

Cláudio Pereira Jordão, Alessandro Costa da Silva, José Luiz Pereira e Walter Brune

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

Recebido em 7/11/97; aceito em 23/4/98

**CHROMIUM CONTAMINATION IN RIVER WATERS CAUSED BY TANNERIES IN THE STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL.** In order to evaluate the chromium contamination from tannery discharges into rivers in the State of Minas Gerais, samples of water and suspended material were collected and submitted to chemical analysis. The total content of chromium in the samples was measured by flame atomic absorption spectrophotometry. Water samples were analysed by standard addition method, while chromium concentration in suspended materials was determined by calibration curves. Localities investigated were Ipatinga, Matias Barbosa, Dolores de Campo, Ressaquinha, Ubá and Juiz de Fora. Samples from a not-industrialized area were also analysed to obtain regional background values. Metal inputs were related to effluent discharges into the rivers. Suspended material transported Cr downriver. Chromium concentration in river water exceeded 656 times the value of the Brazilian Environmental Standards, while its concentration in suspended material ranged from 15 to 11066  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Keywords:** chromium; tannery; pollution.

## INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento industrial é um dos principais responsáveis pela contaminação de nossas águas, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos antes de despejá-los nos rios, seja por acidentes e descuidos cada vez mais frequentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos, contribuindo para que as águas naturais se tornem residuárias (efluentes). O setor industrial constitui-se, assim, na principal e mais diversificada fonte de introdução de metais pesados no ambiente aquático<sup>1</sup>.

Pesquisas devem ser desenvolvidas quanto à 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 proteínas, como a curtição de couros, que é a transformação do colágeno da pele em couro através do entrelaçamento das microfibrilas do colágeno.

A toxicidade do crômio 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 utilizam estas águas. 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<sup>2</sup>. Assim, deve-se considerar a possibilidade de despejos de íons Cr(III), que mesmo não sendo tão nocivos, podem causar efeitos maléficis quando em elevadas concentrações.

Diante do elevado número de curtumes no Estado de Minas Gerais, cerca de 75 registrados, a maioria sem tratamento de seus efluentes<sup>3</sup>, há a necessidade de determinar a concentração de crômio, comparando-a com aquelas observadas naturalmente.

Até o momento, que se saiba, não consta qualquer 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. Assim, consciente da complexidade do problema e da importância atual dos estudos ambientais, este trabalho visa determinar a concentração de crômio em água e material em suspensão de rios, que recebem efluentes de curtumes de Minas Gerais.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Coleta e preparação das amostras

Foram coletadas amostras de águas de rio em seis localidades da região sudeste de Minas Gerais escolhidas pela presença, nas proximidades, de indústrias de curtimentos de couros sem tratamento de efluentes. Os seguintes cursos d'água foram selecionados: ribeirão Ipanema e córrego Limoeiro, em Ipatinga; rio Paraibuna, em Matias Barbosa; ribeirão Açude e Patrusca, em Dolores de Campo; córrego da Mamona, em Ressaquinha; ribeirão Ubá, em Ubá e rio Paraibuna, em Juiz de Fora (Fig. 1 e Fig. 2.). Foram coletadas, paralelamente para efeitos comparativos, amostras em uma nascente d'água, sistema não poluído, em Belmiro Braga-MG.

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 os outros, 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 de acesso ao local. Em virtude da localização dos curtumes e das características do curso

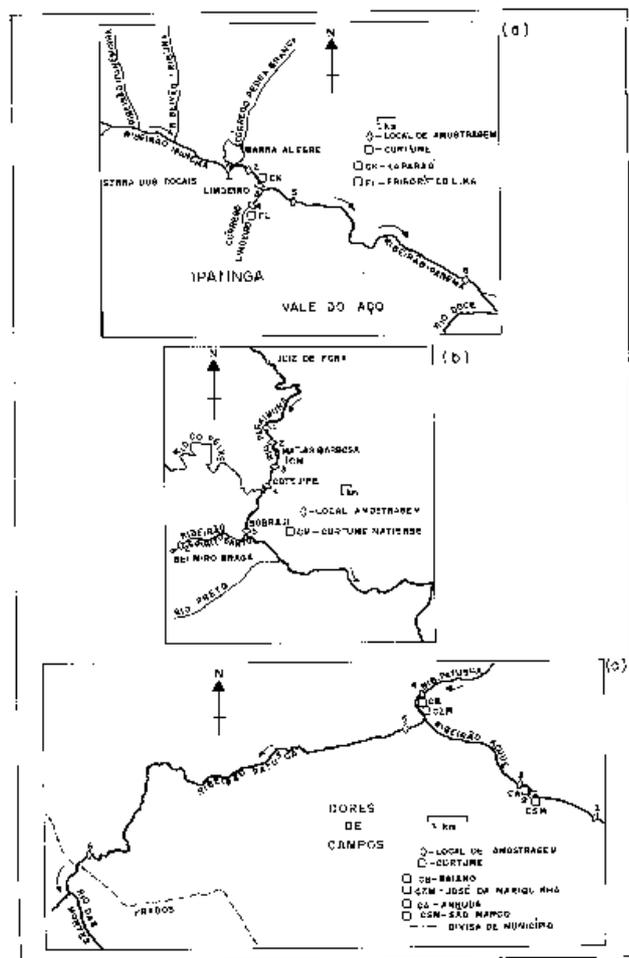


Figura 1. Sítios de amostragem: (a) Ipatinga; (b) Matias Barbosa; (c) Dolores de Campo.

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. As amostras foram coletadas durante a estação da seca, com períodos de chuvas esporádicas. 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 sequência. Foi feita somente uma coleta em cada localidade.

Um litro de água de cada local de amostragem foi coletado nas margens dos rios, diretamente em frascos de polietileno. Estes frascos foram previamente descontaminados no laboratório, em banho de  $\text{HNO}_3$  diluído durante 24 horas, e no próprio local de amostragem foram lavados 3 vezes, consecutivamente, com água do próprio rio. As amostras foram coletadas diretamente na corrente do rio, com a boca do frasco sempre voltada em direção ao fluxo d'água. O pH das águas foi medido imediatamente. Para melhor preservação, parte das amostras foi acidificada no próprio local a pH 1 com solução de  $\text{HNO}_3$ , conforme recomendado na literatura<sup>4</sup>. Amostras de água não-acidificadas no local de amostragem também foram coletadas para a determinação de cromo, tanto no material particulado como na água, de modo a permitir o cálculo do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), isto é, a relação entre a concentração do metal no material particulado em suspensão e a concentração do metal na água filtrada. As amostras foram transportadas para o laboratório, sob resfriamento, em caixas de isopor e, logo em seguida, foram filtradas, com auxílio de uma bomba de vácuo, em filtros

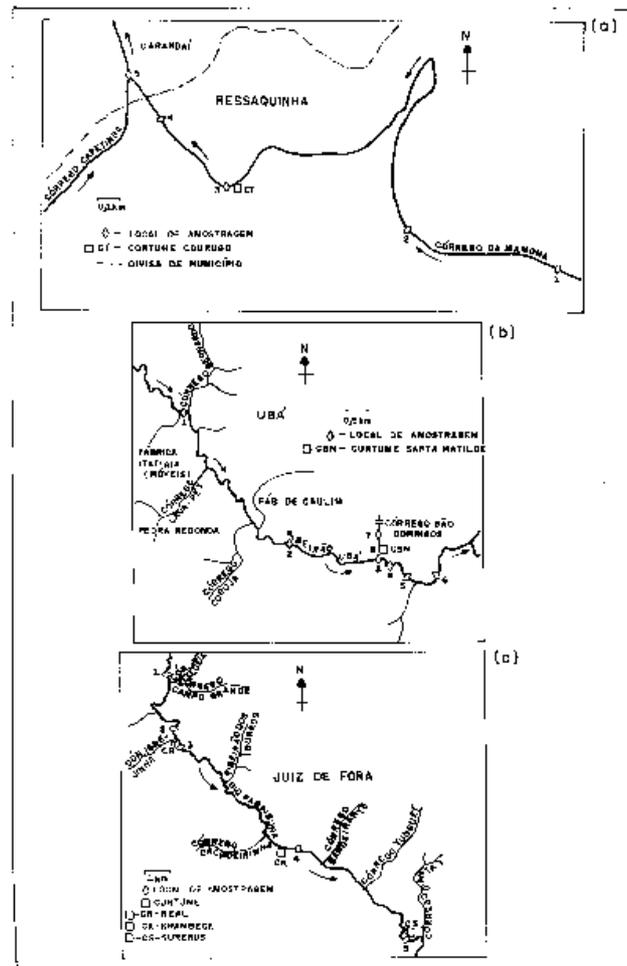


Figura 2. Sítios de amostragem: (a) Ressaquinha; (b) Ubá; (c) Juiz de Fora.

de membrana, previamente pesados e secos a  $60^\circ\text{C}$ , com porosidade de  $0,45\mu\text{m}$ . Este procedimento permite a separação da fração metálica "filtrável" do material em suspensão na água<sup>5</sup>. 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 coloides<sup>6</sup>. Durante a filtração, descartaram-se os primeiros 60 mL, 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. Após a filtração das águas não-acidificadas, o material obtido (resíduo com membrana), foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , 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.

#### Análise química

O conjunto (membrana com particulado) foi digerido com uma mistura 3:1 de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  concentrados em banho de areia a  $150^\circ\text{C}$ , conforme recomenda a literatura<sup>7</sup>. 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. Os filtros de membrana (marca Sartorius) utilizados na filtração das águas, foram testados quanto à presença de impurezas metálicas.

As amostras de águas foram analisadas pelo método de adição-padrão, em virtude de apresentarem, normalmente, baixas concentrações de cromo (da ordem de partes por bilhão), utilizando-se para este procedimento, curvas construídas com concentrações variando de 0,0 a 0,3 mg L<sup>-1</sup>. Neste método, baseado na análise da amostra junto com as soluções-padrão, a amostra foi sub-dividida em quatro subamostras, com o mesmo volume e o elemento a dosar adicionado nessas subamostras. 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<sup>8</sup>. A concentração de cromo nas amostras de material particulado foi avaliada através da construção de curvas de calibração, que consistiu na determinação das absorvâncias de uma série de padrões de concentração conhecida (2,5 a 15 mg L<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup> de Cr(III). Testes preliminares mostraram que solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) produz curva de calibração igual a da solução de Cr(III). Durante as análises químicas foram realizados, no laboratório, ensaios em branco para todas as amostras de água, em triplicata, e material particulado em suspensão (uma repetição). Foram considerados como ensaios em branco de campo as amostras coletadas antes dos pontos de descarga dos efluentes dos curtumes.

#### Aparelhagem

As medições de pH das águas foram feitas "in loco", utilizando-se um pHmetro portátil da Hanna, modelo phep+, previamente calibrado com tampões 4; 7; e 9. A concentração de cromo nas amostras foi determinada em espectrofotômetro de absorção atômica, da Carl Zeiss JENA, modelo AAS-3, equipado com sistema de duplo feixe e lampada de cátodo oco, por aspiração direta das soluções em chama acetileno-óxido nítrico, em 357,9 nm.

#### Regentes

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, de marca MERCK ou equivalente.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Avaliação da água

Embora o valor de pH, em ambientes aquáticos, esteja diretamente relacionado com a disponibilidade de nutrientes

para as plantas, influenciando uma série de reações<sup>9</sup>, definindo mecanismos de sorção e alterando o equilíbrio químico<sup>10,11</sup>, não foram encontradas variações bruscas que merecessem argumentação. Na Tabela 1 são apresentados os valores de pH, determinados no local da coleta das amostras de água, para as seis localidades estudadas. As amostras de água estudadas neste trabalho foram enquadradas na Classe 2, aquelas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana<sup>12</sup>. Como pode ser observado, todos os valores de pH localizaram-se dentro da faixa-limite (6 a 9) para águas Classe 2, o que favorece a precipitação do cromo<sup>13</sup>. Isto pode ser observado pela presença de altas concentrações desse elemento no material particulado coletado após os curtumes (Tabela 2).

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 produtos como sulfeto e aminas, além de 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 (Curtume Kaparaó e Frigorífico Lima). Ao mesmo tempo, a acidificação de cursos d'água também é possível, por exemplo, por dejetos de indústrias de eletrodeposição, em virtude do uso de soluções ácidas durante o processamento<sup>14</sup>.

Tem sido relatado na literatura<sup>15</sup> 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 Paraíba em Matias Barbosa apresentaram valores de pH levemente ácidos (média 6,7). O Curtume Matiense está desativado há aproximadamente dois anos.

Os resultados das análises das águas acidificadas, para todas as localidades, são apresentados na tabela 2. Os dados obtidos foram comparados com o valor máximo permitido (50 µg L<sup>-1</sup>) pela legislação brasileira<sup>12</sup>. Uma fração relativamente elevada de amostras, cerca de 32%, apresentou concentrações de cromo acima desse valor. Enfatiza-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,

**Tabela 1.** Valores de pH das águas<sup>a,b</sup>.

Sítio	LOCALIDADE					
	Ipatinga	Matias Barbosa	Dores de Campo	Ressaquinha	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	

<sup>a</sup>Faixa permitida de pH (6 - 9) para águas classe 2. <sup>b</sup>pH da água do ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga, área não contaminada (6,4).

**Tabela 2.** Concentração de crômio na água acidificada “in loco” ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )<sup>a,b</sup>.

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

<sup>a</sup>Média de três repetições ± desvio padrão, exceto na localidade Ipatinga (2 repetições).

<sup>b</sup>Concentração máxima permitida ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ )<sup>12</sup>. <sup>c</sup>Não detectado.

onde o sítio 8 apresentou-se 656 vezes superior; e de Dores de Campo, sítio 3, cujo valor foi de quase 5 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 Paraibuna, em Matias Barbosa, cujos curtumes estavam desativados, apresentaram concentrações de crômio abaixo do valor máximo permitido.

O alto valor encontrado para o sítio 8 em Ubá ( $32826 \mu\text{g Cr L}^{-1}$ ) é explicado pelo fato dele se encontrar logo após a saída da descarga do 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 crômio utilizado na curtição é adquirido da BAYER S.A., sob a forma de  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , contendo 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 Dores 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.

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 em que os curtumes estão em atividade.

A larga faixa de concentração de crômio encontrada nos sítios de amostragem (Tabela 2) pode ser explicada pelas características de cada sítio, como: variações climáticas, geológicas e, principalmente, atividades antropogênicas<sup>16</sup>. Assim por exemplo, o mais alto valor encontrado ( $32826 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi no sítio 8, no córrego São Domingos, em Ubá, que recebe despejo diretamente do curtume. Em geral, as concentrações de crômio encontradas nas águas foram relativamente baixas. Em princípio, poder-se-ia esperar que apresentassem concentrações relativamente altas, visto que as amostras de material particulado (tabela 3) foram enriquecidas com crômio, em razão de descargas

industriais. Entretanto, pela literatura<sup>17</sup> não foi demonstrado correlação satisfatória entre os compartimentos água e sedimento. Baixos valores de crômio encontrados em água de rios podem ser explicados pelo papel concentrador da vegetação ribeirinha, demonstrando sua importância na dinâmica deste metal<sup>18</sup>.

Segundo a literatura<sup>19</sup>, a concentração de crômio em amostras de água, em geral, é extremamente baixa, a níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Assim, análises em águas do rio Amazonas, AM, com curso d'água não poluído, acusaram concentração média da ordem de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para crômio<sup>9</sup>. Análises no córrego Skeleton (Oklahoma-EUA), com curso d'água também não-poluído, revelaram concentrações de crômio 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<sup>20</sup>.

As amostras de águas coletadas na nascente do ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga, não apresentaram, como já esperado, contaminação por crômio (concentração de crômio igual a  $13 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Outros autores<sup>21</sup> mostraram que as análises em águas do rio Parnaíba em Teresina, Piauí, que correm nas proximidades de curtumes, exibiram concentração de crômio variando de 21 a  $160 \mu\text{g L}^{-1}$ . As águas do estuário do rio Itajá no Rio de Janeiro, que recebem descarga de crômio de uma indústria de eletrodeposição, mostraram alta contaminação com este elemento, sendo  $80000 \mu\text{g L}^{-1}$ , a concentração máxima encontrada<sup>14</sup>. É bom ressaltar que essas indústrias fornecem forte contribuição de crômio, 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 crômio são muito baixas, próximas ao limite de detecção da técnica utilizada. No entanto, os resultados obtidos são confiáveis, já que representam a média de três repetições por amostra.

### Avaliação do material particulado

A análise de águas e do material particulado em suspensão fornece informações sobre o conteúdo e transporte de crômio rio abaixo, indicando que a poluição pode atingir locais distantes da região em estudo. O material particulado pode concentrar a maior parte dos metais presentes em águas naturais, sendo importante no transporte desses elementos<sup>22</sup>. O rio Mississippi carrega mil vezes mais ferro na forma particulada que na dissolvida<sup>23</sup>.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das concentrações na fração particulada dos cursos d'água estudados. Observando os valores de concentração nesta tabela, verifica-se que praticamente todos os sítios apresentaram elevado conteúdo de crômio. Cerca de 70% das amostras apresentaram concentrações acima da média mundial<sup>24</sup>. A alta concentração de crômio observada no sítio 1 de Ipatinga ( $2381 \mu\text{g g}^{-1}$ ) pode ser atribuída,

naturalmente, à contaminação durante o procedimento analítico, pois este sítio está situado a montante do Curtume Kaparaó, a cerca de 1,5 km de distância, não muito longe de sua nascente. A concentração de crômio 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, sendo descartada 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. Os sítios 5 e 6, com valores respectivamente  $509$  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 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. A alta contaminação do material particulado em suspensão (cerca de 100 vezes), observada no sítio 3 de Dores de Campo, é explicada em virtude deste sítio encontrar-se logo após a saída da descarga de resíduos do Curtume São Marcos. O Curtume Arruda, igualmente próximo ao sítio 3, utiliza tanino como agente de curtimento em lugar do crômio. Esta contaminação pode, talvez, ser atribuída ainda à presença de curtumes clandestinos, pois informações dadas por habitantes locais relatam a presença de 13 curtumes nas margens dos ribeirões da região.

Observando a Figura 2b, 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. Este córrego, que vai de encontro ao ribeirão Ubá e corre rente ao curtume, transporta além de crômio, corante azul de fábrica de jeans localizada córrego acima, e apresentou na época da coleta, DBO igual a 700. O sítio 8, situado na descarga do curtume, manifestou altíssima concentração 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.

Em Juiz de Fora, onde apenas o Curtume Real encontra-se em funcionamento normal, este é o responsável pela contaminação por crômio de mais de dez vezes, em relação à média mundial, no sítio 3 do rio Paraibuna. Em 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. Foi encontrada concentração média de crômio de  $677 \mu\text{g g}^{-1}$ , com valores variando de  $95$  a  $1815 \mu\text{g g}^{-1}$ , no material particulado presente no córrego Três Pontes, localizado no município de Juiz de Fora-MG<sup>7</sup>. Por outro lado, as análises no rio Irajá, que recebe descarga de uma indústria de eletrodeposição, mostraram concentrações de crômio variando de  $163$  a  $535 \mu\text{g g}^{-1}$ , no material particulado; embora este estudo não estivesse voltado para a poluição causada por curtumes<sup>14</sup>.

### Coefficiente de distribuição (*Kd*)

O coeficiente de distribuição fornece a relação entre a concentração do metal no material particulado em suspensão e a concentração do metal na água filtrada não acidificada no local de amostragem.

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

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 meticulosamente<sup>25</sup>. A Tabela 4 apresenta os valores de *Kd* obtidos para todos os sítios, à exceção das localidades Dores de Campo (sítios 2, 4 e 6) e Ressaquinha (sítios 2 e 5), que não puderam ser avaliados em virtude das amostras de água (não acidificadas)

**Tabela 3.** Concentração de crômio no material particulado em suspensão ( $\mu\text{g}^{-1}$ , peso seco)<sup>a, b</sup>.

Sítio	LOCALIDADE					
	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	194
4	110	293	85	1085	3762	360
5	509	398	28	240	3253	176
6	2900		419		4647	
7					86	
8					668	

<sup>a</sup>Média mundial ( $100 \mu\text{g}^{-1}$ )<sup>24</sup>. <sup>b</sup>Valor da nascente do ribeirão Espírito Santo em Belmiro Braga, área não contaminada,  $12 \mu\text{g}^{-1}$ .

**Tabela 4.** Determinação do coeficiente de distribuição, *Kd* ( $\text{mL g}^{-1}$ ).

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

<sup>a</sup>Na localidade Ipatinga não foi analisado crômio na água. <sup>b</sup>Não calculado. <sup>c</sup>Não detectado na água.

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 *Kd* em virtude de concentrações de crômio nas águas não-acidificadas estarem abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

Os coeficientes de distribuição, em praticamente todas as localidades, estão com valores elevados, variando entre 31,5 e 2.209.871 mL g<sup>-1</sup>. De acordo com esses resultados, boa parte do transporte desse metal se deve à forma particulada. Em Ubá (sítio 8), o crômio encontrou-se quase completamente na forma dissolvida na água (21.179 µg L<sup>-1</sup>), com valor de *Kd* igual a 31,5 mL g<sup>-1</sup>. Valores de *Kd* entre 309 a 15.538 mL g<sup>-1</sup> foram encontrados na região do Vale do Aço mineiro<sup>26</sup>. O crômio, bem como o ferro, zinco e chumbo, tende a concentrar-se mais fortemente no material particulado que na fração dissolvida<sup>23,27</sup>.

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.

## CONCLUSÕES

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

Os resultados obtidos confirmam a contaminação, por crômio, de águas e material em suspensão, para todos os cursos d'água estudados. Os sítios de amostragem situados após os curtumes apresentaram maior contribuição para a poluição do ambiente. Os coeficientes de distribuição obtidos indicam que boa parte do transporte desse elemento se deve às formas insolúveis. Um estudo de uma nascente, localizada no município de Belmiro Braga, 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 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 obtidos permitem subsidiar os curtumes já instalados, e a serem instalados, nas localidades em questão, com informações relevantes para o controle ambiental.

## REFERÊNCIAS

1. Jardim, W. F.; *Rev. Bras. Tecnol.* **1983**, *14*, 41.
2. Seigneur, C.; Constantinou, E.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 222.
3. FEAM; *Controle de Processos Técnicos e Científicos*; Belo Horizonte, 1994.
4. Agudo, E. G.; *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*; Cetesb; São Paulo, 1987.
5. Mullins, T. L.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *165*, 97.
6. Harrison, R. M.; Laxen, D. P. H.; *Chem. Brit.* **1980**, *16*, 316.
7. Torres, J. P. M.; *Dissertação de Mestrado*; UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
8. Araújo, M. C. V.; Bruns, R. E.; *Quím. Nova* **1991**, *14*, 104.
9. Förstner, U.; Wittmann, G. T. W.; *Metal Pollution in the Aquatic Environment*; Springer-Verlag: New York, 1981.
10. Jordão, C. P.; Pereira, J. L.; Gouvea, L. C.; Pereira, J. C.; Brune, W.; *Geochim. Bras.* **1990**, *4*, 9.
11. Oliveira, S. S.; Jordão, C. P.; Brune, W.; *Ambiente-Rev. Cetesb Tec.* **1992**, *6*, 41.
12. Conama; Resolução n. 20 (18 de junho de 1986), Brasília.
13. Rocha, J. C.; *Dissertação de Mestrado*; Unicamp; Campinas, SP, 1983.
14. Pfeiffer, W. C.; Fiszman, M.; Lacerda, L. D.; Van Weerelt, M.; Carbonell, N.; *Environ. Pollut.* **1982**, *4*, 193.
15. Pereira, J. C.; *Dissertação de Mestrado*; UFV; Viçosa, MG, 1995.
16. Bowen, H. J. M.; *Environmental Chemistry of the Elements*; Academic Press: Troy, MO, 1979.
17. Schuman, M. S.; Haynie, C. L.; Smock, L. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1978**, *12*, 1066.
18. Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C.; Fiszman, M.; *Rev. Bras. Biol.* **1979**, *39*, 985.
19. Bem, H.; Ryan, D. F.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *166*, 1989.
20. Namminga, H.; Wilhm, J.; *J. Water Poll. Control Fed.* **1977**, *49*, 1725.
21. Torres, J. R. O.; Torres, T. O.; Encontro de Química do Nordeste; Maceió, AL, 1991, 5.
22. Morrison, G. M.; Whei, M. C.; *Anal. Proc.* **1991**, *28*, 70.
23. Taylor, H. E.; Shiller, A. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *29*, 1313.
24. Martin, J. M.; Meybeck, M.; *Mar. Chem.* **1979**, *7*, 173.
25. Salomons, W.; Förstner, U.; *Metals in the Hydrocycle*; Springer-Verlag: Berlin, 1984.
26. Jordão, C. P.; Dados ainda não publicados; UFV; Viçosa.
27. Einax, J.; Geib, S.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *350*, 14.