	131 ± 28	43,9 ± 5	168 ± 3	170 ± 18
6	57,8 ± 2		89,7 ± 0,3		243 ± 9	
7					130 ± 4	

^a Média de três repetições ± desvio-padrão.

^b Concentração de controle para sedimentos fluviais, 53 $\mu\text{g g}^{-1}$ (TORRES, 1992).

Comparando-se esses resultados, com a média ($53 \mu\text{g g}^{-1}$) para sedimentos fluviais de áreas-controle (rios Grande, Negro e Preto), onde as concentrações podem ser consideradas “background” regional (TORRES, 1992), percebe-se que 79,4% desses valores estão acima dessa concentração. Enfatiza-se o Sítio 3, das localidades Dolores de Campo (sedimento de cor escura) e Ubá, cujas concentrações de cromo foram cerca de 54 e 29 vezes, respectivamente, acima do valor da área-controle. Nota-se também que as concentrações desse elemento no Sítio 3 (próximo das descargas dos curtumes), em todas as localidades, são maiores que as dos Sítios 1 e 2 (a montante dos curtumes), como mostrado nos mapas.

Em Juiz de Fora, onde apenas o Curtume Real encontra-se em funcionamento normal, as amostras de água não-acidificadas, material particulado e vegetação, coletadas logo após a descarga desta indústria (Sítio 3), apresentaram os níveis mais elevados de cromo dentre os sítios examinados. Nas amostras de sedimento, a contaminação não foi tão expressiva. Em Ipatinga, a contaminação por cromo ($266 \mu\text{g g}^{-1}$), no Sítio 3 do ribeirão Ipanema, pode ser atribuída ao Curtume Kaparaó, cuja descarga de resíduos está localizada cerca de 50 m de distância antes deste Sítio.

Nos sedimentos de Matias Barbosa, observou-se distribuição homogênea da concentração de cromo em todo o percurso do rio Paraibuna, não se atingindo, no entanto, nem o dobro da concentração de controle ($53 \mu\text{g g}^{-1}$), utilizada como comparação nesta pesquisa. Embora o Curtume Matienze estivesse desativado, essa contaminação pode ser atribuída à retenção de metais pesados, das amostras de sedimento, em virtude da alta industrialização da região. Por outro lado, no córrego da Mamona, em Ressaquinha, também não se observou alta contaminação dos sedimentos, tendo em vista a desativação temporária do Curtume Courugo. A presença de cromo, possivelmente, é explicada ao poder de retenção do sedimento.

O Sítio 1, localizado no ribeirão Açude, e o Sítio 4, no ribeirão Patúsca, ambos em Dolores de Campo, apresentaram contaminação por cromo em concentrações relativamente elevadas, 339,6 e $156,4 \mu\text{g g}^{-1}$, representando quase sete e três vezes, respectivamente, o valor-controle; podendo, talvez, ser atribuído à

presença de curtumes clandestinos, pois informações dadas por habitantes da região indicam que existem cerca de 13 curtumes nas margens desses ribeirões.

Pela análise de cromo em sedimentos coletados no rio Reno, Alemanha, foi constatado que o aumento elevado na concentração desse elemento, em alguns sítios, deveu-se à presença, no rio Weschnitz, de indústrias de curtimento e outras; pois esse rio deságua no rio Reno (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Analizando esse tipo de amostra no córrego Skeleton, Oklahoma-EUA, NAMMINGA e WILHM (1977) obtiveram concentração média de $5,1 \mu\text{g g}^{-1}$; enquanto sedimentos coletados no estuário do rio Irajá (RJ), que recebe descarga de uma indústria de eletrodeposição de cromo, PFEIFFER et al. (1982), obtiveram variação entre 210 e $70000 \mu\text{g g}^{-1}$.

No que tange às diferenças entre as concentrações de cromo obtidas em relação as estações seca e chuvosa, PEREIRA (1995), analisando amostras de sedimentos fluviais coletados na região do Vale do Aço mineiro, encontrou valores entre 81 e $368 \mu\text{g g}^{-1}$, para a estação chuvosa, e entre 166 e $656 \mu\text{g g}^{-1}$ para a estação seca, o que pode ser justificado pelo menor volume d'água nesta estação, concentrando-se o cromo, em geral, em maior quantidade no sedimento.

4.6.1. Índice de geoacumulação (*Igeo*)

O índice de geoacumulação foi estabelecido para caracterizar o nível de contaminação dos sedimentos. Os resultados apresentados no Quadro 11 foram comparados com a concentração de cromo ($26,3 \mu\text{g g}^{-1}$) obtida por análise de sedimento coletado em uma nascente, sistema não-poluído, do Ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga.

A partir desta concentração de referência (background), foi possível determinar o *Igeo* das amostras e classificá-las de acordo com padrões preestabelecidos de contaminação, como proposto por Muller, 1979, citado por SALOMONS e FÖRSTNER (1984), sendo calculado pela seguinte expressão:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n}$$

em que Cn = concentração do metal no local a ser estudado (fração < 80 mesh)

Bn = concentração de “background” (referência).

As classes de geoacumulação, de 0 a 6, representam incrementos sucessivos com relação a uma situação considerada natural. Desta forma, um índice 6 representará um incremento 100 vezes superior ao nível de base utilizado.

Igeo - 0 = não-poluído

Igeo - 1 = não-poluído a moderadamente poluído

Igeo - 2 = moderadamente poluído

Igeo - 3 = moderadamente a fortemente poluído

Igeo - 4 = fortemente poluído

Igeo - 5 = fortemente a exageradamente poluído

Igeo - 6 = exageradamente poluído

O Quadro 12 apresenta os resultados dos índices de geoacumulação para os sedimentos. Como pode ser observado, os índices de geoacumulação, por região, foram assim classificados: *não-poluído*, para a localidade Ipatinga, exceto o Sítio 3 (*moderadamente a fortemente poluído*); *não-poluído a moderadamente poluído*, para as localidades Matias Barbosa, Ressaquinha e Juiz de Fora; *não-poluído a fortemente a exageradamente poluído* para a localidade Ubá, e *não-poluído a exageradamente poluído* em Dores de Campo.

No entanto, PEREIRA (1995), estudando os rios Piracicaba e Doce na região do Vale do Aço mineiro, encontrou para o crômio valores de *Igeo* variando de moderadamente a exageradamente poluído. O presente estudo, em razão da presença de curtumes, considerou somente o ribeirão Ipanema, que desagua no rio Doce.

Quadro 12. Índice de geoacumulação (*Igeo*) para o sedimento

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressa- quinha	Ubá	Juiz de Fora
1	0	1	3	1	1	0
2	0	1	0	1	1	1
3	3	1	6	1	5	1
4	0	1	2	1	3	2
5	0	1	2	0	2	2
6	1		1		3	
7					2	

A Figura 8, que representa a frequência da distribuição dos maiores *Igeo* nos sítios de amostragem, mostra que existe maior tendência de poluição no Sítio 3, em Dorés de Campo, pois encontram-se logo após o local de descarga de resíduos de dois curtumes (Arruda e São Marcos), e também no Sítio 3 em Ubá, por encontrar-se também logo depois do local de descarga do Curtume Santa Matilde.

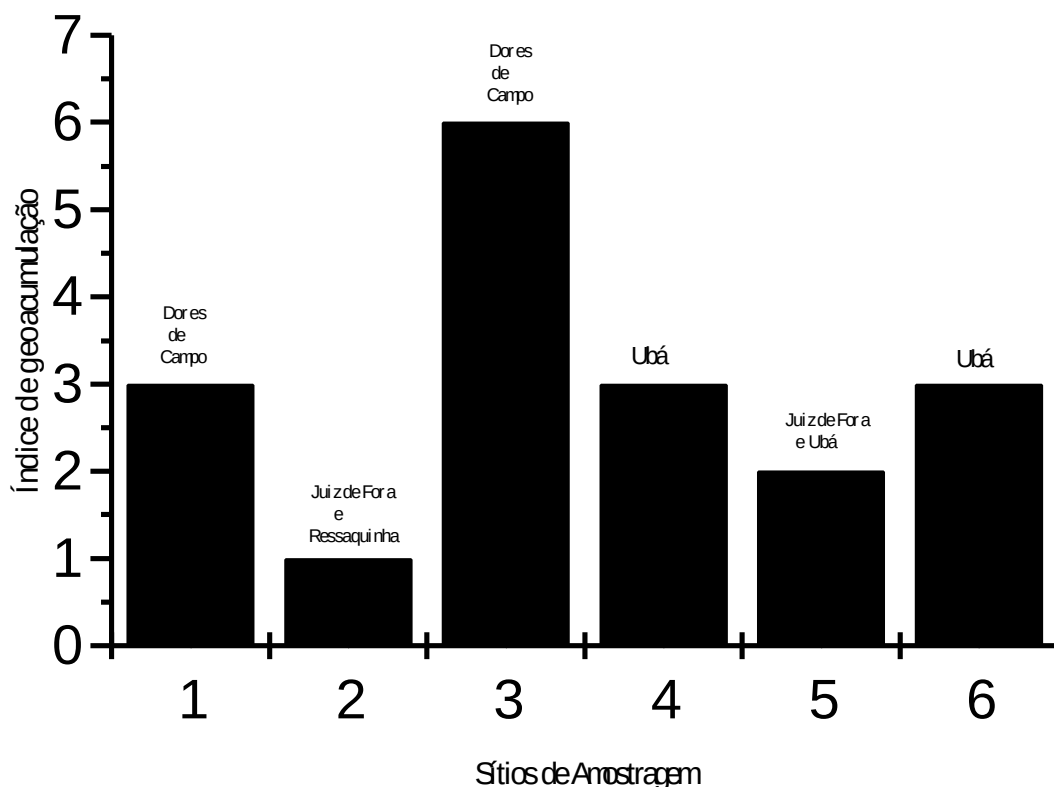


Figura 8. Registro do maior *Igeo* em cada sítio de amostragem.

4.6.2. Fator de enriquecimento (*FE*)

Este parâmetro visa demonstrar se as amostras de sedimento estão sofrendo contribuições ou não, quanto aos seus conteúdos metálicos (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984). O *FE* deve ser sempre um número maior que zero, em que a unidade representa a situação idêntica à natural.

O *FE* é uma grandeza expressa pela razão entre os metais e um normalizador, que, em geral, é um elemento conservativo, isto é, um elemento que se distribui mais homogeneamente no meio, e cujo comportamento ao longo do sistema mantém-se estável sem entradas artificiais.

O fator de enriquecimento é calculado pela seguinte expressão:

$$FE = \frac{(\text{metal estudado} / \text{elemento conservativo}) \text{ no sedimento}}{(\text{metal estudado} / \text{elemento conservativo}) \text{ na crosta}}$$

Para esse estudo, o elemento conservativo utilizado foi o cobalto. Suas concentrações foram obtidas através da análise deste metal, na região do Vale do Aço mineiro, sendo $19,7 \mu\text{g g}^{-1}$ para o sedimento, e $18,3 \mu\text{g g}^{-1}$ para a crosta.

A concentração de cromo na crosta também foi obtida na região do Vale do Aço; utilizaram-se $63,5 \mu\text{g g}^{-1}$, uma média da concentração no solo, conforme sugerido por PEREIRA (1995).

O Quadro 13 apresenta os resultados obtidos do *FE* para o sedimento. O fator de enriquecimento no Sítio 3 apresentou grande contribuição de cromo; por exemplo, em Ipatinga, (*FE* 3,9), possivelmente explicado pela proximidade com o Curtume Kaparaó; em Dores de Campo (*FE* 42,1), em decorrência das descargas dos Curtumes São Marcos e Arruda; e em Ubá (*FE* 22,4), por causa das descargas do Curtume Santa Matilde.

Ainda com referência a Dores de Campo, o Sítio 1 apresentou elevado valor de *FE* (5,0), possivelmente em razão da presença de algum curtume em sua proximidade, já que a região apresenta cerca de treze curtumes, a maioria deles clandestinos e de difícil localização.

SALOMONS e FÖRSTNER (1984) tabelaram como fator de enriquecimento médio para cromo em sedimentos lacustres e marinhos o valor de 2,2; sendo a ordem crescente de enriquecimento encontrada para os metais examinados a seguinte: $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$.

TORRES (1992) encontrou valores de *FE* variando de 2,2 a 7,2 para sedimento dragado do rio Paraibuna, utilizando o elemento lítio como normalizador.

Quadro 13. Fator de enriquecimento (*FE*) para o sedimento

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressa- quinha	Ubá	Juiz de Fora
1	0,3	1,2	5,0	1,0	1,1	0,7
2	0,2	0,9	0,4	1,3	1,0	1,2
3	3,9	1,4	42,1	1,4	22,4	1,4
4	0,5	1,2	2,3	1,1	4,9	2,1
5	0,3	1,2	1,9	0,6	2,4	2,5
6	0,8		1,3		3,5	
7					1,7	

4.7. Avaliação do peixe

A avaliação da concentração de metais pesados em peixes pode indicar que o meio está contaminado e, conseqüentemente, poderá haver transferência para o homem através da ingestão de pescados.

Praticamente todos os metais podem ser assimilados por estes organismos, porém as concentrações são maiores em amostras coletadas em áreas poluídas (McCARTHY e ELLIS, 1991).

Segundo PEREIRA (1995), o aumento do conteúdo de metal nos tecidos de peixes pode ser uma indicação de que, nesse meio, existe considerável disponibilidade desses elementos, podendo atingir níveis tóxicos. Esses elementos podem acumular-se em diversas partes do organismo animal. Um acúmulo significativo de metais em peixes indicará que sua habilidade reguladora interna de níveis do metal foi excedida.

A análise do tecido muscular é muito utilizada na investigação da quantidade de metais que podem ser transferidos para o homem, por ser esta a fração

comestível; entretanto, os resultados comprovam que a fração visceral apresenta sempre maior acúmulo desses elementos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

O Quadro 14 apresenta os resultados das concentrações de cromo, expressas por peso úmido, para vísceras e tecidos, obtidos a partir de análises das amostras de peixes. Em virtude da pouca disponibilidade de aquisição dessas amostras, somente nos Sítios: 3 (Ipatinga), 4 e 5 (Matias Barbosa), 1 (Ubá) e 5 (Juiz de Fora), foi possível obter material para análise.

Em Ubá, as amostras coletadas foram de espécies diferentes: Acará e Cascudo. Verificou-se, em razão das diferenças de hábitos alimentares, que as concentrações de cromo nas amostras de Cascudo, peixe que vive habitualmente no fundo dos rios, foram maiores tanto para o tecido muscular quanto para víscera, quando comparadas às do Acará, que é um peixe de biótopo superficial na coluna d'água.

Comparando os resultados, para peixes, expressos por peso úmido, obtidos pela análise de tecido muscular, com a concentração máxima de cromo permitida pela legislação: $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (PFEIFFER et al., 1985), verifica-se que todas as amostras estão contaminadas com cromo, com valores variando entre $0,2$ e $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$.

As amostras coletadas em Ipatinga apresentaram concentração 35 vezes superior a esse valor de referência ($0,1 \mu\text{g g}^{-1}$). Os resultados obtidos pelas análises de peixe podem indicar biodisponibilidade desse elemento em todas as localidades estudadas.

Quadro 14. Concentração de cromo em peixe ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso úmido) ^{a, b}

Sítio	Espécie	Órgão	LOCALIDADE			
			Ipatinga	Matias Barbosa	Ubá	Juiz de Fora
3	Tilápia	Viscera	15,2			
		Tecido muscular	3,5 $\pm$ 1,9			
4	Lambari	Viscera		2,6 $\pm$ 0,3		
		Tecido muscular		0,5 $\pm$ 0,2		
5	Lambari	Viscera		7,3 $\pm$ 2,6		
		Tecido muscular		1,6 $\pm$ 0,2		
1	Acará	Viscera			2,1 $\pm$ 0,9	
		Tecido muscular			0,2 $\pm$ 0,1	
1	Cascudo	Viscera			5,7 $\pm$ 2,3	
		Tecido muscular			1,4 $\pm$ 1,1	
5	Lambari	Viscera				0,9 $\pm$ 0,2
		Tecido muscular				0,5 $\pm$ 0,4

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão, exceto vísceras na localidade Ipatinga (2 repetições).

^b Concentração máxima permitida para tecido muscular 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (PFEIFFER et al., 1985).

Na região do Vale do Aço mineiro, PEREIRA (1995) observou contaminação por crômio em peixes (*Astyanax sp.*) coletados no rio Piracicaba, 70 a 130 vezes a concentração permitida pela legislação. Análise de peixes (*Poecilia reticulata*) coletados no rio Irajá (RJ), altamente poluído, mostrou concentração média de 1,13 $\mu\text{g g}^{-1}$ (PFEIFFER et al., 1982).

Em contraste, FERNANDES et al., (1994), analisando várias espécies de peixes (*Mugil sp.*, *Geophagus sp.*, *Centropomus sp.*, *Brevortia sp.*, *Tilapia sp.*, *Genidens sp.*, e *Micropogonias sp.*) da lagoa de Jacarepaguá (RJ), de região não industrializada, encontraram concentração média para tecido muscular (peso úmido), relativamente baixa, da ordem de 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$. Por outro lado, PFEIFFER et al. (1985) encontraram concentrações médias de 0,5; 0,3; 0,8 e 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para amostras de Tainha (*Mugil sp.*), Pescadinha (*Cynoscion sp.*), Corvinha (*Micropogonias sp.*) e Corcoroca (*Haemulon sp.*), respectivamente, coletadas no litoral norte da baía de Sepetiba-RJ, local também não-industrializado, mas que sofre influências de áreas industriais.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Este trabalho vem contribuir para a avaliação da contaminação, por crômio, em ecossistemas aquáticos fluviais localizados próximos a indústrias de curtimento de couros, por causa da acentuada e, normalmente, clandestina atividade, bem como a inexistência de tratamento de seus resíduos.

Foram avaliados os efeitos causados pela poluição hídrica antropogênica (descarga de efluentes), fornecendo dados preliminares que, somados a dados futuros, poderão ser úteis como suporte na escolha de adequados processos de despoluição.

Os resultados obtidos confirmam a contaminação, por crômio, para todos os cursos d'água estudados. As amostras de material particulado, sedimento, peixe e principalmente vegetação, foram as que apresentaram concentrações mais elevadas.

Pela análise da biota local (vegetação e peixe) conclui-se que existe acentuada transferência desse elemento entre os compartimentos abióticos e bióticos dos ecossistemas. Em geral, todos os sítios de amostragem situados após os curtumes apresentaram contribuição para a poluição do ambiente. Os coeficientes de distribuição obtidos indicam que boa parte do transporte desse elemento se deve às formas insolúveis, visto que a concentração no material particulado foi sempre maior que sua concentração na água.

Um estudo de uma nascente, localizada no município de Belmiro Braga-MG, local não-poluído e não-industrializado, demonstra que o crômio poderá estar presente, sempre em baixas concentrações, em ecossistemas aquáticos, possivelmente em razão das formações geológicas e da litogenia da região. Embora essa presença não comprometa o ambiente no que tange a uma contaminação natural, pois está comprovado que a principal fonte de contaminação, por crômio, é de origem antropogênica.

Enfim, não se pode esperar que os efeitos nocivos da poluição atinjam níveis alarmantes para então se procurar os meios mais adequados para combatê-los. Por isso é importante que se faça monitoramento de certos parâmetros como gerador de dados relevantes para o controle ambiental.

Os resultados aqui obtidos permitem subsidiar os curtumes já instalados, e a serem instalados, nas localidades em questão, com informações relevantes para o controle ambiental.

6. RECOMENDAÇÕES

- Fazer a especiação química do cromo em águas naturais coletadas nas redondezas de curtumes, para que se saiba quanto de Cr(III) e Cr(VI) está presente, visando alertar quando níveis indesejáveis forem atingidos.
- Verificar a contaminação, por cromo, em outras regiões, em razão das descargas de resíduos das indústrias de curtimento.
- Monitorar, nos funcionários que trabalham na curtição de couros, o conteúdo de cromo na urina, no sangue e cabelo; bem como no ambiente, visando conhecer o nível de contaminação e a relação absorção vs excreção desse elemento.
- Aplicar métodos quimiométricos, por meio de análise estatística multivariada, na interpretação dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLAH, A. M., EL-DEFRAWY M. M., MOSTAFA, M. A. Characterization and elimination of the interfering effects of foreign species in the atomic absorption spectrometry of chromium. **Anal. Chim. Acta**, v.165, p.105-111, 1984.
- AGEMIAN, H., CHAU, A. S. Y. An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion. **Anal. Chim. Acta**, v.80, p.61-66, 1975.
- AGUDO, Edmundo G. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: CETESB. 1987. 150p.
- ALLAN, J. E. **Preparation of agricultural samples for analysis by atomic absorption spectrometry**. S.l.;S.I.S.,1969.15p. (Varian Tectron, bulletin 12/69).
- ALBASEL, N., COTTENIE, A. Heavy metal contamination near major highways, industrial and urban areas in Belgian grassland. **Water, Air and Soil Poll.**, v.24, n.1, p.103-109, 1985.
- ALLAWAY, W. H. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. **Adv. Agron.**, v.20, p.235-274, 1968.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**, Great Britain: Black Academic, 1993. 339 p.
- ALVAREZ, V. H., DE MELO, J. W. V., DIAS, L. E. **Curso de fertilidade e manejo do solo**. Módulo IV - Acidez do solo. Brasília: ABEAS / UFV. 1994. 62p.

- ARAÚJO, M. C. V., BRUNS, R. E. O método generalizado das adições-padrão e a eliminação de interferências em análise multicomponente. **Quím. Nova**, v.14, n.2, p.104-107, 1991.
- ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DO RIO GRANDE DO SUL. Pesquisa sobre curtume diz que cromo não polui o solo - **Jornal do Brasil**. Rio de Janeiro, 28 maio 1989.
- BANCO DO NORDESTE DO BRASIL. **A indústria de curtumes do nordeste**. Fortaleza: 1964. 279 p.
- BARTLETT, R. J., KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils: II hexavalent forms. **Journ. Env. Qual.**, v.5, n.4, p.383-386, 1976a.
- BARTLETT, R. J., KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils: I trivalent forms. **Journ. Env. Qual.**, v.5, n.4, p.379-382, 1976b.
- BEAUBIEN, S., NRIAGU, J. BLOWES, D. et al. Chromium speciation and distribution in the great lakes. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.730-736, 1994.
- BEM, H., RYAN, D. F. Determination of seven trace elements in natural waters by neutron activation analysis after preconcentration with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Anal. Chim Acta**, v.166, p.1989-1997, 1984.
- BORDIGNON, J. A., KLOSS, C. M., CHIARELLLO, M. D. et al. **O cromo em alimento: uma contribuição**. São José dos Pinhais: Nutrital, 1987. 55p.
- BRADLEY, R. W., MORRIS, J. R. Heavy metal in fish from a series of metal - contaminated lakes near Sudbury, Ontario. **Water, Air and Soil Poll.**, v.27, n.3/4, p.341-354, 1986.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, Resolução Nº 20 de 18 de junho de 1986.
- COPAM - Conselho de Proteção Ambiental. Resolução Normativa Nº 010/86.
- DELLIEN, I., HALL, F. M., HEPLER, L. G. Chromium, molybdenum, and tungsten: thermodynamic properties, chemical equilibria, and standard potentials. **Chem. Rev.**, v.76, n.3, p.283-294, 1976.
- EINAX, J., GEIB, S. Chemometric investigations on the differentiated evaluation of element trace analysis in river waters. **Fres. Journ. Anal. Chem.**, n.350, p.14-17, 1994.

- ENSMINGER, M. E., OLDFIELD, J. E., HEINEMANN, W.W. **Feeds and nutrition**. 2. ed. California: Ensminger Publishing Company. 1990. 1543p.
- FELCMAN, Judith. **Elementos químicos importantes para a vida. - cromo**. São Paulo: Rebizzi. 1988. 101p.
- FERNANDES, H. M., BIDONE, E. D., VEIGA, L. H. S. et al. Heavy metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. **Env. Poll.**, v.85, p.259-264, 1994.
- FERREIRA, J. P. Enciclopédia dos municípios brasileiros. Rio de Janeiro: IBGE, 1959. V. 25 e 27.
- FLEISCHMANN ROYAL. **O cCromo nos alimentos**. S. l., s. n., s.d. 35p.
- FODOR, P., FISCHER, L. Problems of the speciation of chromium in soil samples. **Fres. Journ. Anal. Chem.** v.351, p.454-455, 1995.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed. New York: Springer-Verlag,, 1981. 486p.
- FRANKENBERGER JÚNIOR, W. T., LOSI, M. E. Chromium - resistant microorganisms isolated from evaporation ponds of a metal processing plant. **Water, Air and Soil Poll.**, v.74, p.405-413, 1994.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - FEAM. Controle de processos técnicos e científicos. Belo Horizonte, 1994.
- GREEN, H. C. The effect of valency state on the determination of chromium in perchloric acid media by atomic absorption spectrophotometry. **Analyst**, v.100, p.640-642, 1975.
- GROZZA, G. **Curtición de cueros y pieles: manual practico del curtidor**. Barcelona: Sintes, 1984. 256p.
- GUSTAVSON, K. H. **The chemistry of tanning process**. New York: Academic Press, 1956. 403p.
- HARRISON, R. M., LAXEN, D. P. H. Metals in the environment. **Chem. Brit.**, v.16, p.316-320, 1980.
- HSIEH, S. A. K., MA, T. S. Trace analysis of toxic metals, determination of chromium as trivalent chromium by differential pulse polarography. **Mikrochim. Acta**. v.3, p.167-174, 1988.

- HUNT, S. M., GROFF, J. L. **Advanced nutrition and human metabolism**. New York: West Publishing Company, 1990. 517p.
- IMHOFF, K. R., IMHOFF, K. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1986. 259p.
- JARDIM, W. F. Poluição aquática: metais pesados, um dano irreparável. **Rev. Bras. Tecnol.**, v.14, n.2, p.41-45, 1983.
- JORDÃO, C. P. **Chemical availability of heavy metals in the aquatic environment**. Bristol: University of Bristol, 1983. 226p. Thesis (PhD. in Environmental Chemistry) - University of Bristol.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J.L., NASCENTES, C. C. et al. Heavy metals inputs to river systems near smelteries in Brazil. **Water, Air and Soil Poll.**, (no prelo.)
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J.L., GOUVEIA, L. C. et al. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica de Minas Gerais. **Geochim. Bras.**, v.7, n.1, p.9-15, 1990.
- KIMURA, C. C. M., GARCIA, E. E. et al. Solubilização e distribuição de peso molecular da fração proteica da serragem cromada. In: XXXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA INORGÂNICA, 9, 1996, São Paulo. **Livro de Resumos...** São Paulo:1996.
- KORN, M., KORN, M. G. A., REIS, B. F. et al. An indirect method for the determination of chromium species in water samples by sequential inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta.**, v.41, n.12, p.2043-2047, 1994.
- LACERDA, L. D., PFEIFFER, W. C., FISZMAN, M. O papel de *Paspalum vaginatum* na disponibilidade de cromo para as cadeias alimentares estuarinas. **Rev. Bras. Biol.**, v.39, n.4, p.985-989, 1979.
- MacCARTHY H.T., ELLIS, P. C. Comparison of microwave digestion with conventional wet ashing and dry ashing digestion for analysis of cadmium, copper, and zinc in shellfish by flame atomic absorption spectroscopy. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v.74, n.3, p.566-569, 1991.
- MacCARTHY, P., KLUSMAN, R. W. Water analysis. **Anal. Chem.**, v.67, n.12, p.525R-582R, 1995.
- McGRATH, S. P., SMITH, S. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: Black Academic, Great Britain, 1993. 339 p.

- MÉRANGER, J. C., SUBRAMANIAN, K. S., CHALIFOUX, C. Survey for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, zinc, calcium, and magnesium in canadian drinking water supplies. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v.64, n.1, p.44-52, 1981.
- MIEKELEY, N., PEREIRA, A. J., FEHLER, W. D. Determinação de elementos traços em reagentes p.a. e supra-puros por espectrometria de massa com plasma induzidamente acoplado. In: REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 17 e VII SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA, 7, 1994, Caxambu. **Anais...** Caxambu: SBQ, 1994.
- MINISTÉRIO DA ECONOMIA, FAZENDA E PLANEJAMENTO. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. **Censo demográfico.** Resultados preliminares, 1992. 96p.
- MORRIS, B. W., BLUMSOHN, A., Mac NEIL, S. et al. The trace element chromium - a role in glucose homeostasis. **Am. J. Clin. Nutr.**, v.55, p.989-991, 1992.
- MULLINS, T. L. Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v.165, p. 97-103, 1984.
- NAKAYAMA, E., SUZUKI, Y., FUJIWARA, K. et al. Chemical analysis of seawater for trace elements, recent progress in Japan on clean sampling and chemical speciation of trace elements. **Anal. Sci.**, v.5, p.129-139, 1989.
- NAMMINGA, H., WILHM, J. Heavy metals in water, sediments, and chironomids. **Journ. Water Poll. Contr.**, v.49, p.1725-1731, 1977.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Food and nutrition board.** Recommended dietary allowances. 10. ed. Washington: National. Academic. Press. 1989. 283p.
- NOGAR, N. S., ESTLER, R. C. Chromium detection by laser desorption and ressonance ionization mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v.64, n.5, p.465-468, 1992.
- OLIVEIRA, S. S., JORDÃO, C. P., BRUNE, W. Retenção de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em alumina. **Ambiente** - Revista Cetesb de Tecnologia. v.6, n.1, p.41-44, 1992.
- PEREIRA, J. C. **Avaliação da contaminação do meio ambiente por metais pesados na região do Vale do Aço (MG).** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1995. 117p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

- PERES, G. Curtume aumenta a agonia dos rios mineiros - **Jornal O Estado de Minas**. Minas Gerais, 02 jul. 1991.
- PFEIFFER, W. C., LACERDA, L. D., FISZMAN, M. et al. Metais pesados em pescado da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Cie. Cult.**, v.37, n.2, p.297-302, 1985.
- PFEIFFER, W. C., FISZMAN, M. LACERDA, L. D. et al. Chromium in water, suspended particles, sediments and biota in the Irajá river estuary. **Environ. Pollut.** (Serie B) v.4, p.193-205, 1982.
- POSTA, J., BEANDT, H., LUO, S. K. et al. High-performance flow flame atomic absorption spectrometry for automated on-line separation and determination of Cr(II)/(VI) and preconcentration of Cr(VI). **Anal. Chem.**, v.65, p.2590-2595, 1993.
- PRETTY, J. R., BLUBAUGH, E. A., CARUSO, J. A. et al. Determination of chromium VI and vanadium V, using an on-line anodic stripping voltammetric flow cell with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v.66, n.9, p.1540-1547, 1994.
- PURDY, William C. The hole of the eletroanalytical chemist in biochemical research. **Anal. Chem.**, v.36, n.4, p.29A-38A, 1964.
- ROCHA, J. C. **Determinação sequencial de Cr(III) e de Cr(VI), por injeção em fluxo contínuo**. Campinas: Universidade de Campinas. 1983, 91p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de Campinas, 1983.
- SALA, L. F., RIZZOTO, A., FRASCAROLI, M. I. et al. Contaminacion ambiental por el metal de transicion cromo. Estamos frente a un serio problema ecologico?. **Quim. Nova**, v.18, n.5, p.468-474, 1995.
- SALES, H. B., TEIXEIRA, H. B. Remoção e determinação potenciométrica de cromo em efluentes de curtumes. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DO NORDESTE, 5, 1991, Maceió. **Livro de Resumos...** Maceió, 1991.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. New York: Springer Publishing, 1984. 349p.
- SALGADO, A. **Curtimento de couros**. Rio de Janeiro: Técnica. Rio de Janeiro, 1945. 236p
- SARASWATHI, K. SANTHA, K., MEENAKUMARI, K. Specific and sensitive method for the determination of trace amounts of chromium using the catalytic current at a dropping mercury electrode. **Analyst**, v.115, p.465-466, 1990.

- SEIGNEUR, C., CONSTANTINOU, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.222-231, 1995.
- SHIMMA, EMI. Nutrição - Nosso corpo mineral. **Globo Ciência**, v.5, n.52, p.33-38, 1995.
- SILVA, L. R. D., RODRIGUES FILHO, U. P., PEIXOTO, C. R. M. et al. Utilização do composto celulose-óxido de zircônio (VI) na pré-concentração de Cr(VI) em linha em sistema de análise de injeção em fluxo. **Quím. Nova**, v.18, n.4, 337-340, 1995.
- SOUZA, E. M. e WAGENER, A. L. R. Adição de ácidos como conservante, irradiação de amostras e seus efeitos na determinação de cromo (VI) em águas estuarinas. In: VIII Encontro Nacional de Química Analítica. **Livro de Resumos**. Belo Horizonte: 03 a 06/09/95.
- STEIN, K, SCHWEDT, G. Especiation of chromium in the waste water from a tannery. **Fres. Journ. Anal. Chem.**, v.350, n.1/2, p.38-43, 1994.
- STEINNES, E., SINGH, B. R. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAL, R., STEWART, B. A. **Soil processes and water quality**. Washington: Lewis Publishers, 1994. p.233-272.
- STOECKER, B. J. Organización panamericana de la salud. **Conocimientos actuales sobre nutrición: cromo**. 6. ed. Washington, OPS, 1991. 560p.
- TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Quím. Nova**, v.15, n.2, p.147-154, 1992.
- TAYLOR, H. E., SHILLER, A.M. Mississippi river methods comparison study: implication for water quality monitoring of dissolved trace elements. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, n.5, p.1313-1317, 1995.
- TORRES, J. P. M. **Ocorrência e distribuição de metais pesados no rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992. 114p. Dissertação (Mestrado em Biofísica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- TORRES, J. R. O. e TORRES, T. O. Avaliação do nível de contaminação do rio Parnaíba no município de Teresina por efluentes de indústrias de curtimento. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DO NORDESTE, 5, 1991, Maceió. **Livro de Resumos...** Maceió, 1991.
- VARELA, C. A. S. **Poluição em águas continentais**: alternativas de controle de resíduos industriais. São Luís: EDUFMA, 1987. 92p.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Características da biota coletada

Quadro 1A. Identificação da vegetação ribeirinha

Sítios de Amostragem	LOCALIDADE ^{a, b}				
	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	Ubá	Juiz de Fora
1	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Cyperacia sp.</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Sorghum sp.</i>
2	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Paspalum sp.</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Panicum sp.</i>
3	<i>Paspalum sp.</i>	<i>Paspalum sp.</i>	<i>Paspalum sp.</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Brachiaria sp.</i>
4	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Typha sp.</i>	<i>Pennisetum sp.</i>	<i>Commelina sp.</i>	<i>Brachiaria sp.</i>
5	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Brachiaria sp.</i>	<i>Brachiaria sp.</i>
6		<i>Panicum sp.</i>		<i>Brachiaria sp.</i>	

^a Na localidade de Ipatinga não foram coletadas amostras.

^b A vegetação coletada na nascente, em Belmiro Braga, foi identificada como *Cyperus sp.*

Quadro 2A. Identificação das amostras de peixe

Informações	L O C A L I D A D E			
	Ipatinga	Matias Barbosa ^a	Ubá ^b	Juiz de Fora
Tipo de peixe estudado	<i>Oreochomis sp.</i>	<i>Astyanax sp.</i> e <i>Astyanax sp.</i>	<i>Cichlasoma sp.</i> e <i>Hypostomus sp.</i>	<i>Astyanax sp.</i>
Número de amostras	5	4 e 6	17 e 1	4
Peso e Tamanho médio	16,4 g e 9,7 cm	27,9 g e 9,7 cm 14,4 g e 8,9 cm	22,6 g e 9,8 cm 66,8 g e 19 cm	27,9 g e 9,7 cm

^a Coleta nos sítios 4 e 5, mesma família (*Astyanax sp.*)

^b Coleta no sítio 1, famílias diferentes (*Cichlasoma sp.* e *Hypostomus sp.*)

APÊNDICE B

Determinação de Crômio em Couros e Aparas

Durante visita ao Curtume Santa Matilde, em Ubá, foram recolhidas amostras de “aparas” e “raspas” de couros. As “aparas” provêm do corte das partes do couro tratado que não são aproveitadas, em razão de algum defeito físico. As “raspas” são constituídas de pedaços menores, provindas do acabamento final. Esses materiais (aparas e raspas) são posteriormente aterrados, podendo levar à contaminação do solo e do lençol freático. Por essa razão, estudos têm sido realizados para separar o crômio da fração protéica (KIMURA, et al., 1996).

As “aparas” e “raspas” foram examinadas, em triplicatas, quanto ao conteúdo de crômio, obtendo-se altas concentrações ($31398 \mu\text{g g}^{-1} \pm 2835$ para amostras de “aparas” e $38067 \mu\text{g g}^{-1} \pm 1583$ para amostras de “raspas”). O procedimento analítico consistiu, primeiramente, em aquecimento a 60°C , durante 24 h de pequenos pedaços do material. Pesou-se, então, um grama de amostra, digerindo-se com mistura de $\text{HNO}_3 / \text{HCl}$ (1:1) e $\text{HNO}_3 / \text{HClO}_4$ (2:1) em seqüência, em banho de areia a 250°C . Filtrou-se avolumando em balão de 25 mL com água deionizada. As determinações foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica, através da construção de curvas de calibração. Foram feitas três repetições e um branco.

Em razão da presença de uma fábrica de caulim entre os Sítios 1 e 2, determinaram-se, a título de informação, os metais, ferro, zinco e cádmio em todas as amostras coletadas nesse ribeirão (água, material particulado, vegetação, sedimento e peixe), bem como os cálculos dos valores de K_d , I_{geo} e FE . A análise destes elementos se justificou em virtude da comum utilização de zinco durante o branqueamento do caulim. Por outro lado, é bem estabelecido que o cádmio está presente em minerais contendo grandes concentrações de zinco (ALLOWAY, 1993); o ferro, por sua vez, é capaz de produzir coloração ao caulim, sendo eliminado pela adição de fosfatos.

Os resultados dessas análises estão no APÊNDICE C (Quadros 1C a 7C). As determinações foram realizadas, também, em espectrofotômetro de absorção atômica, pela construção de curvas de calibração. Foram feitos, para todas as amostras, testes em branco. Para vegetação, sedimento e peixe, foram feitas três repetições, enquanto para água (acidificada e não-acidificada) e material particulado, foi realizada somente uma análise.

APÊNDICE C

Determinação de Ferro, Zinco e Cádmio, em amostras coletadas no ribeirão Ubá, em Ubá-MG

Quadro 1C. Amostras de água acidificada (mg L^{-1})

Sítios de Amostragem	Fe (300) ^a	Zn (180)	Cd (10)
1	1557	45,8	21,6
2	2453	974	18,1
3	3412	553	20,7
4	3326	548	22,1
5	154	1880	23,5
6	5631	1825	16,8
7	5213	289	21,7
8	4104	699	197,6

^a Concentração máxima permitida (CONAMA, 1986).

Quadro 2C. Amostras de água não-acidificada ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Sítios de Amostragem	Fe (300) ^a	Zn (180)	Cd (10)
1	328	46,3	21,5
2	1271	263	20,4
3	569	115	19,7
4	340	143	18,7
5	223	171	21,3
6	117	746	18,5
7	656	40,6	22,6
8	2276	2322	25,8

^a Concentração máxima permitida (CONAMA, 1986).

Quadro 3C. Amostras de material particulado ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Sítios de Amostragem	Fe ^a	Zn (350) ^b	Cd (1,0)
1	9,8	432	19,9
2	4,7	7160	19,7
3	3,9	3121	9,3
4	5,7	124033	15,9
5	7,5	184969	9,6
6	9,7	11540	21,7
7	3,3	410	9,2
8	0,7	256	15,6

^a Expresso em percentagem.

^b Média mundial (Martin & Meybeck, 1979, citados por TORRES, 1992).

Quadro 4C. Resultado dos valores de *Kd*

Sítios de Amostragem	Fe ^a	Zn ^a	Cd ^b
1	0,03	0,9	926
2	3,7	2,7	770
3	13,7	5,5	472
4	16,9	86,5	850
5	33,4	108,2	451
6	82,7	1,5	1173
7	10,0	2,0	814
8	0,6	0,2	1209

^a Expresso em percentagem.

^b Expresso em mL g⁻¹.

Quadro 5C. Amostras de vegetação ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a

Sítios de Amostragem	Fe	Zn (8 - 100) ^b	Cd (0,2 - 0,8)
1	4180 $\pm$ 188	73 $\pm$ 2,5	0,34 $\pm$ 0,03
2	1032 $\pm$ 51	228 $\pm$ 2	0,4 $\pm$ 0,01
3	333 $\pm$ 10	31 $\pm$ 1,5	0,27 $\pm$ 0,01
4	8975 $\pm$ 573	1122 $\pm$ 244	0,52 $\pm$ 0,03
5	9403 $\pm$ 1541	2331 $\pm$ 174	0,43 $\pm$ 0,06
6	5415 $\pm$ 129	355 $\pm$ 9	0,4 $\pm$ 0,02

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão.

^b Concentração comum (ALLAWAY, 1968).

Quadro 6C. Amostras de sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a

Sítios de Amostragem	Fe ^b (4,1) ^c	Zn (95)	Cd (0,3)
1	5,5	73 ± 1	ND ^d
2	5,4	3400 ± 9	ND
3	6,1	1291 ± 35	$0,04 \pm 0,04$
4	4,7	2029 ± 21	ND
5	11,7	1401 ± 631	$0,075 \pm 0,07$
6	8,1	700 ± 33	$0,13 \pm 0,08$
7	10,1	163 ± 9	$0,027 \pm 0,01$

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão.

^b Resultado em percentagem.

^c Concentração de controle (Salomons & Förstner, 1981, citados por TORRES, 1992).

^d Não-detectado.

Quadro 7C. Amostras de peixe ($\mu\text{g g}^{-1}$)^a

Tipo de peixe	Fe	Zn (100) ^b	Cd (1,0)
	Víscera	Víscera	Víscera
Cascudo	296 $\pm$ 50	2,3 $\pm$ 1,4	ND ^c
<i>(Hypostomus sp)</i>	Tecido	Tecido	Tecido
	263 $\pm$ 66,5	1,5 $\pm$ 1	ND
	Víscera	Víscera	Víscera
Acará	180 $\pm$ 31,5	1,8 $\pm$ 1	0,008 $\pm$ 0,003
<i>(Cichlasoma sp)</i>	Tecido	Tecido	Tecido
	232 $\pm$ 95	1,3 $\pm$ 0,2	0,63 $\pm$ 0,02

^a Média de três repetições $\pm$ desvio-padrão, resultado em peso úmido.

^b Concentração máxima permitida (PFEIFFER, et al, 1985).

^c Não-detectado.