

# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## ESTUDO DE CROMO NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DE RIOS LOCALIZADOS NA REGIÃO AMAZÔNICA DO BRASIL

\*Carlos Magno Marques Cardoso<sup>1</sup>  
Natércia Camille Vasconcelos Feitosa Marques Cardoso<sup>2</sup>  
Marcelo Mendes Pedroza<sup>3</sup>  
Gláucia Eliza Gama Vieira<sup>1</sup>  
Jorge Diniz de Oliveira<sup>2</sup>

STUDY OF CHROME ON WATER AND  
SEDIMENTS OF RIVERS LOCATED IN BRAZILIAN  
AMAZON REGION

*Recibido el 3 de abril de 2015; Aceptado el 25 de agosto de 2015*

### Abstract

The process of treatment of liquid waste employed by Tannery Tocantins is the chemical precipitation method, however this method has limited metal removal capability, especially potentially toxic metals contained in the liquid waste. Given the complexity of the problem, this research science seeks to determine, through quantitative analysis, the concentration of potentially toxic metal, chrome, in water and sediments in the No Name stream that receives the liquid waste from tannery industry in the city of Governor Edison Lobão and in the Posse stream which is a tributary of the river Campo Alegre. The determination of potentially toxic metals, collected in five (5) sampling points and periods of dry and rainy seasons, were made by spectrophotometry and physical and chemical parameters: pH, turbidity and electrical conductivity. The results showed significant variations in metal concentrations investigated denoting anthropogenic character input associated with the lithology of the region, which together with point sources contribute to the deterioration of surface water of water bodies studied here.

**Key words:** contamination; water bodies; tanning; chromium salts; sediments.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Tocantins (UFT), Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), Brasil.

<sup>3</sup> Instituto Federal do Tocantins (IFTO), Brasil.

\*Autor correspondente: Rua Elis Regina nº 5. Qd 15. Res. Vila Parati. Imperatriz, MA, CEP 65913-513, Brasil. Email: [carlosmagno.quimico@gmail.com](mailto:carlosmagno.quimico@gmail.com)

## Resumo

O processo de tratamento dos efluentes líquidos empregado pelo Curtume Tocantins é o método de precipitação química, no entanto esse método apresenta limitada capacidade de remoção de metais, sobretudo metais potencialmente tóxicos contidos no líquido. Consciente da complexidade do problema, este trabalho de pesquisa científica visa determinar, através de análises quantitativas, a concentração desse metal potencialmente tóxico, cromo, em águas e sedimentos no córrego Sem Nome que recebe os resíduos líquidos da Indústria de curtume do município de Governador Edison Lobão e no córrego Posse que é um afluente do rio Campo Alegre. As determinações dos metais potencialmente tóxicos, coletados em 5 (cinco) pontos de amostragem e em períodos de estiagem e chuvoso, foram feitas por meio de espectrofotometria e parâmetros físicos e químicos: pH, turbidez, e condutividade elétrica. Os resultados obtidos evidenciaram variações significativas das concentrações do metal investigado denotando uma contribuição de caráter antropogênico associada à litologia da região, o que juntamente com fontes pontuais contribuem para a deterioração das águas superficiais dos corpos hídricos aqui estudados.

**Palavras chaves:** contaminação; corpos hídricos; curtume; sais de cromo; sedimentos.

## Introdução

A presença de metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos ocorre via natural decorrente de processos geoquímicos e antropogênicos por lançamento de resíduos domésticos e industriais (Silva *et al.*, 2013; Esteves, 1998). Essas duas vias podem ser consideradas como as principais fontes de lançamento desses metais nos sistemas aquáticos. A indústria é a principal fonte que tem contribuído para o aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em sistemas aquáticos superficiais contribuindo para contaminação dos corpos d'água.

As indústrias de curtume no decorrer do tempo, receberam o título de uma das mais poluidoras devido às grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos que produzem e não o tratam, despejando-o *in natura* nos corpos hídricos (Braile e Cavalcante, 1993; Lima e Lima, 2011). A composição química do despejo industrial de curtumes é formada por sulfetos, enzimas, cálcio, cromo, sólidos suspensos e material putrescível (proteína, sangue, fibras musculares); em geral, apresenta dejetos com pH elevado, que geram com facilidade gás sulfídrico, podendo tornar a água dos corpos receptores, impróprio para fins de abastecimento público, usos industriais, agrícola e recreação (Araújo, 2011; Godecke *et al.*, 2012;).

O cromo é usado em grande escala para a transformação de peles de animais em um produto que resiste à biodegradação: o couro. O composto aplicado nesse processo é o sulfato de cromo III ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) frequentemente citado como sal de cromo. De acordo com Bahia (2014), sais de cromo são amplamente usados em processos de curtimento de couro, mas somente 60 % do total dos sais de cromo reagem com as peles, sendo que cerca de 40 % deste permanece nos resíduos sólidos e líquidos. Um dos maiores problemas desta indústria está relacionado aos resíduos de cromo, que são tóxicos e requerem tratamentos especiais para sua remoção.

A toxicidade do cromo depende do estado de oxidação em que é lançado nos resíduos líquidos. Por exemplo, o cromo como cromo (VI) é tóxico, mesmo em baixas concentrações para o sistema biológico; enquanto o cromo (III) é um elemento essencial, como elemento traço em animais (Laws, 2012; Macedo, 2011).

Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, no entanto alguns parâmetros característicos como pH elevado do corpo receptor podem leva-lo a oxidação de Cr (III) à Cr (VI), coloca em risco a fauna, a flora e as populações que utilizam estas águas (Oliveira *et al.*, 2013). A transformação Cr (III) em Cr (VI) ou vice-versa pode ocorrer apenas na presença de outro par redox o qual aceita ou cede os três elétrons necessários. Sob condições oxidantes, o cromo está presente na forma aniônica,  $\text{HCrO}_4^-$  ou  $\text{CrO}_4^{2-}$ , dependendo do pH. Em sistemas aquáticos naturais, os principais pares são:  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{-2}/\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . Assim deve-se considerar a possibilidade de despejos de íons Cr(III), que mesmo não sendo tão nocivo, podem causar efeito maléficos quando em elevadas concentrações.

O córrego Sem Nome (Figura 2) recebe, diretamente, periodicamente toda a carga, oriunda do tratamento do couro, vem sendo o destino final dos resíduos líquidos do curtume instalado no município de Governador Edison Lobão, considerando o volume de resíduos líquidos que são lançados pelo curtume (500.000 – 700.000 L/dia), as cargas (despejos) lançadas no curso d'água são consideravelmente elevadas, em razão das pequenas dimensões do córrego, Sem Nome. As águas do Riacho Posse (Figura 3) são usadas principalmente para irrigação de pequenas lavouras e dessedentação de animais das propriedades da região do município de Governador Edison Lobão. De acordo com o laudo de avaliação de impacto ambiental executado pelo Ibama (2011), no ponto de despejo, foi observado mudança da característica da água do córrego, passando de límpida, transparente, para uma coloração escura e turva. O processo de tratamento dos resíduos líquidos empregado pelo curtume é o método de precipitação química, no entanto esse método apresenta limitada capacidade de remoção dos metais, sobretudo metais potencialmente tóxicos, contido no resíduo líquido, para que os limites estabelecidos pela legislação ambiental possam ser atingidos (Mella *et al.*, 2015; Jost, 1989).

Estudos realizados por Cardoso e Silva (2012) apontam concentrações de cromo total no efluente elevadas e de cromo total nos corpos d'água receptores, abaixo das concentrações previstas na Resolução CONAMA nº430/2011 que “dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005”. De acordo com o texto da Seção II, art.16, “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos em Lei, resguardadas outras exigências cabíveis nas condições de lançamento de efluentes: a) pH entre

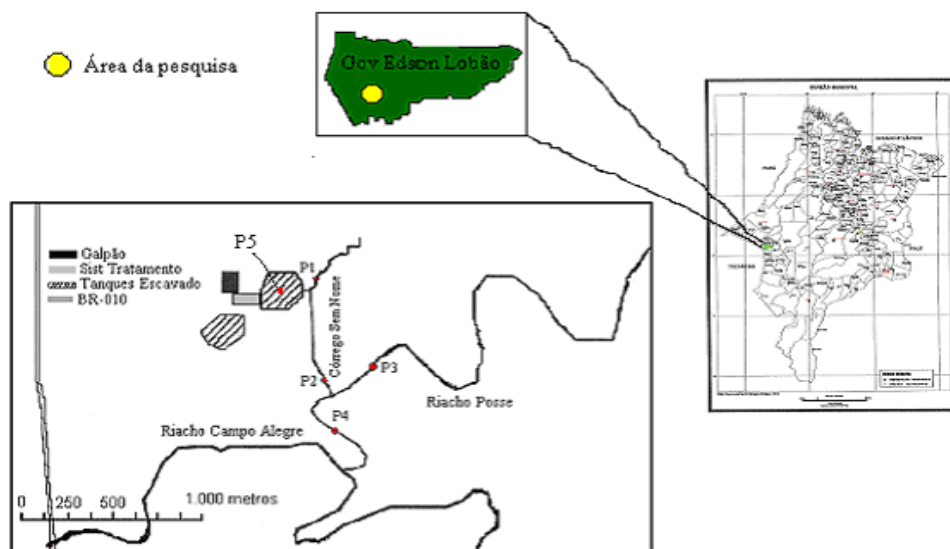
5 a 9; e nos Padrões de lançamento de efluentes (parâmetros inorgânicos): b) Cromo hexavalente de 0.1 mg/L ( $\text{Cr}^{+6}$ ) e Cromo trivalente 1.0 mg/L ( $\text{Cr}^{+3}$ ) em seus valores máximos permitidos.

Assim, consciente da complexidade do problema e da importância atual dos estudos ambientais, este trabalho visa determinar a concentração de cromo em água e sedimentos no córrego Sem Nome que recebe os resíduos líquidos do curtume do município de Governador Edison Lobão e no córrego que recebe água desse tributário, afluente do rio Campo Alegre (Figura 1).

## Materiais e Métodos

### Caracterização da área de estudo

O município de Governador Edison Lobão encontra-se localizado na mesorregião geográfica Oeste maranhense e microrregião de Imperatriz (Figura 1). O curtume Tocantins localizado na zona rural do município de Governador Edison Lobão despeja seus resíduos líquidos no córrego Sem Nome (Figura 2) localizado nos perímetros do curtume acima citado. O volume de resíduos líquidos que são lançados (500.000 – 700.000 L/dia) no corpo hídrico é consideravelmente elevado, em razão das pequenas dimensões do córrego Sem Nome 1.5 a 3 m de largura e uma lâmina d'água de aproximadamente 20 cm, e uma profundidade de 10 a 30 cm, que deságua na confluência do córrego Sem Nome com o Riacho Posse (Figuras 2 e 3). O Riacho Posse é afluente da margem direita do rio Campo Alegre ( $5^{\circ} 49' 1'' \text{ S} - 47^{\circ} 20' 38'' \text{ W}$ ) afluente da margem do rio Tocantins.



**Figura 1.** Mapa dos sistemas aquáticos da área investigada com os respectivos pontos de amostragem localizada em Governador Edson Lobão, Maranhão, Brasil





**Figura 2.** Córrego Sem Nome: (a) córrego Sem Nome A montante, (b) córrego Sem Nome A jusante



**Figura 3.** Riacho Posse: (a) Confluência do Riacho Posse com o córrego Sem Nome A montante, (b) Confluência do Riacho Posse com o córrego Sem Nome A jusante

### Pontos de amostragem

Foram feitas 2 campanhas amostrais, período chuvoso nos meses de fevereiro, março e abril e o período de estiagem nos meses de julho, agosto e setembro, no ano de 2013, para as coletas de sedimentos superficiais e águas superficiais em 5 pontos de amostragem Figura1, assim distribuídos:

Ponto 1. (A montante) ponto em que o córrego Sem Nome recebe os resíduos líquidos do curtume (Figura 02);

Ponto 2.(A jusante) ponto em que córrego Sem Nome recebe resíduos líquidos do curtume;

Ponto 3.(A montante) confluência do Riacho Posse com o córrego Sem Nome;

Ponto 4.(A jusante) confluência do Riacho Posse (Figura 3) com o córrego Sem Nome;

Ponto 5.Tanque de resíduos líquidos e sólidos (Figura 4) do curtume para passarem pelo processo de decantação.



**Figura 4.** Curtume: Tanque de resíduos líquidos e sólidos para passarem pelo processo de decantação

#### Coleta e preparação das amostras

As amostras de água foram coletadas abaixo da superfície, em garrafas plásticas de 1 L, previamente lavadas em laboratório, e, no próprio local de amostragem, foram lavadas três vezes, com água do próprio riacho. Após a coleta foram acidificadas empregando-se HNO<sub>3</sub> 1:1, e transportadas em recipientes isolados termicamente para o laboratório (Cardoso e Silva, 2012).

#### Coleta e preparação das amostras de sedimentos

As amostras de sedimento com cerca de 500 g, foram coletadas na camada superficial no centro de cada rio. No laboratório, foram transferidas para cápsulas de porcelana e secas em estufa a 60° C, por 24 h. A essa temperatura os metais não são arrastados pelo vapor de água, podendo-se fazer as determinações do metal (Paula Filho *et al.*, 2015). As amostras, depois de secas, foram descompactadas e trituradas em gral de porcelana; em seguida, foram fracionadas utilizando-se peneiras de 0.35 mm. O material fracionado foi acondicionado em frasco de polietileno de cor escura e submetido à refrigeração até o momento das análises.

#### Determinação de parâmetros físico-químicos

As determinações de pH, condutividade, Oxigênio Dissolvido (OD), turbidez e Material Particulado em Suspensão (MPS) nas amostras de água foram realizadas *in situ*, utilizando-se equipamento de campo para ambas as medidas (Cardoso e Silva, 2012).

#### Determinação de pH em sedimentos

As determinações de pH, nas amostras de sedimentos foram realizadas de acordo com Raij (2011).

#### Determinação de oxigênio dissolvido (OD)

As medidas de oxigênio dissolvido foram feitas no campo utilizando-se oxímetro da QUIMIS.

#### Determinação da concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS)

As amostras coletadas para análise de material particulado em suspensão foram imediatamente filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0.45  $\mu\text{m}$ , previamente seca a 60° C e pesada. Após a filtração, o material particulado (resíduo com membrana) foi seco em estufa 60  $\pm$  5° C, por aproximadamente 24 horas, e resfriado em dessecador. A concentração de MPS foi obtida por meio da diferença entre o peso inicial da amostra e o peso após a secagem (Oliveira, 2008).

#### Determinação de metais em água

Uma alíquota de 0.5L da amostra foi filtrada utilizando-se membranas quantitativas, para a separação da fração dissolvida do material particulado. Os primeiros 100 mL foram descartados para retirar possíveis contaminantes presentes no funil, as amostras foram armazenadas sob refrigeração até a ocasião das análises.

O restante da amostra foi preconcentrada por aquecimento, em chapa aquecedora até um volume final de 50 mL. O volume restante foi digerido com uma mistura 3:1 de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrados em bloco digestor. Após a digestão, a amostra (50 mL) foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL (metais totais), e armazenada sob refrigeração para determinação do parâmetro cromo total (Oliveira, 2008).

#### Determinação de Cromo potencialmente biodisponíveis (Cr PB)

O método utilizado neste trabalho para a determinação de Cr PB na fração biodisponível dos sedimentos é aquele proposto por Pereira *et al.*, (2013) e Silva *et al.* (2000). Foi transferido aproximadamente 1 g dos sedimentos secos para um erlenmeyer, foram adicionados 25 mL de HCl 0.1 mol/L e submeteu-se a mistura à agitação em mesa agitadora orbital, a 200 RPM por 2 horas. Completado o tempo de extração, a suspensão foi deixada em repouso por um período necessário para decantação do material sólido, sendo, em seguida, filtrada em papel de filtro quantitativo. O filtrado foi recolhido em frasco de polietileno e mantido sob refrigeração até a determinação dos metais.

#### Determinação de cromo pseudo-totais (Cr PT)

A abertura da amostra foi adaptada do método descrito por Corbi *et al.* (2011) e Santos (1999). Pesou-se cerca de 0.5 g dos sedimentos seco a 60° C para um balão de Kjeldhal; sob aquecimento em bloco digestor, adicionou-se ácido nítrico e perclórico numa proporção 3:1(v/v). Deixou-se em repouso durante a noite e decorrido esse tempo, procedeu-se a mineralização da mistura (160° C). Após um breve resfriamento, foram adicionados 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A digestão foi feita até que o

conteúdo do balão adquirisse uma tonalidade clara. Feita a digestão, os extratos ácidos foram esfriados à temperatura ambiente, em seguida foram filtrados em papel de filtro quantitativo e transferidos para balões volumétricos de 50 mL, e o volume completado com água deionizada.

As determinações de Cr (VI) nas amostras de água e extrato dos sedimentos foram feitas a partir da adaptação do método proposto por Parks *et al.*, (2004). Esta metodologia emprega técnica espectrométrica com difenilcarbazida na formação do complexo. As concentrações de cromo nas amostras foram avaliadas por intermédio da curva de calibração, que constituiu na determinação das absorvâncias de uma serie de padrões de concentrações conhecidas.

## Resultados e Discussão

### Parâmetros físico-químicos

A Tabela 1 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos determinados (pH, turbidez, MPS, OD e condutividade).

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos analisados

Parâmetros	Pontos de coleta									
	P1		P2		P3		P4		P5	
	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.
pH	7.5	7.7	7.5	7.6	7	7.8	7.6	7.5	7.5	7.7
Condutividade (µS/cm)	575	385	7	9.15	47.5	47	189.5	60	126.5	157
Turbidez (NTU)	3.74	2.6	89	21.7	13.2	3.2	12.9	0.5	10.6	5.8
M.P.S. (mg/L)	18.4	26.3	22.2	39.5	13.4	1.7	24.7	31.1	13	14.7
O.D. (mg/L)	2.8	5	0	4.7	3.2	5.8	3.2	5.8	2.4	3.9

*MPS- Material particulado em suspensão; O. D- Oxigênio dissolvido; pH-potencial hidrogeniônico; Est.-Estiagem; Chuv.-Chuvoso.*

O pH é um parâmetro importante a ser avaliado em um manancial, visto que influencia nos processos biológicos que ocorrem no meio aquático, bem como na toxicidade de alguns compostos nele presentes.

Os valores de pH variaram entre 7.0 a 7.8 apresentam valores levemente alcalinos, a reduzida variação do pH sugere que os riachos possuem um sistema eficiente de tamponamento ou acelerada dinâmica de metabolismo. Os altos valores do pH estão relacionados aos resíduos provenientes de curtume.



A turbidez é atribuída às partículas sólidas em suspensão, estas são constituídas por materiais orgânicos (plâncton e bactérias), minerais (argilas, silte em suspensão) e fontes de poluição que lançam materiais finos e outros (Macedo, 2011). De acordo com a Tabela 1 é possível observar o decréscimo nos valores de turbidez entre os períodos de coleta. Esse comportamento pode ser associado ao não lançamento de resíduos da indústria de couro no momento da coleta.

A condutividade elétrica (CE) da água é determinada pela presença de sais que se dissociam em ânions e cátions, assim a condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição da água, especialmente na sua concentração mineral. De acordo com Vasconcelos *et al.* (2010), a faixa de CE considerada ideal para ambiente lótico não contaminado está entre 6 a 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o que indica que os pontos de amostragem 1, 3 e 4 estão com valores acima dessa faixa e que portanto, nos revela a grande influência do material descartado no ponto de amostragem 5 sobre os demais pontos. A Resolução CONAMA nº 357 (2005) não estabelece limites para esse padrão, no entanto quanto maior a concentração de íons dissolvidos menor será a troca gasosa e a concentração de oxigênio dissolvido nestes rios amazônicos.

O Material Particulado em Suspensão é proveniente tanto de fontes naturais (erosão dos solos e precipitação pluviométrica) quanto antropogênicas (resíduos urbanos, desmatamento de áreas vizinhas). As concentrações de material particulado em suspensão estiveram dentro de uma faixa considerada para águas superficiais, cerca de 5 a 50 mg/L (Sodré *et al.*, 2012; Sodré, 2005).

O Oxigênio Dissolvido (OD) é de importância vital para os organismos aquáticos aeróbios, seres que o utilizam nos seus processos respiratórios. Águas superficiais devem apresentar-se saturadas de oxigênio. Baixas concentrações de oxigênio estão relacionadas com altas concentrações de matéria orgânica, altas temperaturas das águas, baixa vazão ou ainda ausência de corredeiras e podem ocasionar mortandade de peixes. O crescimento dos valores de oxigênio pode ser atribuído ao não despejo de resíduos no período da segunda coleta. Os teores de oxigênio (Tabela 1) estiveram dentro da faixa considerada suficiente para a manutenção da biota aquática de acordo com a classificação do corpo d'água para cada classe de águas doces nesta ordem, 6 a 2 mg/L (CONAMA nº357/2005). Com exceção do ponto 2 que está a jusante do ponto em que o córrego Sem Nome recebe resíduos líquidos do curtume com elevada carga orgânica que pode ter provocado um aumento da atividade biológica e conseqüentemente o consumo total do oxigênio do sistema aquático. É importante salientar que este corpo aquático ainda não foi enquadrado e que segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 no capítulo II, seção I, art. 4 este corpo hídrico pode ser considerado de classe 2 ou 3.

#### Determinação de cromo em águas superficiais

O cromo total foi encontrado em todos os pontos, sendo que suas anomalias demonstram que sua presença esta relacionada às atividades antrópicas presentes ao longo dos riachos e resíduos

líquidos e sólidos despejados pela indústria de curtume, os valores anômalos podem estar relacionados com as características físicas e químicas das áreas em estudo. No ponto 01 (Tabela 2) a concentração do Cromo total está acima dos valores estipulados pela resolução CONAMA 357 de 2005 que é de no máximo 0.05 mg/L de Cr para corpos aquáticos de classe 2 e 3.

Estes valores podem ser em consequência da disposição dos resíduos sólidos retirados do tanque de decantação que são despejados em áreas próximas as margens dos riachos e estes por não receberem tratamento especial para eliminar o cromo, podem estar contaminando o solo e por lixiviação o cromo é carregado para os corpos d'águas estudadas.

As consequências ambientais do aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre espécies aquáticas desde algas até organismos superiores por difusão passiva. Normalmente o cromo acumula-se nas guelras, brônquios, vísceras de 10 a 30 vezes mais, comparados ao acúmulo no coração, pele, escamas e músculos. Fatores ecológicos, o estado da espécie e sua atividade, podem determinar a bioacumulação.

A maioria dos microorganismos (protozoários, fungos, algas, bactérias) é capaz de absorver cromo. Plantas em crescimento em solos contendo altas concentrações de cromo retêm o cromo em suas raízes e somente uma pequena parcela é transportada para as partes superiores das plantas, sendo improvável a bioacumulação nestas partes.

Os efeitos da bioacumulação em longo prazo nem sempre são previsíveis, principalmente no caso de compostos como o cromo, que não se decompõem ou que apresentam baixa degradabilidade, acumulando-se no meio ambiente e na cadeia alimentar, onde são absorvidos no organismo em concentrações muito maiores do que as de seu lançamento inicial (Jordão *et al.*, 1999 e Lima e Lima, 2011).

De acordo com Rossi *et al.* (2014) e Colla *et al.* (2013) é necessário se fazer o controle das águas de abastecimentos públicos em zonas rurais, especialmente as zonas industriais, tendo em vista que os descartes inadequados do cromo podem contribuir para a contaminação dos lençóis freáticos.

A presença do cromo nos corpos hídricos causa impactos, altamente desfavoráveis, afetando a saúde da população humana que consome a água e se alimenta de peixes que se desenvolvem nestes locais.

A bioacumulação em humanos pode apresentar efeitos imediatos, efeitos crônicos pela acumulação por longos períodos de tempo e, ainda mais preocupante, consequências genéticas para gerações futuras.

**Tabela 2.** Concentração de cromo dissolvidos e totais em amostras de águas superficiais

Parâmetros	Pontos de coleta										
	P1		P2		P3		P4		P5		
	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	
Cromo dissolvidos ( $\mu\text{g/L}$ )	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20	1160
Cromo totais ( $\mu\text{g/L}$ )	13	240	32	44	24	264	16	32	16	16	

ND - não detectado; Est.-Estiagem; Chuv.-Chuvoso

Em pH neutro a adsorção de metais é favorecida, pois nessa faixa de pH as superfícies dos minerais encontram-se negativamente carregadas (Marshall, 2013; Tipping e Cooke, 1982). Com base nas concentrações apresentadas na tabela 2 e os valores de pH (Tabela 1) observa-se que os metais determinados tendem a encontrar-se mais fortemente ligados a material particulado, do que na fase dissolvida. Esta tendência é atribuída aos valores do pH da água nos riachos Sem nome e Posse, durante o período amostrado, por estarem localizados dentro da faixa limite que favorece a adsorção, coprecipitação e complexação de cromo na superfície de sólidos suspensos. A concentração de cromo total no ponto 3 esta acima do valor de referência (CONAMA, 357/05), indicando existência de outras prováveis fontes de contaminação por cromo.

#### Determinação de cromo potencialmente biodisponíveis (CrPB) e cromo pseudo-totais (CrPT) em sedimentos.

A Tabela 3 compara os resultados das concentrações de cromo pseudos totais e potencialmente biodisponível nos sedimentos obtidos nesta pesquisa e em estudo realizado por Ribeiro *et al.*, (2010, 2005) no Igarapé Paraíba-PA. Pode-se observar na Tabela 3 que as concentrações de cromo pseudos totais e potencialmente biodisponível encontram-se acima das concentrações quantificadas nesse trabalho. Ao longo de todo o Igarapé Paraíba (10 pontos de amostragem) as concentrações de Cromo pseudo total e biodisponível variaram entre 79.9 a 866.6 mg/Kg e 0.7 a 46.3 mg/Kg respectivamente.

As concentrações de cromo total e biodisponíveis apresentaram-se 800 e 132 vezes superior, respectivamente, à observada nos corpos hídricos deste estudo o que segundo Oliveira (2008), a concentração de metais em corpos hídricos é fortemente influenciada pela litologia da região, a lixiviação natural de sistemas fluviais, tamanho e forma das bacias de drenagem, condições climáticas e prováveis ações antrópicas, principalmente por indústrias que utilizam o cromo como matéria prima na sua produção e, portanto não fazem o tratamento químico adequado de decromação nos seus efluentes. A comparação entre sistemas aquáticos é importante pelo fato

de que, tais influências podem de certa forma ter contribuído para concentrações inferiores em relação ao estudo de Ribeiro *et al.*, (2010, 2005).

**Tabela 3.** Concentração de cromo potencialmente biodisponíveis e pseudos totais em amostras de extratos de sedimentos

Parâmetros	Pontos de coleta								Ribeiro <i>et al.</i> , (2010, 2005)
	P1		P2		P3		P4		
	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	
Cromo Pseudo Totais (mg/kg)	ND	0.25	0.85	0.3	1.25	0.6	1	0.2	79.9 a 866.6
Cromo Potencialmente Biodisponíveis (mg/kg)	0.03	0.13	0.11	0.3	ND	0.08	0.35	0.2	0.7 a 46.3

ND - não detectado; Est.-Estiagem; Chuv.-Chuvoso

Considerando que os sedimentos desempenham um importante papel em relação à presença de metais, dependendo do ambiente em que se encontra (oxidado ou reduzido) pode disponibilizar metais para a coluna d'água, sendo a biodisponibilidade dos metais a fração de metal total que pode ser incorporada pelo organismo vivo e causar toxicidade. Vários estudos tem dado ênfase à quantificação de metais biodisponíveis nos sedimentos (Chakravarty e Patgiri, 2010; Förstner e Wittmann, 1983), o que os levou a estabelecer uma relação entre a concentração de metal total nos sedimentos e a biodisponibilidade. Esta relação é dada pela equação apresentada a seguir:

$$\%Mpb = (Mt/Mpt) \times 100$$

**Equação (1)**

Onde:

%Mbp: porcentagem de metal biodisponível

Mt: metal total ou pseudo-metais

Mpt: biodisponibilidade

Esta relação estabelece a concentração potencial biodisponível (%Mbp), que indica o grau de contaminação, se > ou < 50 %. Se a concentração de metais na fração disponível é inferior a 50 % da concentração total, o ambiente é não poluído.

A porcentagem de biodisponibilidade do Cr no ponto 1 foi de 52 %, e nos pontos 2 e 4 foram 100 %; o que sugere uma possibilidade significativa de transferência desses metais para a biota aquática representado um possível risco de toxicidade e/ou bioacumulação para a biota presente.

As variações observadas na biodisponibilidade indicam mudanças nas características físicas e químicas dos sedimentos e, sobretudo nas características físicas evidenciando mudanças nas condições ambientais tais como fatores climatológicos, regime hídrico, pH, mudança na condição redox e sobretudo interferências antrópicas.

#### Determinação de pH em sedimentos

Foram efetuadas as determinações do pH (H<sub>2</sub>O e KCl) a fim de se obter a natureza das cargas das partículas dos sedimentos, em termos gerais as medidas de pH indicam um sedimento ácido. As variações de pH observadas nos pontos denotam característica peculiares. Os valores de ΔpH na maioria dos pontos de amostragem foram negativos, exceto nos pontos 2 e 3 realizado na segunda coleta, podendo se inferir assoreamento nas margens dos riachos próximos a este ponto ou arraste de sedimentos finos em suspensão oriundo de outra localidade da região em estudo. A variação observada para o ΔpH indica a presença de carga positivas nas partículas dos sedimentos, portanto, aptas a sofrerem a dessorção de íons cromo de cargas positivas, justificando as baixas concentrações de cromo potencialmente biodisponíveis e pseudos totais em amostras de extratos de sedimentos (Tabela 4).

**Tabela 4.** Medidas de pH em sedimentos

Parâmetros	Pontos de coleta									
	P1		P2		P3		P4		P5	
	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.	Est.	Chuv.
pH(KCl)	5.4	5.7	3.9	3.9	4.1	4.2	3.9	5.2	5.2	5
pH(H <sub>2</sub> O)	6	6.1	4.4	3.1	4.9	3.9	4.4	5.9	6.3	7
ΔpH	-0.6	-0.4	-0.5	0.8	-0.8	0.3	-0.5	-0.7	-1.1	-2

*Est.-Estiagem; Chuv.-Chuvoso*

#### **Conclusões**

Os resultados obtidos nos pontos P1 e P3, no período chuvoso, de amostragem em água superficial para as concentrações de cromo total estão acima do valor de referência (CONAMA, 357/05), indicando existência de outras prováveis fontes de contaminação por cromo. A não quantificação de cromo dissolvido em vários pontos de amostragem pode ser atribuída aos valores de pH (6 a 9) da água nos riachos Sem nome e Posse, durante o período amostrado, por estarem localizados dentro da faixa limite que favorece a adsorção do metal em material particulado em suspensão.



Os valores observados na percentagem de biodisponibilidade possibilitam inferir que mudanças nas características físicas e químicas dos sedimentos tais como: fatores climatológicos, regime hídrico, pH, mudança na condição redox e sobretudo interferências antropicas possibilitam a transferência do cromo para coluna d'água representado um possível risco de toxicidade para biota aquática.

A variação observada para  $\Delta pH$  indicam que o assoreamento nas margens dos riachos contribui na constituição das camadas superficiais dos sedimentos. Os sedimentos coletados não possuem capacidade de retenção de cromo, as condições ambientais favoreceram a ocorrência de Cr nas formas de material particulado. Assim sendo, os córregos investigados funcionam como carreadores de cromo para o rio Campo Alegre.

A porcentagem de biodisponibilidade do Cr com base nos resultados sugere uma possibilidade significativa de possível risco de poluição para os corpos d'água Sem Nome e Posse, podendo-se inferir que os tratamentos na indústria de curtume não são eficazes.

### Referencias bibliográficas

- Araújo, F.F. de (2011) Disponibilização de fósforo, correção do solo, teores foliares e rendimento de milho após a incorporação de fosfatos e lodo de curtume natural e compostado, *Acta Scientiarum Agronomy*, **33**(2), 355-360.
- Bahia, A.S. (2014) Tratamento de efluente de curtume por biofiltro aerado submerso pré-tratado com microfiltro de membrana, Dissertação de Mestrado em engenharia civil na área de recursos hídricos e tecnologias ambientais, Universidade Estadual Paulista, 102 pp.
- Braile, P.M., Cavalcante, J.E.W.A. (1993) Manual de tratamento de águas residuárias industriais, São Paulo, 764pp.
- Cardoso, C.M.M., Silva, M.F.da (2012) *Estudo de crômio nas águas superficiais e sedimentos superficiais nos córregos sem nome, posse, afluente do rio campo alegre, Governador Edison Lobão-MA.*, Artigo de especialização, Programa de Pós-graduação em Química Ambiental, Departamento de Química e Biologia, Universidade Estadual do Maranhão, 17 pp.
- Chakravarty, M., Patgiri, A.D. (2010) Metal Pollution Assessment in Sediments of the Dikrong River, N.E. India, *Kamla-Raj J. Hum. Ecol.*, **27**(1), p. 63-67.
- Colla, L. M., Deon, M., Dal'Magro, C., Rossi, A., Thomé, A. (2013) Active and passive biosorption of chromium VI by *Saccharomyces cerevisiae*. *VIII Symposium Latin American Biodeterioration and Biodegradation*, Porto Alegre, Brasil.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente (2005) *Resolução nº357 sobre classificação dos corpos de agua*, Diário Oficial da União, Última publicação de 18 de março de 2005.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente (2011) *Resolução nº430 sobre condições e padrões do lançamento de efluentes*, Diário Oficial da União, Última publicação de 13 de maio de 2011.
- Corbi, J.J., Santos, F.A., Zerlim, R., Santos, A., Froehlich, C.G., Strixino, S.T. (2011) Assessment of chromium contamination in the Monte Alegre stream: a case study, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **53**, p. 613-620.
- Esteves, F.A. (1998) Fundamentos de Limnologia, Rio de Janeiro, 602 pp.
- Fabiani, C., Ruscio, F., Spandoni, M., Pizzichini, M. (1997) Chromium (III) Salts Recovery from Tannery Wastewaters, *Desalination*, **108**(1-3), 183-191.

- Förstner, U., Wittmann, G. T. W. (1983) Metal pollution in the aquatic environment, *Springer-Verlag*, 2, 486 p.
- Godecke, M.V., Rodrigues, M.A.S., Naime, R.H. (2012) Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa, *Reget*, 7(7), 1357-1378,
- IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis/Gerencia Executiva de Imperatriz/MA (2011) *Laudo de Avaliação de Impacto Ambiental em Indústria de curtume*, Relatório técnico de fiscalização.
- Jordão, C.P., Silva, A.C., Pereira, J.L., Brune, W. (1999) Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, 22, (1), p. 47-52, 1999.
- Jost, P. T. (1989) Tratamento de Efluentes de Curtumes, Rio de Janeiro, 185pp.
- Laws, E.A. (1993) Aquatic pollution: an introductory text, New York: Interscience Publication; John Wiley & Sons, 2, 611 pp.
- Lima, M.V., Lima, P.C.G. (2011) Avaliação do potencial de bioacumulação de cromo por *Pistia estratiotes*. Monografia de graduação em engenharia ambiental, Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 52pp.
- Macedo, J.A.B. (2011) Química ambiental - Uma ciência ao alcance de todos, Belo Horizonte, 1, 752 pp.
- Marshall, K. (2013) Advances in microbial ecology, New York, 9, 402pp.
- Mella, B., Glanert, A.C., Gutterres, M. (2015) Removal of Chromium from Tanning Wastewater and its Reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 195-201.
- Oliveira, P.R.de, Matos, A.T., Lo Monaco, P.A.V., (2013) Desempenho agrônômico e estado nutricional do capim mombaça fertirrigado com águas residuárias de curtume, *Reveng*, 21(2), 173-186.
- Oliveira, J.D. (2008) *Espécies metálicas no Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP: estudos envolvendo a distribuição de Cu, Zn, Pb, Ni, Fé, Mn e Cr em amostras de água e sedimentos*. Tese de doutorado do Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, 192 pp.
- Parks, J.L., Mcneill, L., Frey, M., Eaton, A.D., Haghani, A., Ramirez, L., Edwards, M. (2004) Determination of total chromium in environmental water samples, *Water Research*, 38, 2827- 2838.
- Paula Filho, F.J. de, Lacerda, L.D. de, Marins, R.V., Aguiar, J.E., PERES, T.F.(2015) Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 91, 424-428.
- Pereira, T.S.de A. de C. (2013) *Integrated assessment of metal contamination in sediments from two estuaries of Todos os Santos Bay, Brazil*. Dissertação de Mestrado em Ecologia e Biomonitoramento, Universidade Federal da Bahia, 144 pp.
- Raij, B.V. (2011) Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes. Piracicaba, 420 pp.
- Ribeiro, M.M., Costa, S.G.da, Berrêdo, J.F., Sales, M.E.C. (2010) Indicadores de poluição por cromo em regiões estuarinas. In: Amilcar Carvalho Mendes. (Org.). Ecossistemas Amazônicos: dinâmicas, impactos e valorização de recursos naturais. *Mpeg/Fapespa*, 1, 81-95.
- Ribeiro, M.M.; Costa, S.G.; Berrêdo, J. F.; Sales, M. E. C.; Morales, G. P. (2005) Quantificação de cromo em Água e sedimentos de fundo em região sob a Influência de despejos industriais de curtume. Belém/PA, Brasil.
- Rossi, A., Colla, L.M., Deon, M., Reinehr, C.O. (2014) Biossorção de Cromo Hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*, *Ciência & Engenharia*, 23, 67-74.
- Santos, A. (1999) Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficiais Anhumas-Américo Brasileiro, São Carlos, 146 pp.
- Schnack, C.E. (2012) Análise integrada da qualidade do ecossistema aquático do estuário da bacia hidrográfica do rio urussanga, Santa Catarina, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 99 pp.
- Silva, A.C.R. da, Celino, J.J., Alva, J.C.R., Silva, M. de J. (2013) Geoestatística e geoquímica dos metais traços na água de fontes naturais no município de salvador - Bahia, *Águas Subterrâneas*, 27(3), 16-26.

- Silva, E.M., Navarro, M.F.T., Barros, A.F., Mota, M.F.V., Chastiner, C.B.A. (2000) Metals in the sediments of Jaú Lake (Camaçari, Bahia, Brasil) following an episode of industrial contamination. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, **3**, 509-514.
- Sodré, F.F., Schnitzler, D.C., Scheffer, E., Grassi, M.T. (2012) Evaluating Copper Behavior in Urban Surface Waters Under Anthropogenic Influence. A case study from the Iguazu River, Brazil. *Aquatic Geochemistry*, **18**, 389-405.
- Sodré, F.F. (2005) *Especiação de cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização*, Tese de Doutorado em Ciências, Universidade Federal do Paraná, 165 pp.
- Tipping, E., Cooke, D. (1982) The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite(-FeOOH) in freshwaters. *Geochemica Cosmochimica Acta*, **46**, 75-80.
- Vasconcelos, F.M.; Tundisi, J.G., Matsumura-Tundisi, T. (2010) Avaliação da qualidade de água: base tecnológica para gestão ambiental. Belo Horizonte, 325 pp.