

**TÂNIA CHRISTINA MARCHESI DE FREITAS**

**O CROMO NA INDÚSTRIA DE CURTUMES DE  
MATO GROSSO DO SUL, BRASIL:  
ASPECTOS ECOLÓGICOS**

**CAMPO GRANDE, MS  
2006**

**TÂNIA CHRISTINA MARCHESI DE FREITAS**

**O CROMO NA INDÚSTRIA DE CURTUMES DE  
MATO GROSSO DO SUL, BRASIL:  
ASPECTOS ECOLÓGICOS**

**Tese apresentada ao Programa  
Multiinstitucional de Pós-graduação em  
Ciências da Saúde – Rede Centro-Oeste,  
convênio Universidade de Brasília,  
Universidade Federal de Goiás e  
Universidade Federal de Mato Grosso do  
Sul, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção de grau de Doutor  
em Ciências da Saúde**

**Orientador: Prof. Dr. Petr Melnikov**

**CAMPO GRANDE, MS  
2006**

Freitas, Tânia Christina Marchesi de

**O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos ecológicos** / Tânia Christina Marchesi de Freitas; orientador: Petr Melnikov. 2006  
118 f. + *xiv*: il.

Tese (Doutorado) – Programa Multiinstitucional de Pós-Graduação em Ciências da Saúde – Rede Centro-Oeste, convênio Universidade de Brasília, Universidade Federal de Goiás e Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2006.  
Inclui bibliografia.

Título em inglês: *Chromium in the tanning industry in Mato Grosso do Sul, Brazil: ecological issues*

1. Cromo. 2. Curtumes. 3. Poluição das águas. 4. Sedimentos. 5. Ecologia.

TÂNIA CHRISTINA MARCHESI DE FREITAS

O CROMO NA INDÚSTRIA DE CURTUMES DE MATO GROSSO DO SUL, BRASIL:  
ASPECTOS ECOLÓGICOS

**BANCA EXAMINADORA**

PRESIDENTE:

---

**Prof. Dr. Petr Melnikov**  
UFMS

TITULARES:

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Emilia Maria Silva**  
UEMS

---

**Prof. Dr. Gilson Arimura Arima**  
UCDB

---

**Prof. Dr. Leonardo Rigo**  
Prefeitura Municipal de Campo Grande

---

**Prof. Dr. Silvio César de Oliveira**  
UFMS

SUPLENTE:

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Fatima Cepa Matos**  
UFMS

Campo Grande, MS  
11 de dezembro de 2006

**Ao meu amado filho, Pedro,  
o sentido mais profundo de minha vida.  
Aos meus pais, Chiquinho (*in memoriam*) e Zuleika,  
exemplos de amor e harmonia.**

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos especiais aos que me ajudaram concretamente a elaborar e desenvolver esta pesquisa.

Entre eles, em primeiro lugar, está meu orientador, Prof. Dr. Petr Melnikov, a quem agradeço pela competência, sabedoria, abnegação e generosidade em dividir suas experiências. O verdadeiro professor-mestre, sempre disposto a ensinar. Um privilégio em minha vida acadêmica.

Também sou muito grata aos professores Dr. Carlos Nobuyoshi Ide e Mestre Jorge Gonda, da UFMS, pelo estímulo e, principalmente, por haverem viabilizado o acesso ao Laboratório LAQUA dessa Instituição, para a realização da maior parte das análises desse experimento. Quero destacar meus agradecimentos especiais ao Mestre José Luiz Gonçalves, incansável no trabalho do Laboratório LAQUA, pela presteza na realização das análises e pelas proposições que enriqueceram este trabalho. Agradeço, igualmente, à coordenação e aos professores do programa Multiinstitucional de Pós-graduação em Ciências da Saúde da UFMS na pessoa do Dr Ricardo Dutra Aydos.

Gostaria, ainda de agradecer pela significativa colaboração dos funcionários do Laboratório da Bioagri Ambiental, em Piracicaba, SP, que se colocaram amavelmente a minha disposição durante a realização de parte desta pesquisa, pelo carinho, gentileza e alegria nos dias compartilhados.

Aos responsáveis técnicos e funcionários dos curtumes, que entenderam a proposta deste trabalho e gentilmente me auxiliaram a desenvolvê-lo, pela ajuda nas coletas e pelos ensinamentos sobre a prática diária desse setor industrial.

A meus colegas da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, pela compreensão e apoio.

Aos colegas de trabalho da SANESUL, pela contribuição espontânea, valiosa e efetiva, juntamente com o apoio e a compreensão que sempre demonstraram desde o início deste Doutorado. Em especial, aos amigos do Laboratório Central, pela ajuda constante e diária na realização das análises e pelo apoio incondicional durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Chiquinho (*in memoriam*) e Zuleika, pelos valores repassados às cinco filhas, demonstrando que o amor aliado ao caráter e à educação são o

sustentáculo da família. Às minhas irmãs, Márcia, Angélica, Luiza e Claudia, por me incentivarem a realizar este sonho e a concluir mais uma etapa de minha vida.

À minha amiga e colega de Doutorado, Sandra, companheira de todas as horas, pelos longos telefonemas, discussões, ensinamentos, dicas, conferências filosóficas, apoio moral, desabafos... Às minhas grandes amigas e comadres Vera Lúcia e Maria Maciel, com quem compartilhei todos os momentos desta jornada.

Ao Yves, que apesar da distância geográfica que nos separa esteve sempre presente nos meus dias.

Meus agradecimentos mais especiais vão ao meu amado filho Pedro, pela paciência, amor, carinho, dedicação e presença incondicional ao meu lado, e por sempre haver sabido compreender o meu fazer.

## RESUMO

Todas as formas de cromo podem ser tóxicas, mas o cromo VI na forma de cromatos é mais perigoso do que o cromo III. Conseqüentemente, todos os tipos de cromo e seus compostos são de grande importância nos estudos ambientais, uma vez que, em concentrações excessivas, o elemento é prejudicial à saúde, podendo estar relacionado com a patogenia de uma série de doenças. No estado de Mato Grosso do Sul, a poluição por cromo decorre do processo de curtimento do couro. Nesse tipo de indústria, a maior concentração de cromo é encontrada no lodo, embora ainda estejam pouco documentados as formas e tipos de componentes do cromo que vêm sendo incorporados aos efluentes líquidos de curtumes.

Neste estudo, as concentrações de cromo III e cromo VI foram avaliadas nos efluentes de três curtumes localizados no estado de Mato Grosso do Sul, designados por A, B e C. Os compostos de cromo foram detalhadamente caracterizados nos efluentes dos curtumes estudados, bem como nas águas naturais e sedimentos dos rios que recebem esses efluentes. Foram também realizados testes microbiológicos de toxicidade aguda por cromo III.

Os procedimentos analíticos incluíram técnicas de absorção atômica e colorimetria. Verificou-se que o único tipo de cromo presente nos efluentes dos curtumes avaliados é o cromo III, não sendo detectado cromo VI. Quanto aos níveis de cromo III encontrados nas emissões desses curtumes, conclui-se que, na maioria das amostras, estes não satisfaziam as exigências da legislação em vigor.

No que se refere às águas e sedimentos das nascentes dos corpos receptores, nenhuma contaminação por cromo foi observada. A análise das alterações provocadas nos corpos hídricos após a incorporação dos efluentes dos curtumes revelou degradação da qualidade da água, mais pronunciada no curtume A. A análise das alterações provocadas pelos efluentes nos sedimentos dos rios a jusante dos lançamentos dos curtumes A e C indicou certo aumento da concentração de cromo. A concentração efetiva que causa efeito tóxico agudo a *Daphnia similis* mostrou-se maior que o valor estipulado para cromo na legislação.

Para minimizar os efeitos indesejáveis do cromo emitido pela indústria de processamento de couro, foi elaborada uma série de recomendações técnicas.

**Palavras-chave:** cromo; curtumes; poluição das águas; sedimentos; ecologia

## ABSTRACT

All forms of chromium can be potentially toxic, but chromium VI in the form of chromate is more dangerous than chromium III. Consequently total chromium and its components are of great importance in environmental studies, since its excessive concentration is detrimental to health, as it could be involved in the pathogenesis of a series of diseases. In the Brazilian state of Mato Grosso do Sul, the largest source of chromium pollution is the tanning process. The highest concentrations of chromium are found in sludge, but the forms and fate of chromium compounds discharged as liquid effluents from tanneries are less well documented.

In this study the concentrations of Cr (III) and Cr (VI) were evaluated in the effluents of the tanneries A, B and C located in Mato Grosso do Sul. Chromium was fully speciated in the final effluent of tanneries as well as in natural waters and sediments. Microbiological tests for chromium III toxicity were also performed. Analytical determinations were carried out using atomic absorption and colorimetric techniques.

It was shown that chromium III is the only chromium species present in the effluents of the tanneries selected to study metal emissions. Meanwhile, no trace of chromium VI was detected. With respect to the levels of chromium III, these cannot be considered as fitting to the requirements of the existing legislation. No contamination of waters and sediments from upstream to tanneries was observed.

It was shown that after discharge of the effluents the water quality degraded downstream to the tanneries, in particular after the mixing of wastewaters from tannery A. The analysis of alterations provoked by the wastewaters in the sediments downstream to tanneries A and C indicated a slight increase in chromium content. The acute toxic effect measured by the surviving population of *Daphnia similis* was found to be much lesser than that stipulated by the legislation.

A series of recommendations has been proposed in order to minimize undesirable effects of chromium from the leather processing industry.

**Keywords:** chromium; tanneries; water pollution; sediments; ecology.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reduções obtidas após tratamento físico-químico (Centro Tecnológico do Couro, RS) .....	32
Tabela 2. Insumos que caracterizam o processo de curtimento do couro do curtume A .....	43
Tabela 3. Insumos que caracterizam o processo de curtimento do couro do curtume B .....	44
Tabela 4. Concentrações de cromo (mg/L) nos efluentes brutos de três curtumes, (mg/L). Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	59
Tabela 5. Valores máximos, mínimos e medianos das concentrações de cromo III nos efluentes brutos de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	60
Tabela 6. Concentrações de cromo (mg/L) nos efluentes tratados de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	60
Tabela 7. Valores máximos, mínimos e medianos das concentrações de cromo III nos efluentes tratados de três curtumes e percentuais médios de eficiência de remoção de cromo nos processos de tratamento. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	61
Tabela 8. Insumos utilizados no curtimento de peles em dois curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	70
Tabela 9. Concentrações de cromo (mg/L) nos efluentes brutos e tratados do curtume A. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	71
Tabela 10. Concentrações de cromo (mg/L) nos efluentes brutos e tratados do curtume B. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	71
Tabela 11. Estatísticas descritivas para as concentrações de cromo III (mg/L) nos efluentes brutos dos curtumes A e B e resultados do teste de Kruskal–Wallis .....	72
Tabela 12. Estatísticas descritivas para as concentrações de cromo III (mg/L) nos efluentes tratados dos curtumes A e B e resultados do teste de Kruskal–Wallis .....	72
Tabela 13. Concentrações de cromo (mg/L) em função das taxas de mistura. Simulação do processo .....	74
Tabela 14. Concentrações de cromo (mg/L) no corpo receptor dos efluentes do curtume A. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	82
Tabela 15. Concentrações de cromo (mg/L) no corpo receptor dos efluentes do curtume B. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	84
Tabela 16. Concentrações de cromo (mg/L) no corpo receptor dos efluentes do curtume C. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	85
Tabela 17. Concentrações de cromo nos sedimentos de dois rios que recebem efluentes de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005 .....	93
Tabela 18. Soluções para o preparo do meio MS.....	101

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Concentrações médias de cromo no ambiente, segundo dados internacionais .....	4
Quadro 2. Toxicidade do cromo a organismos vivos .....	15
Quadro 3. Curtumes instalados em Mato Grosso do Sul .....	23
Quadro 4. Caracterização de efluentes brutos em sistemas sem reciclagem de cromo .....	27
Quadro 5. Caracterização de efluentes brutos em sistemas com reciclagem de cromo .....	28
Quadro 6. Remoção de cromo de efluentes tratados provenientes de curtumes ...	62
Quadro 7. Padrões de lançamento de cromo em corpos d'água .....	64
Quadro 8. Requisitos de ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> .....	106
Quadro 9. Resultados do teste definitivo com <i>Daphnia similis</i> .....	106

## LISTA DE FIGURAS, FLUXOGRAMAS, DIAGRAMAS E GRÁFICOS

Figura 1. Ciclo do cromo no solo e na água .....	21
Fluxograma 1. Tratamento primário de efluentes de curtumes .....	30
Fluxograma 2. Tratamento de efluentes do curtume A, Mato Grosso do Sul .....	55
Fluxograma 3. Tratamento de efluentes do curtume B, Mato Grosso do Sul .....	57
Fluxograma 4. Tratamento de efluentes do curtume C, Mato Grosso do Sul .....	58
Diagrama 1. Sistema redox do cromo .....	5
Diagrama 2. Caminhos eventuais de cromo III no corpo humano, com base em dados humanos e animais .....	13
Diagrama 3. Processo de produção de couro .....	25
Gráfico 1. Concentração de cromo III em relação ao valor-padrão (0,5 mg/L) nos efluentes tratados de três curtumes de Mato Grosso do Sul durante 12 meses de acompanhamento (2004-2005) .....	65
Gráfico 2. Concentração de cromo III em relação ao valor de referência (76 mg/L) nos efluentes brutos de dois curtumes de Mato Grosso do Sul durante 12 meses de acompanhamento (2004-2005) .....	73
Gráfico 3. Variações nos níveis de cromo nos sedimentos de dois rios que recebem efluentes de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2005 .....	94

## LISTA DE SIGLAS

Além dos símbolos que designam elementos químicos, dos que fazem parte do Sistema Internacional de Unidades e de representações correntes nos estudos químicos, fez-se uso das seguintes notações neste trabalho:

APHA	American Public Health Association
CE <sub>50</sub>	Concentração efetiva média
CECA	Conselho Estadual de Controle Ambiental
Cetesb	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO <sub>5;20</sub>	Demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, a 20°C)
DQO	Demanda química de oxigênio
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
EIA	Estudo de impacto ambiental
EPA	Environmental Protection Agency
OD	Oxigênio dissolvido
RIMA	Relatório de impacto ambiental
SEMA	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Mato Grosso do Sul
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>Lista de tabelas</b> .....	viii
<b>Lista de quadros</b> .....	ix
<b>Lista de figuras, fluxogramas, diagramas e gráficos</b> .....	ix
<b>Lista de siglas e símbolos</b> .....	x
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
<b>2.1. BREVE NOÇÃO SOBRE A QUÍMICA INORGÂNICA DO CROMO</b> .....	3
2.1.1. Propriedades do cromo.....	3
2.1.2. Ocorrência.....	4
2.1.3. Química do cromo.....	4
Cromo III .....	6
Tipos de complexos de cromo III .....	7
Cromo VI .....	8
<b>2.2. ASPECTOS BIOQUÍMICOS DO METABOLISMO DO CROMO</b> .....	9
2.2.1. Interação com moléculas bioativas .....	9
Interação com proteínas e enzimas .....	9
Interação com polinucleotídeos .....	10
2.2.2. Interação com tecidos.....	10
Absorção, distribuição e excreção do cromo.....	11
Absorção .....	11
Absorção pela pele.....	11
Absorção gastrointestinal.....	12
Distribuição e excreção.....	12
<b>2.3. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS</b> .....	15
2.3.1. Toxicidade ao homem.....	15
Toxicidade aguda .....	16
Toxicidade crônica.....	16
2.3.2. Carcinogenicidade.....	17
2.3.3. Toxicidade a organismos aquáticos .....	18
<b>2.4. COMPORTAMENTO DO CROMO NO MEIO AMBIENTE</b> .....	19
2.4.1. Água.....	19
Solubilidade em água dos íons acompanhantes do cromo.....	19
Solubilidade dos complexos de cromo III.....	20
2.4.2. Solo .....	20
Oxidação e redução do cromo no solo.....	20
2.4.3. Comportamento do cromo a respeito de vários organismos vivos .....	22
<b>2.5. O CROMO E SEUS COMPOSTOS NO SETOR INDUSTRIAL DE MATO GROSSO DO SUL</b> .....	22
2.5.1. Processo de industrialização envolvendo o cromo .....	24
<b>2.6. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS E FORMA DE ELIMINAÇÃO DO CROMO NAS INDÚSTRIAS</b> .....	27
2.6.1. Tratamento primário físico-químico dos efluentes líquidos .....	29

2.6.2. Tratamento secundário (biológico) .....	32
<b>2.7. MECANISMOS DE DETECÇÃO DE CROMO</b> .....	33
2.7.1. Técnicas de análise química .....	33
Método da 1,5-difenilcarbazida – DR/2000 Hach .....	33
Espectrofotometria de absorção atômica .....	34
Método DPC colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida .....	34
2.7.2. Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> (NBR 12713/2004) .....	35
<b>2.8. MECANISMOS LEGAIS DE CONTROLE DO CROMO</b> .....	36
2.8.1. Legislação sobre o controle da poluição por cromo .....	36
Padrão de qualidade de cromo nas águas superficiais .....	36
Padrões de emissão de cromo .....	37
2.8.2. Controle do cromo na água para consumo humano .....	38
2.8.3. Fiscalização .....	38
<b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....	40
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	41
Objetivo geral .....	41
Objetivos específicos .....	41
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	42
<b>5.1. IDENTIFICAÇÃO DOS CURTUMES</b> .....	42
Descrição do curtume A .....	42
Descrição do curtume B .....	43
Descrição do curtume C .....	44
<b>5.2. COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	45
5.2.1. Efluentes líquidos .....	45
Cromo total .....	46
Cromo hexavalente .....	46
5.2.2. Água .....	46
Cromo total .....	47
Cromo hexavalente .....	48
5.2.3. Sedimentos de superfície .....	48
Cromo total .....	49
5.2.4. Teste de toxicidade aguda a <i>Daphnia similis</i> utilizando amostras contaminadas com cromo trivalente .....	49
<b>5.3. REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES</b> .....	50
<b>5.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS</b> .....	50
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	51
<b>6.1. EMISSÃO DE CROMO POR CURTUMES EM MATO GROSSO DO SUL</b> .....	51
6.1.1. Introdução .....	51
6.1.2. Sistemas de tratamento de efluentes líquidos .....	53
Curtume A .....	53
Curtume B .....	56
Curtume C .....	58
6.1.3. Resultados e discussão .....	59
6.1.3.1. Concentração de cromo nos efluentes brutos dos curtumes A, B e C .....	59
6.1.3.2. Concentração de cromo nos efluentes tratados dos curtumes A, B e C .....	60
6.1.3.3. Avaliação da remoção e emissão de cromo nos curtumes A, B e C .....	61

Espécies de cromo .....	61
Remoção de cromo .....	62
Emissão de cromo III .....	63
Fatores externos que intervêm na emissão do cromo .....	67
6.1.4. Conclusões .....	68
<b>6.2. O USO E OS IMPACTOS DA RECICLAGEM DE CROMO NAS INDÚSTRIAS DE CURTUME EM MATO GROSSO DO SUL .....</b>	<b>68</b>
6.2.1. Introdução .....	68
6.2.2. Resultados e discussão .....	70
6.2.2.1. Quantidade de insumos utilizados nos processos industriais dos curtumes A e B .....	70
6.2.2.2. Concentração de cromo nos efluentes dos curtumes A e B .....	70
6.2.2.3. Flutuação dos dados de efluentes .....	73
6.2.3. Conclusões .....	74
<b>6.3. CONTAMINAÇÃO POR CROMO NAS ÁGUAS DE RIOS RECEPTORES DE EFLUENTES DE CURTUMES EM MATO GROSSO DO SUL .....</b>	<b>75</b>
6.3.1. Introdução .....	75
6.3.2. Parâmetros e padrões de qualidade da água .....	77
6.3.3. Caracterização dos corpos receptores dos efluentes dos curtumes .....	80
Corpo receptor dos efluentes dos curtumes A e C .....	80
Corpo receptor do efluente do curtume B .....	80
6.3.4. Resultados e discussão .....	80
6.3.4.1 Qualidade das águas do corpo receptor do curtume A.....	81
6.3.4.2. Qualidade das águas do corpo receptor do curtume B .....	83
6.3.4.3. Qualidade das águas do corpo receptor do curtume C .....	85
6.3.4.4. Análise dos possíveis impactos sobre o meio ambiente e sobre a saúde pública decorrentes da contaminação das águas por cromo .....	86
6.3.5. Conclusões .....	87
<b>6.4. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO EM SEDIMENTOS DE RIOS RECEPTORES DE EFLUENTES DE CURTUMES EM MATO GROSSO DO SUL .....</b>	<b>89</b>
6.4.1. Introdução .....	89
6.4.2. Presença de cromo em sedimentos .....	90
Padrões de referência para cromo em sedimentos .....	91
6.4.3. Resultados e discussão .....	93
6.4.3.1. Análise de cromo nos sedimentos dos corpos receptores dos efluentes dos curtumes A, B e C .....	93
6.4.4. Conclusões e recomendações .....	95
<b>6.5. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE CROMO III EM RELAÇÃO A DAPHNIA SIMILIS .....</b>	<b>96</b>
6.5.1. Introdução .....	96
6.5.2. Metodologia .....	98
Organismos-teste .....	99
Reagentes .....	100
Teste de referência e viabilidade .....	102
Viabilidade da água de cultivo e diluição para o teste .....	103
Manutenção e cultivo de <i>Daphnia similis</i> .....	103
6.5.3. Resultados e discussão .....	104
6.5.3.1. Ensaio de avaliação da toxicidade aguda de cromo III (CE <sub>50;48h</sub> ) a <i>Daphnia similis</i> .....	104
6.5.3.2. Teste preliminar .....	104

6.5.3.3. Teste definitivo .....	105
6.5.3.4. Determinação da medida $CE_{50;48h}$ .....	106
6.5.4. Conclusões .....	108
<b>7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>109</b>
<b>7.1 CONCLUSÕES</b> .....	<b>109</b>
<b>7.2. RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>110</b>
<b>Referências</b> .....	<b>111</b>
<b>Glossário</b> .....	<b>116</b>

# 1. INTRODUÇÃO

O cromo é um elemento bioativo que, embora presente no organismo em pequenas quantidades, realiza importantes funções, particularmente no metabolismo da glicose. No entanto, quando em concentrações elevadas, e sobretudo em estado de oxidação diferente de III, é potencialmente perigoso à saúde e ao equilíbrio ambiental (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Dada a toxicidade de seus compostos hexavalentes (mais tóxicos e mais voláteis) e das formas trivalentes (de toxicidade essencial), o uso de cromo nas atividades domésticas e industriais tem sido objeto de interesse, particularmente em termos de sua circulação e de suas emissões na atmosfera, assim como de seu transporte e transformações.

Seus usos mais comuns e, por conseguinte, suas principais fontes no meio ambiente são a mineração e as indústrias de cromagem e de curtimento de couro para confecção de bens de consumo. Ressalte-se que a legislação brasileira impõe uma série de regras rigorosas aos projetos industriais que utilizam esse elemento.

O cromo é usado em grande escala para a transformação de peles de animais em um produto resistente à biodegradação: o couro. O composto usado nesse processo é o sulfato de cromo III —  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  —, comumente referido como sal de cromo. O composto promove o enrijecimento da pele, garantindo a preservação do produto final.

Em Mato Grosso do Sul, o estado com maior produção de bovinos no Brasil, estão atualmente instalados 11 curtumes, na maioria dos quais a produção de couro se estende até o produto pré-fabricado conhecido como *wet-blue*. O couro *wet-blue* é aquele curtido com cromo, que o torna de coloração azulada, e processado até o estágio de curtimento que permite armazenamento por longos períodos em estado úmido, sem que o material se decomponha. Ao mesmo tempo, em que a industrialização é um fator

positivo, ela gera uma preocupação quanto aos compostos de cromo, pois a ausência de um adequado controle das emissões e difusões pode ocasionar poluição e levar a conseqüente risco à saúde pública.

Que seja de nosso conhecimento, não se dispõe ainda de nenhum estudo a respeito do impacto do lançamento de cromo em cursos d'água em Mato Grosso do Sul. Isso leva à necessidade de avaliar as concentrações de cromo nesse tipo de atividade industrial, suas emissões e os impactos causados por esse poluente. Faz-se, portanto necessário contar com um conhecimento profundo das fontes e do comportamento desse elemento.

Este estudo visa investigar o transporte e transformações característicos do cromo emitido pelo setor industrial e suas interações no meio ambiente, de modo a poderem-se avaliar tanto os mecanismos de produção e tratamento utilizados pelas indústrias quanto o impacto de seus efluentes no meio ambiente.

É nosso ideal que os resultados possam contribuir para a elaboração de recomendações que melhorem os procedimentos de controle do cromo em Mato Grosso do Sul.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. BREVE NOÇÃO SOBRE A QUÍMICA INORGÂNICA DO CROMO

#### 2.1.1. Propriedades do cromo

Cromo (Cr):

- Metal branco, brilhante, que se deixa limar e polir e que é duro e resistente à corrosão.
- Massa atômica: 52,0.
- Ponto de fusão: 1 890 °C.
- Ponto de ebulição: 2 482 °C.
- Densidade: 7,14 g/cm<sup>3</sup>.
- É insolúvel na água, mas solúvel em ácidos fortes.
- Não se oxida ao ar à temperatura ambiente.
- Forma três séries de compostos que derivam do protóxido, sesquióxido e óxido de cromo VI (respectivamente, CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CrO<sub>3</sub>).
- É considerado um metal pesado devido a sua densidade<sup>1</sup> e metal de transição por possuir a propriedade de formar compostos de coordenação (INTERNATIONAL LABOUR OFFICE, 1974).

---

<sup>1</sup> Metais pesados são aqueles com densidade igual ou maior a 5 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.1.2. Ocorrência

O cromo não é encontrado em forma livre na natureza. Seu mais importante minério é a cromita, amplamente distribuída na superfície terrestre. O cromo é o 17.º elemento não-gasoso mais abundante na crosta terrestre, apresentando concentração de cerca de 80 a 200 mg/kg, com média de 125 mg/kg (SCHOEREDER, 1970, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Embora o cromo apresente graus de oxidação de  $\text{Cr}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , a forma trivalente é a mais comum na natureza. O elemento está presente no ar, em alguns alimentos e faz parte de muitos sistemas biológicos, sendo reconhecido como elemento-traço essencial para o homem. No solo, é encontrado naturalmente em concentrações variáveis, porém inferiores às consideradas tóxicas para os diversos organismos. A presença de cromo na água é atribuída a atividades humanas que têm esse elemento como subproduto que acaba sendo transportado direta ou indiretamente para os corpos d'água (KOTAS; STASICKA, 2000).

O cromo tem sido reconhecido como potencialmente perigoso à saúde humana e à biota aquática por agências de controle ambiental de todo mundo, e estando entre as mais frequentes descargas de fontes pontuais de poluição (KOTAS; STASICKA, 2000).

O Quadro 1 apresenta dados genéricos sobre a presença de cromo no solo, no ar e nas águas. A concentração média de cromo encontrada nos solos do Brasil varia de 4 a 145 mg/kg (ANDREOLI *et al.*, 2001).

**Quadro 1.** Concentrações médias de cromo no ambiente, segundo dados internacionais.

Ar	Água superficial	Água de abastecimento	Solo
2 a 5 ng/m <sup>3</sup>	1,0 a 10 µg/L	< 5 µg/L	5 a 1 500 mg/kg

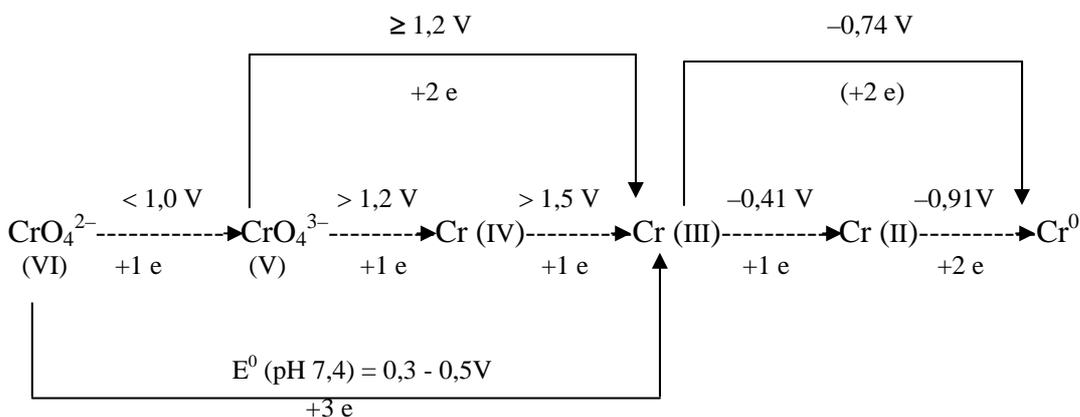
Fontes: Andreoli *et al.* (2001); Canadian Water Guidelines (1993); Helou (2000); WHO (1996), *apud* Andreoli *et al.* (2001).

### 2.1.3. Química do cromo

O cromo se apresenta em diversos estados de oxidação, nem todos os quais apresentam a mesma estabilidade. O cromo III é a forma mais estável, tanto no solo

quanto em soluções aquosas naturais e nas de uso industrial. As inter-relações entre os estados de oxidação são apresentadas no Diagrama 1.

**Diagrama 1.** Sistema redox do cromo.



Fonte: Weathermer (1949), *apud* Nriagu e Nieboer (1988).

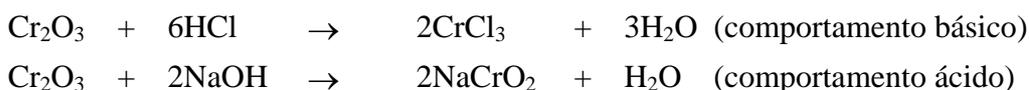
Nos aspectos termodinâmicos, os valores positivos do potencial-padrão elétrico ( $E^0$ ) indicam que a forma reduzida é favorecida, enquanto os valores negativos denotam que as espécies oxidadas são relativamente mais estáveis. Desse modo, o diagrama de potencial de redução revela que o cromo III é a forma mais estável de cromo em solução, pois seria consideravelmente alta a energia requerida para convertê-lo em estado de oxidação mais alto ou mais baixo.

Apesar de o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  ser relativamente estável, seu alto potencial de redução mostra que ele é fortemente reduzível e instável em solução ácida e na presença de elementos doadores de elétrons, tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e moléculas orgânicas com grupos oxidáveis (aldeídos, acetona, ácidos carboxílicos e mercaptanas) (WIBERG, 1965, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988; BEATTIE; HAIGHT, 1972, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). Em valores de pH fisiológicos ou maiores,  $\text{CrO}_4^{2-}$  é a forma menos reativa.

As formas do cromo V são derivadas do ânion  $\text{CrO}_4^{3-}$  e têm longevidade suficiente para serem observadas de modo direto. São, entretanto, relativamente poucos os compostos estáveis que contêm cromo V. Os compostos de cromo IV eram considerados até mesmo menos comuns antes de começarem a ser usados no

recobrimento das fitas magnéticas, em forma de  $\text{CrO}_2$ . O íon cromo IV e seus compostos em soluções não são estáveis e, devido a suas vidas curtas, desafiam a detecção com reações intermediárias entre  $\text{CrO}_4^{2-}$  e cromo III.

Como regra, os elementos nos estados de oxidação mais baixos comportam-se como espécies básicas ( $\text{Cr}^{2+}$ ) e, nos estados de oxidação mais altos, como ácidos ( $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Os estados intermediários — neste caso, os compostos de Cr (III) e Cr (IV) — são anfóteros, dependendo da substância com que reajam:



Os valores negativos de  $E^0$  para cromo III e cromo II indicam que este último é um forte agente redutor, doando elétrons prontamente e, em conseqüência, oxidando-se a cromo III. Somente sob condições anaeróbias estritas o cromo II é estável em solução aquosa. Mesmo assim, ele e seus compostos decompõem-se vagarosamente por meio de redução da água, com liberação de gás hidrogênio (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998)

### ***Cromo III***

A afinidade do cromo III por íons óxidos e hidróxidos é consideravelmente baixa, e numerosos complexos com outros ligantes são possíveis. Muitas espécies complexas de cromo III podem ser isoladas ou são estáveis em solução. Na verdade, espécies de cromo III são consideradas não-lábeis, e o deslocamento dos ligantes é lento, estendendo-se por horas ou dias à temperatura ambiente.

Não se deve considerar, porém, que reações do íon hidratado de cromo III  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  ou de outros complexos não ocorram. Certas condições (por exemplo, na presença de catalisadores ou sob temperatura elevada) podem induzir a troca de seus ligantes mais rapidamente, sendo esta uma característica muito utilizada na indústria. Em particular, na indústria de cromo usam-se alumes, que são sulfatos complexos de cromo e metal alcalino, tais como  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

### ***Tipos de complexos de cromo III***

Como os demais íons metálicos trivalentes — por exemplo, Fe (III) e Al (III) —, o íon hidratado de cromo III,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , apresenta tendência à hidrólise, que é freqüentemente acompanhada de polimerização. Tem-se identificado a existência, entre outras, das seguintes espécies:  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{S})$ ,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  e  $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$  (SMITH; MARTELL, 1976, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Nas espécies poliméricas, os íons cromo são unidos por ligações de hidrogênio. Em pH 4, cerca de metade dos íons hidratados de cromo III consiste em complexos monoidratados:  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ . Para impedir esse processo de hidrólise, as soluções de cromo III devem ser estocadas sob condições ácidas (pH < 3).

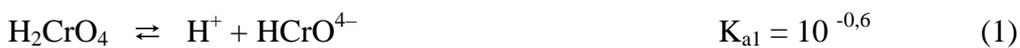
O cromo III, como outros íons metálicos, é designado como íon de transição, apresentando consideráveis características da classe A. A classificação mostra que esse íon tem a capacidade de se combinar com  $\text{O}^-$ ,  $\text{N}^-$  e  $\text{S}^-$ , sendo que os chamados doadores de elétrons são o ponto de ligação. Essa afinidade por ânions é a base para a multiplicidade dos possíveis complexos já mencionados. Uma característica significativa de classe A, apresentada pelo cromo, assim como pelo ferro III, é que a estabilidade de seus complexos segue a ordem  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{O livre} > \text{S livre}$  (EARLY; CANNON, 1965, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). Assim, Cr (III) e Fe (III) freqüentemente comportam-se como Al (III), Ca (II) e Mg (II), que em sistemas biológicos procuram preferencialmente um centro de oxigênio carregado (ROLLINSONET *et al.*, 1969, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Do ponto de vista bioquímico, semelhanças e diferenças nos parâmetros atômicos entre Cr (III) e Fe (III) são importantes. O cromo III existe exclusivamente na forma geométrica octaédrica (ou seja, cercado por seis átomos doadores), enquanto os complexos Fe (III) podem ter quatro, cinco ou seis ligantes. Os íons Cr (III) e Fe (III) octaédricos são de tamanhos comparáveis, devido a seus raios iônicos semelhantes: 76 pm e 70 pm, respectivamente. Tais similaridades em carga e tamanho levam a crer que Cr (III) seja capaz de substituir Fe (III) em várias biomoléculas, menos naquelas em que há equilíbrio entre íons bi e trivalentes, por exemplo, no sistema da hemoglobina.

## **Cromo VI**

O cromo VI é fortemente oxidante em soluções ácidas e se apresenta somente em óxidos, tais como  $\text{CrO}_3$  (óxido de cromo VI, ou trióxido de cromo, comumente chamado ácido crômico),  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (cloreto de cromila),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (íon cromato) e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (íon dicromato).  $\text{CrO}_3$  é altamente solúvel em água e em solução básica, formando o íon cromato amarelo. Dissoluções em meio ácido produzem pH negativo e espécies concentração-dependentes.

Como pode ser deduzido da equação 1,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  é um ácido forte ( $\text{pK}_{a1} = 0,6$ ) e é a principal espécie encontrada em pH inferior a 0,6 (COTTON; WILKINSON, 1980, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988):



Diferentemente, o íon cromato monoidrogenado ( $\text{HCrO}_4^-$ ) é um ácido fraco ( $\text{pK}_{a2} = 5,9$ ; equação 2), sendo encontrado em valores de pH de 1 a 6, enquanto  $\text{CrO}_4^{2-}$  é predominante em pH maior que 6. Em concentrações de cromo VI acima de  $10^{-2}$  M, o íon  $\text{HCrO}_4^-$  se dimeriza para dar o íon dicromato:



Assim sendo, em  $\text{pH} \geq 7,0$  há ânions  $\text{CrO}_4^{2-}$  e em  $\text{pH} < 7,0$  há íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Em sistemas biológicos, as concentrações de cromato parecem ser consideravelmente inferiores a  $10^{-2}$  M, e por isso a presença de dicromato não é significativa, especialmente em valores de pH fisiológicos.

Como descrito, a química do cromo VI é essencialmente aquela do ânion cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Em soluções ácidas, é difícil deslocar o átomo de oxigênio desse ânion. Conseqüentemente, a esfera de coordenação próxima ao cromo VI é fixa, ou seja, está ocupada por grupos de óxidos ou hidróxidos (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

## 2.2. ASPECTOS BIOQUÍMICOS DO METABOLISMO DO CROMO

Em quantidades-traço, o cromo não traz prejuízo à saúde humana. É um micronutriente que desempenha papel essencial no metabolismo da glicose, formando um complexo com ácido nicotínico que auxilia os processos de degradação do açúcar por ação da insulina (DUFFUS, 1980).

Estudos recentes indicam que a administração de cromo pode corrigir a intolerância à glicose em pacientes com diabetes tipo 2 e hipoglicemia. A suplementação alimentar com cromo aumenta o nível de lipoproteínas de alta densidade em seres humanos, protegendo o aparelho cardiovascular. A administração de 50 a 200 µg/dia de cromo III inorgânico pode diminuir os níveis de colesterol. O picolinato de cromo é usado com êxito no tratamento de obesidade (OLSZEWER, 1997).

Em um estudo realizado em oito pacientes com depressão que receberam suplementação com cromo, descreve-se melhora nos sintomas e funções. O efeito antidepressivo do cromo pode ser devido ao aumento da utilização de insulina e estar relacionado com o aumento do triptofano disponível no sistema nervoso central e/ou com o efeito do cromo na liberação da noradrenalina (McLEOD; GOLDEN, 2000).

### 2.2.1. Interação com moléculas bioativas

É apresentada a seguir uma breve descrição das principais interações do cromo com proteínas, enzimas e polinucleotídeos.

#### *Interação com proteínas e enzimas*

Devido às aplicações no curtimento do couro, a interação de cromo III com colágeno é indiscutivelmente a mais estudada das reações do elemento com proteínas. Estudos das transformações químicas têm mostrado que o elo de ligação predominante de cromo III são os grupos carboxílicos das cadeias polipeptídicas do colágeno, embora a polimerização do íon Cr (III) hidratado pelo íon hidroxila seja também requerida (GUSTAVSON *et al.*, 1958, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). Outros sistemas protéicos também foram examinados. A dimerização de uma proteína do amendoim em pH 5.3 ocorre mais lentamente com Cr (III) do que com Al (III) ou Fe (III), e o produto é mais estável para diálises do que o tampão fosfato. Os sais de Cr (III) produzem

ligações entre DNA e proteína *in vitro* quando os constituintes são misturados em solução ou quando núcleos isolados são tratados com Cr (III). O cromato é ineficiente nesses experimentos. Entretanto verifica-se, no caso de ratos e células de mamíferos tratados com cromato, uma ligação semelhante ao de DNA protéico celular. Seja qual for a forma inicial, hoje é amplamente aceito que o cromato é reduzido intracelularmente a Cr (III). Fornace *et al.* (1980, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988) sugerem que, *in vivo*, Cr (III) pode afetar a atividade de polimerização durante a duplicação ou reparo de DNA, com resultados mutagênicos e conseqüências carcinogênicas. Neste caso, o cromo danifica as estruturas de ácidos nucléicos.

### ***Interação com polinucleotídeos***

Uma das primeiras indicações de que o cromo pode interagir com ácidos nucléicos foi relatada por Hermann e Speck (1954, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988), que observaram que em tecidos homogeneizados tratados com cromato há menor extração de ácido nucléico para a solução de ácido tricloroacético quente. Esses autores concluíram, baseando-se em técnicas colorimétricas, que o cromato é reduzido a cromo III pelos tecidos (como mencionado anteriormente) e que a forma reduzida interage com ácidos nucléicos. Estudos em laboratório indicam que o cromo III liga-se aos ácidos nucléicos devido à afinidade dos íons trivalentes com o íon  $\text{PO}_4^{-3}$  (EINSINGER *et al.*, 1962, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). A razão Cr (III):DNA-P observada é de 1:1. Além disso, o cromo III apresenta a tendência de precipitar polinucleotídeos e, tal como Ni (III) e Zn (II), tornar-se mais termoestável. Ono *et al.* (1981, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988) examinaram a distribuição de vários metais em núcleos e nucléolos de ratos alimentados com uma dieta convencional contendo cromo em concentrações de 0,3  $\mu\text{g/g}$ . Constataram que, diferentemente do que ocorre com Ca, Zn, Cu e Mn, as proporções de Ni e Cr no núcleo são relativamente altas (20%) se comparadas com as de células intactas (1% a 3%).

### **2.2.2. Interação com tecidos**

#### ***Absorção, distribuição e excreção de cromo***

A interação de cromo com o organismo humano ocorre nas seguintes etapas:

- a) Entrada e absorção.
- b) Transporte, distribuição e acumulação.
- c) Excreção.

### ***Absorção***

Para as formas tóxicas do cromo, são três as vias básicas de absorção: pela pele, pelo trato gastrointestinal e pelas vias aéreas. Pouco é conhecido sobre a fixação do cromo nos pulmões.

### ***Absorção pela pele***

Os principais dados referentes ao transporte de compostos de cromo para dentro da pele são:

- a) Os compostos de cromo VI penetram na pele mais prontamente que os de cromo III.
- b) A penetração dos compostos de cromo VI aumenta com a elevação do pH.
- c) A penetração dos sais de cromo III depende da natureza do ânion presente no composto.
- d) A diferença na penetração dos compostos de cromo III e VI parece ser determinada pela camada da epiderme, que forma a principal barreira.
- e) A pele e seus componentes favorecem o processo de redução do cromo VI a cromo III.
- f) Os compostos de cromo III se ligam fortemente à pele e às proteínas nela contidas (PEDERSEN, 1982; POLAK, 1983, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Há consideráveis evidências de que o íon cromato se difunde livremente através da epiderme, ao passo que o movimento do íon cromo III é inibido (MALI *et al.*, 1963, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). A difusão de cromo III é retardada por várias razões. O cromo III, diferentemente do cromato, liga-se fortemente a tecidos da derme e a seus constituintes moleculares de baixo peso. Além disso, a espécie presente em solução é altamente dependente do sal de cromo III dissolvido. Por exemplo, soluções de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , assim como as de  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , geram o íon totalmente hidratado  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , enquanto o complexo comercialmente disponível,

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gera o íon  $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ . A carga bem definida da espécie de cromo III influencia a taxa de difusão e a capacidade de ligação aos tecidos. O grau de hidrólise, e conseqüentemente a polimerização com redução paralela, são altamente dependentes da natureza do sal de cromo III selecionado. A polimerização aumenta com o aumento do pH do meio. Essas diferenças explicam adequadamente por que a pele humana intacta é pouco penetrada pelos sulfatos e nitratos de cromo III disponíveis comercialmente, enquanto os cloretos penetram quase tanto quanto o dicromato (POLAK, 1983, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). A observação de que a difusão do cromato aumenta com o pH está em concordância com a concomitante diminuição de seu poder de oxidação.

### ***Absorção gastrointestinal***

Em geral, devido ao grande tamanho do íon hidratado  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , o cromo é mal absorvido, como ocorre igualmente com o alumínio. Entretanto, sua absorção também depende do ânion acompanhante, e em certo grau ele chega a atravessar a parede intestinal.

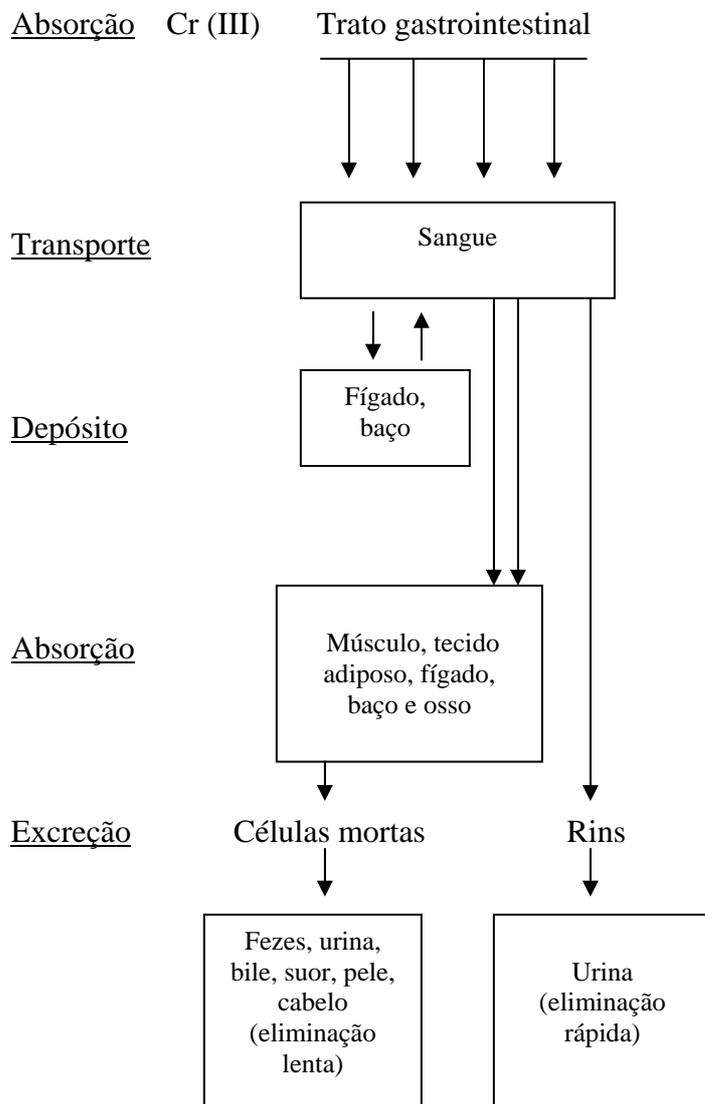
Donald e Barrera (1992, *apud* MOTA, 2001) demonstraram que os fluidos gástricos humanos efetivamente reduzem o cromato a cromo III, e nessa via a absorção é diminuída. Portanto, ele não é facilmente absorvido pelo sistema digestivo.

Embora os compostos de cromo VI sejam mais absorvidos que os de cromo III (NRIAGU; NIEBOER, 1988), a diferença é menor do que a esperada para a grande afinidade do cromo VI pelas membranas celulares. No nível do duodeno, a absorção de cromo é parcialmente bloqueada pelo pH alcalino, já que nessas condições formar-se-iam os sais básicos e até hidróxido,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

### ***Distribuição e excreção***

O Diagrama 2 auxilia a descrever a distribuição e excreção do cromo. Embora os dados se baseiem em estudos com animais, o modelo pode ser aplicado à cinética de Cr (III) no corpo humano.

**Diagrama 2.** Caminhos eventuais de cromo III no corpo humano, com base em dados humanos e animais.



Fonte: Lim *et al.* (1972), *apud* Nriagu e Nieboer (1988).

O cromo III é transportado ligado à fração molecular do plasma, principalmente pela transferrina plasmática, imitando o transporte do ferro. O cromo pode formar complexos com diferentes ligantes, entre eles os grupamentos amino, fosforila, carboxila e hidroxila (TAVARES *et al.*, 1992). A longo prazo, parece ocorrer depósito em certos tecidos, especialmente do fígado e baço, sugerindo que o depósito de cromo nesses tecidos está mais relacionado com a função e processamento da transferrina do que às células vermelhas do sangue, já que muito pouco do cromo III administrado pelo estômago de ratos ou introduzido no intestino se associa a eritrócitos.

A administração a seres humanos de hemossiderina marcada com cromo III e introduzida em eritrócitos sugere que Cr (III), tal como Fe (III), se deposita como parte da ferritina em tecidos. Nesse caso, falar-se-ia em “cromitina”, mesmo que a substituição possa ser apenas parcial.

O Diagrama 2 indica dois caminhos para a excreção do cromo: em um deles, a parte não-ligante do plasma é excretada pelos rins em 3,5 h; no outro, o cromo é removido pela descamação celular e eliminado pelas fezes, com tempo de 7 dias (LIM *et al.*, 1983, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). Esses dois modos de excreção são fortemente apoiados em dados obtidos em animais, apesar de haver muitas confirmações indicando que a excreção urinária é o único caminho (VISEK *et al.*, 1953, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988), o que, infelizmente, é com frequência aceito sem discussão.

Um estudo realizado com dois trabalhadores expostos a elevada concentração de sulfato de cromo III, em curtumes, revelou alta concentração de cromo na urina. Mesmo após as férias desses trabalhadores, a concentração se manteve elevada, o que demonstra a acumulação de cromo no organismo. A concentração no ar, localmente medida com metodologia-padrão, foi de 30 mg/m<sup>3</sup>. Na circulação sanguínea o cromo foi transportado pelo plasma. Não foi observada absorção de cromo III através da pele (AITIO *et al.*, 1984).

## 2.3. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

A toxicidade do cromo depende da espécie química. Seus efeitos também estão associados à forma química e à exposição. Os dados referentes à toxicidade do cromo para os organismos vivos estão resumidos no Quadro 2.

**Quadro 2.** Toxicidade do cromo a organismos vivos.

C o n c e n t r a ç ã o	Toxicidade indireta				Toxicidade direta (escala de Sax)
	Homem	Animais	Vegetais	Flora do lodo	
	Cr III < 0,005 mg/L	< 1 mg/L de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para peixes	Cr III < 0,05 mg/L	Cr (III) < 40 mg/L (lodo ativado)	Cr (III): 3
	Cr (VI) é cancerígeno	LD <sub>50</sub> Cr (VI) = 550 mg/kg para mamíferos	Cr (VI) é o mais tóxico	Cr (VI) < 1 mg/L (lodo ativado)	Cr (VI): 3

Fonte: Routh (1998).

### 2.3.1. Toxicidade ao homem

Em ambientes industriais, os trabalhadores são continuamente expostos a certo número de compostos de cromo. Entre estes, figuram os chamados compostos hexavalentes: cromato de sódio (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>); dicromato de sódio (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O); cromato de cálcio (CaCrO<sub>4</sub>); os pigmentos de dicromato, em que se incluem aqueles com zinco — ZnO · ZnCrO<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O, 3ZnCrO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> · Zn(OH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O — e chumbo (por exemplo, PbCrO<sub>4</sub>, PbO · PbCrO<sub>4</sub>); e as soluções de bicromato em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, comumente designadas como ácido sulfocrômico.

Os compostos formados por cromo trivalente são encontrados em várias formas: óxido misto de ferro e cromo (FeO · CrO<sub>3</sub>); cromato de cálcio (CaCrO<sub>4</sub>); óxido de cromo III (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); sulfatos básicos de cromo, como por exemplo Cr(OH)SO<sub>4</sub>. O cromo metálico é uma espécie à parte.

Os usos mais freqüentes do cromo e as fontes de exposição mais comuns são, segundo ASMUS (1999):

- mineração;
- produção de ligas resistentes à corrosão;
- cromagem eletrolítica de peças metálicas, banhos de “cromo”;
- fabricação de cromato e bicarbonato a partir de cromato de ferro para aplicação em litografia, indústria têxtil, de borracha, de vidro, imprensa, tinturaria, fotografia e pintura;
- adição de cromo a tijolos refratários para altos-fornos;
- utilização de anidrido crômico como pesticida, para tratamento de madeira;
- produção de óleos lubrificantes;
- agentes anticorrosivos em sistemas em contato com água (por exemplo, sistemas de ar condicionado);
- curtimento de couro;
- solda de liga à base de cromo;
- produção de pigmentos de cromo usados na indústria de couro, de corantes e de preservativos de madeira, na forma de dicromato de sódio;
- traços em numerosos produtos: cimento, água sanitária etc.

### ***Toxicidade aguda***

A toxicidade aguda pode ocorrer após o contato por via oral, levando à inflamação do tubo digestivo e seguindo-se de necrose extensa. Desenvolvem-se também necrose hepática e renal.

Quando o cromo é absorvido por via respiratória, pode causar irritação aguda e levar a laringite, bronquite e pneumonia aguda química.

Os sintomas característicos do envenenamento por exposição aguda a cromo são: vômito, diarreia, diátese hemorrágica e perda de sangue no trato gastrointestinal, causando choque cardiovascular (NRIAGU; NIEBOER, 1988; DUBEY *et al.*, 2001)

### ***Toxicidade crônica***

Sabe-se que os compostos de cromo VI podem causar ferimentos aos tecidos nasais em trabalhadores expostos, resultando em irritação das mucosas, atrofia da

mucosa nasal, ulceração e até mesmo perfuração não-dolorosa do septo nasal. Outros efeitos não-alérgicos e inflamatórios no sistema respiratório, associados ao cromo incluem rinite crônica e sinusite crônica. Nas mucosas, também pode levar ao aparecimento de bronquite crônica obstrutiva, esofagite e gastrite. Efeitos da intoxicação por exposição crônica ao cromo incluem alterações na pele e membranas mucosas, dermatites alérgicas e efeitos broncopulmonares. Entre os efeitos cutâneos figuram as dermatites eczematiformes, muito freqüentes em trabalhadores com cimento, e ulcerações crônicas indolores na pele, com cerca de 5 a 10 mm de diâmetro (NRIAGU; NIEBOER, 1988; DUBEY *et al.*, 2001).

Outros tecidos afetados incluem os do fígado, rins, trato gastrointestinal e sistema circulatório. Ainda como efeito da exposição crônica ao cromo, os dentes e a língua adquirem coloração amarelada (ROBBINS *et al.*, 1994; DUBEY *et al.*, 2001).

### 2.3.2. Carcinogenicidade

Diferentemente dos compostos de cromo III, quase todos os compostos de cromo VI têm-se revelado como potentes agentes mutagênicos, talvez devido a seu poder oxidante e a seu acesso direto às células. A maioria dos testes de genotoxicidade *in vitro* e *in vivo* reproduziu tal resposta para esses dois estados mais comuns de oxidação do cromo. A grande diferença de efeito mutagênico entre o cromo trivalente e o hexavalente deve-se às diferenças de afinidade com o fosfato extracelular, à difusão através das membranas e à interação com o DNA (LANGERWERF *et al.*, 1985). O cromo III penetra as membranas com maior dificuldade. *In vivo*, o metabolismo, a distribuição e transporte do cromo hexavalente e do cromo trivalente também são bastante diferentes, tendo-se como resultado um menor efeito genotóxico do cromo III, pelo menos em roedores.

Um estudo realizado com quatro linhagens de *Salmonella typhimurium*, comparando os efeitos mutagênicos de compostos de cromo trivalente e cromato de potássio, demonstrou que os compostos de cromo III não foram, em sua maioria, mutagênicos para essas quatro linhagens em concentrações de até 50 mol/placa. O cloreto de cromo III foi o único levemente mutagênico para uma das linhagens. No entanto, o cromato de potássio apresentou altos efeitos mutagênicos em três das linhagens utilizadas (LANGERWERF *et al.*, 1985).

Os efeitos comprovadamente danosos ao DNA causados pela maioria dos compostos de cromo VI parecem ter relação com a carcinogênese humana. Há evidências de que todas as formas de cromo VI, tanto em compostos solúveis quanto insolúveis em água, são carcinogênicas para os órgãos respiratórios humanos. No entanto, não há evidência de que os compostos de cromo III aumentem o risco de câncer respiratório. Essas informações são coerentes com a resposta muito mais fraca do cromo III nos sistemas *in vitro* já mencionados (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

### **2.3.3. Toxicidade a organismos aquáticos**

A toxicidade do cromo para a vida aquática varia grandemente com a espécie, temperatura, pH, estado de oxidação, concentração de oxigênio dissolvido e efeitos sinérgicos e antagônicos. De forma geral, o estado de oxidação depende do composto no qual o cromo é introduzido e das condições do corpo receptor. Em condições normais de pH e de oxigênio dissolvido, há predominância da forma hexavalente, que é mais tóxica para peixes já na concentração de compostos de cromo de 5 ppm. Os organismos aquáticos apresentam grande variação na sensibilidade ao cromo, em concentrações que variam de 0,03 a 118 mg/L. O cromo VI causa, em concentração de 0,005 mg/L, a morte de *Daphnia magna* em seis dias (BRANCO, 1972). TRABALKA e GEHRS (2002) demonstrou em seu estudo que 50 µg de cromo VI por litro causam imobilidade (CE<sub>50</sub>) de *Daphnia magna* jovens e adultas em cinco dias.

PORTMANN (1970) considera que os compostos de cromo são tóxicos para peixes de água doce na concentração de 5 ppm, não especificando, porém, a espécie de cromo. Os peixes parecem mais tolerantes ao cromo que alguns invertebrados aquáticos mais sensíveis. A toxicidade varia com a espécie, o estado de oxidação do cromo e o pH.

Para a proteção de peixes e invertebrados, a Environmental Protection Agency (EPA), dos Estados Unidos, recomenda 0,010 mg/L como concentração máxima de cromo VI (EPA, 1972).

## 2.4. COMPORTAMENTO DO CROMO NO MEIO AMBIENTE

### 2.4.1. Água

#### *Solubilidade em água dos íons acompanhantes do cromo*

Pelo fato de o potencial carcinogênico do cromo estar relacionado com a solubilidade de seus compostos em água, faz-se aqui um breve resumo das informações disponíveis até o presente sobre esse aspecto.

Todas as formas de cromo podem ser tóxicas em altos níveis de concentração, mas a hexavalente é mais tóxica que a trivalente e a tetravalente. Os compostos de cromo VI são mais solúveis em água que as formas III e IV, porque o íon  $\text{Cr}^{+6}$  se hidrolisa rapidamente, de modo que somente as formas neutras ou aniônicas ocorrem em água. Em sistemas biológicos, o cromo hexavalente é muito móvel, sendo por isso o mais importante nos estudos ambientais, de contaminação de alimentos e de saúde (DUBEY *et al.*, 2001).

Os compostos de cromo podem ser classificados em três categorias arbitrárias. O grupo dos compostos designados como pouco solúveis ou insolúveis inclui os cromatos de zinco, chumbo, bário e estrôncio. Os solúveis intermediários são o cromato de cálcio, o dicromato de potássio e, aparentemente, os pigmentos de cromato de estrôncio industrial. Note-se que soluções de cromato de cálcio e de dicromato de potássio de concentrações significantes (0,2 a 1,0 mol/L) são estáveis à temperatura ambiente. A terceira categoria, dos compostos altamente solúveis, abrange os cromatos de sódio e de potássio e os dicromatos de cálcio e de sódio.

Meios biológicos, como soro e citosol, têm alta afinidade por íons metálicos (por exemplo,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) e contêm agentes redutores que podem reagir com os cromatos. Por isso, o cromo pode apresentar maior solubilidade em soluções biológicas. O aumento de solubilidade por formação de complexos já foi claramente demonstrado pela dissolução de compostos de níquel em soro e citosol renal de ratos. No entanto, não se dispõe ainda de nenhum estudo específico sobre o cromo (KUEHN; SUDERMAN, 1982, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988).

### ***Solubilidade dos complexos de cromo III***

O óxido de cromo III, até mesmo quando hidratado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), é insolúvel em água. Complexos de cromo III com o íon fosfato são também praticamente insolúveis. Complexos anidros de ânions comuns, tais como  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  e  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , apresentam baixa solubilidade, enquanto as formas hidratadas têm solubilidade considerável — por exemplo,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Acetato, oxalato e nitrato, que ocorrem somente em formas hidratadas, são também solúveis. Estudos adicionais são necessários para estabelecer a condição definitiva de risco toxicológico dos complexos de cromo solúveis (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

#### **2.4.2. Solo**

##### ***Oxidação e redução do cromo no solo***

A oxidação e a redução do cromo constituem um processo cíclico. O ciclo completo do cromo (Figura 1) é termodinamicamente estável em um sistema em equilíbrio com o ar e com a água, mas no solo é menos estável. Isso nos leva a fazer suposições a respeito do comportamento desse elemento no solo. O ânion  $\text{HCrO}_4^-$  ( $\text{Cr}^{6+}$ ) é temporariamente retirado do ciclo, sendo absorvido, precipitado ou lixiviado para dentro do sistema solo-água, ou extraído por organismos vivos. Por fim retorna ao ciclo, provavelmente em forma reduzida (NRIAGU; NIEBOER, 1988). Esse íon é reduzido num processo conhecido como decromificação, análogo à denitrificação, que é a parte mais importante do ciclo do nitrogênio. Tal redução do  $\text{Cr}^{6+}$  é realizada pelo carbono, por meio da fotossíntese.

Após redução do cromo VI, o cromo III formado reage com diversos ligantes que podem torná-lo não-reativo. Ligantes móveis, como o citrato, complexam o cromo III e o juntam ao óxido de manganês da superfície do solo, local em que cromo e citrato são oxidados. Também é possível a oxidação pelo oxigênio do ar sob a radiação UV.

Quando os ligantes orgânicos estão presentes em excesso em relação ao cromo III, estes compostos orgânicos tendem a induzir a reação inversa de  $\text{MnO}_2$ , ligando o íon



### **2.4.3. Comportamento do cromo a respeito de vários organismos vivos**

Os estudos já demonstraram claramente que o cromo III e o cromo VI se acumulam em células microbianas. Já foi também demonstrada a capacidade de redução do cromo hexavalente por organismos vivos: diversos sistemas metabólicos da minhoca *Eisenia foetida*, por exemplo, realizam intracelularmente a redução do cromo VI (ATTILIO; MELODIA, 2004). Este achado sugere a possibilidade de uso de biorremediação em locais em que o solo tenha sido contaminado com cromo VI. Um estudo realizado com *Escherichia coli NfsA* demonstra que a flavoproteína é a responsável pela redução de cromo VI em cromo III (ACKERLEY *et al.*, 2004).

Um dos aspectos mais graves da contaminação com cromo é sua biomagnificação nas cadeias tróficas, processo que leva a altos níveis de cromo nas espécies superiores da cadeia alimentar, muito acima dos níveis de cromo encontrados no ar e na água (LEITE, 2002).

Em sistemas naturais, o cromo pode acumular-se nas populações microbianas, as quais freqüentemente se apresentam associadas com formas de vida mais elevadas (NRIAGU; NIEBOER, 1988). É o que ocorre, por exemplo, em bactérias associadas a caranguejos, que permitem demonstrar não só a bioconcentração do cromo, mas também explicar sua passagem pela cadeia alimentar, já que em seguida o caranguejo se associa ao peixe (JOHNSON *et al.*, 1981, *apud* NRIAGU; NIEBOER, 1988). Durante a maré baixa, esses caranguejos fazem buracos na areia ou no sedimento, onde se presume que fiquem expostos ao cromo. No meio aquático há, portanto, acúmulo de cromo em todos os níveis tróficos. *Saccharomyces carlsbergensis* é provavelmente o melhor exemplo de formação de complexos orgânicos com cromo III. Nesse sistema celular, o cromo III é passivamente difundido dentro da célula.

## **2.5. O CROMO E SEUS COMPOSTOS NO SETOR INDUSTRIAL DE MATO GROSSO DO SUL**

A aplicação industrial do cromo em Mato Grosso do Sul concentra-se na atividade de curtimento de couro. O composto de cromo utilizado para essa finalidade é

o sulfato crômico,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , também denominado sulfato de cromo trivalente e conhecido no jargão industrial como sal de cromo (MOTA, 2001).

Segundo informações obtidas nos processos de licenciamento e fiscalização da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Mato Grosso do Sul (MATO GROSSO DO SUL, 2004), havia até março de 2004 onze curtumes em funcionamento em Mato Grosso do Sul. Os principais pólos de curtimento no estado localizam-se no município de Campo Grande e nas regiões sudoeste e sudeste do estado. Todos os curtumes estão situados na bacia hidrográfica do rio Paraná. Mato Grosso do Sul não possui nenhuma indústria que processe couro até o acabamento final, ou seja, que produza couro acabado: os curtumes sul-mato-grossenses, em sua maioria, processam o couro até o *wet-blue*<sup>2</sup>; poucas são as indústrias que processam o couro até o estágio de produto semi-acabado, denominado *crust*<sup>3</sup>.

O Quadro 3 lista os curtumes instalados em Mato Grosso do Sul.

**Quadro 3.** Curtumes instalados em Mato Grosso do Sul.

<b>Curtume</b>	<b>Município</b>	<b>Couros/mês</b>
Couro Azul	Campo Grande	3 000
Induspan	Campo Grande	2 500
BMZ Couros	Dourados	1 500
BMZ Couros	Campo Grande	1 000
Curtume Três Lagoas	Três Lagoas	2 000
Braspelco	Paranaíba	2 500
Curtume Independência	Nova Andradina	4 000
Bertin	Naviraí	2 500
Bertin	Rio Brillhante	1 800
Panorama	Iguatemi	1 200
Panorama	Amambaí	1 500

Fonte: Mato Grosso do Sul (2004), Paulo (2006).

<sup>2</sup> Os chamados “curtumes *wet-blue*” processam desde o couro cru até o curtimento com cromo (PACHECO, 2005).

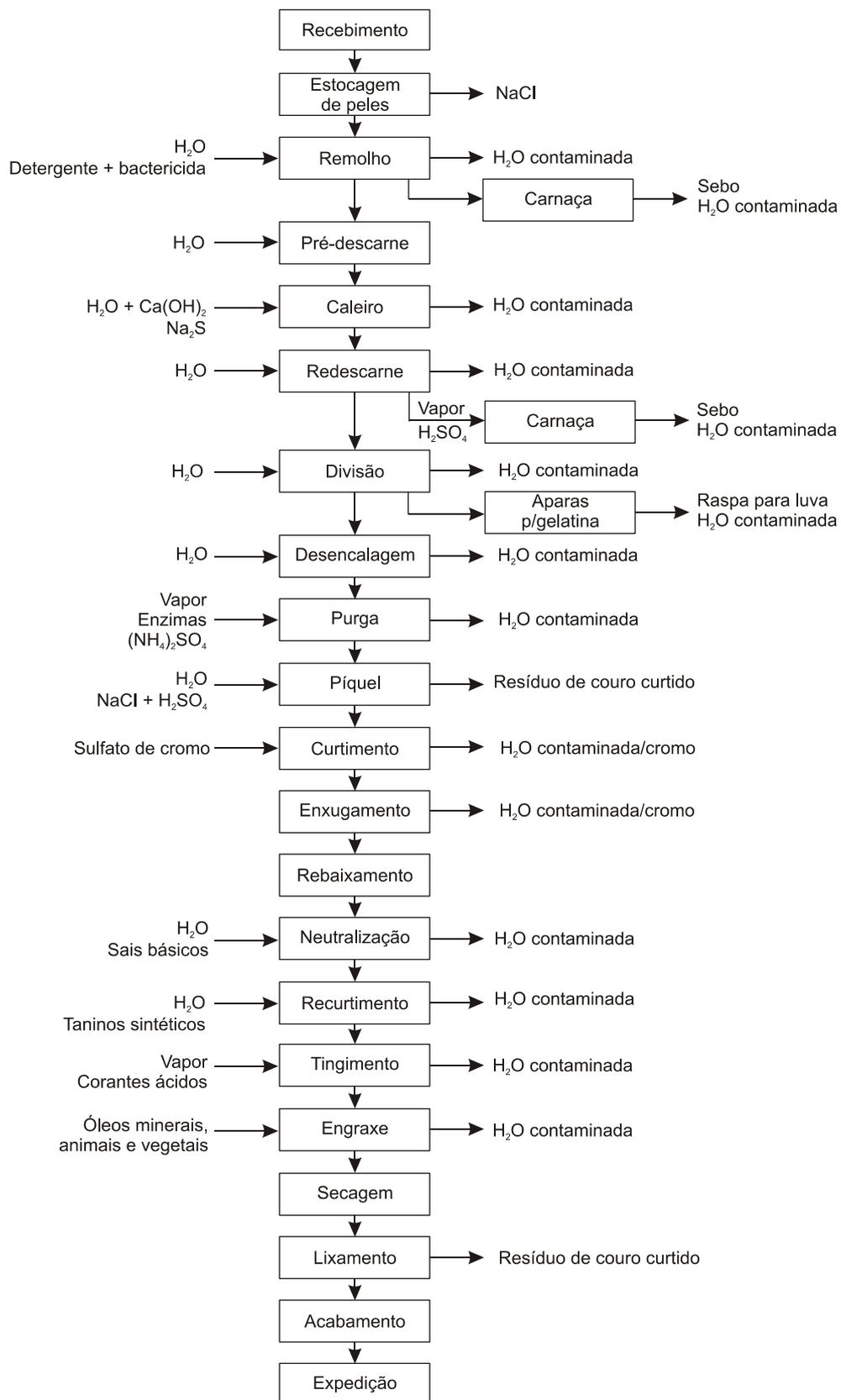
<sup>3</sup> Os chamados “curtumes de semi-acabado” utilizam o couro *wet-blue* como matéria-prima e o transformam em couro semi-acabado, também denominado *crust* (PACHECO, 2005).

### 2.5.1. Processo de industrialização envolvendo o cromo

O Diagrama 3 apresenta o processo típico de curtimento com cromo, desde a pele salgada até o couro acabado, pronto para ser usado na fabricação de calçados ou outros produtos.

- Como mostra o diagrama, após o recebimento da pele salgada esta é hidratada com água enriquecida com detergentes, umectantes e bactericidas, etapa essa denominada remolho. Essa etapa é realizada em tambores rotativos denominados fulões e gera como efluente águas contendo cloreto de sódio, sangue, sebo e outras matérias orgânicas.
- O pré-descarne é feito no processo de curtimento para remover mecanicamente o tecido subcutâneo constituído de tecido adiposo, tecido muscular e vasos sanguíneos. Esses componentes, principalmente os tecidos adiposos, constituem uma barreira à penetração dos reagentes aplicados em etapas posteriores.
- O remolho consiste na adição de água e detergentes às peles salgadas.
- A depilação, ou caleiro, é a etapa em que ocorre remoção dos pêlos da epiderme e a abertura da estrutura fibrosa. Nessa etapa, há destruição da queratina (responsável pela fixação dos pêlos) por ação do hidróxido de sódio formado pela dissociação do sulfeto de sódio em presença de hidróxido de cálcio. O efluente produzido no caleiro é responsável por cerca de 70% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) produzida em todo o processo.
- O redescarne, assim como o pré-descarne, é uma operação que remove a hipoderme. É realizado usualmente em máquina e produz resíduo sólido composto de proteína, tecido adiposo, tecido muscular e pequena quantidade de efluentes líquidos resultante do beneficiamento do sebo, com elevada quantidade de matéria orgânica e sólidos em suspensão.
- A divisão consiste em separar a pele inchada e depilada em duas camadas: uma delas, que fica originalmente em contato com a carne, é chamada raspa e a outra é denominada vaqueta. Essa operação não é efetuada no couro destinado à fabricação de solado, para o que é necessário couro inteiro, sem divisões. A raspa é usada para diversos fins, como fabricação de luvas e aventais de segurança ou produção de gelatinas e rações protéicas. A vaqueta, por sua vez, segue no processo de curtimento.

**Diagrama 3.** Processo de produção de couro.



Fonte: FEAM (2002), Trindade *et al.* (2003).

- A desencalagem é a preparação das peles para o curtimento. Essa etapa envolve lavagens com água limpa, visando ajustar o pH e remover a cal e sulfetos.
- A operação de purga é iniciada em seguida à desencalagem, com o emprego de enzimas proteolíticas e sais de amônio. Nessa etapa a pele se torna flexível, macia e porosa.
- O píquel é a etapa de preparo da pele para o curtimento, e consiste em sua acidulação com ácido sulfúrico e cloreto de sódio, para evitar o inchamento e a precipitação de sais de cromo (CLAAS; MAIA, 1994, HOINACKI, 1994).
- O curtimento, a mais importante etapa da produção do couro, é realizado em ambiente aquoso, em fulões. Durante a operação, o colágeno, principal proteína da pele, é fixado com um agente curtidor, o que torna as peles tenazes e resistentes à putrefação. Os produtos mais utilizados para esse fim são os sais de cromo III, tais como o sulfato de cromo III. Para se obter couro de boa qualidade, é necessária uma quantidade de cromo correspondente a 2% a 2,5% (calculado para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) da massa de pele que será curtida. Isso envolve o uso de 8% a 10% do produto comercial contendo aproximadamente 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (BOSSCHE *et al.*, 1997).

Como já mencionado, a maioria dos curtumes de Mato Grosso do Sul produz couro *wet-blue* e a duração do processo de curtimento varia de 4 a 24 h. Após o curtimento, é realizado o processo de escorrimento, ou deságua, que visa retirar o excesso de umidade, usando tambores especiais de secagem. O efluente líquido proveniente do processo de curtimento contém compostos de cromo III. Caso esses líquidos não sejam convenientemente tratados, o cromo, em sua forma solúvel, poderá alcançar o meio ambiente.

As etapas seguintes ao curtimento constituem o acabamento. Essas operações têm os seguintes objetivos:

- a) Rebaixamento: definir a espessura final do couro, conforme a aplicação a que se destine.
- b) Neutralização: eliminar os ácidos livres provenientes da etapa de curtimento.
- c) Recurtimento: completar o curtimento e conferir ao couro suas características finais.
- d) Tingimento: dar cor final ao couro, utilizando corantes e ácido fórmico.
- e) Engraxe: evitar o rachamento do couro.

f) Lixamento: corrigir os defeitos superficiais do couro.

## 2.6. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS E FORMA DE ELIMINAÇÃO DO CROMO NAS INDÚSTRIAS

No processo de fabricação de couros são produzidos resíduos que são removidos na forma de sólidos, particulados, líquidos ou gases. Neste trabalho, designaremos os resíduos líquidos como efluentes líquidos.

Os vários segmentos da indústria do couro apresentam diferentes efluentes: indústrias que produzem o couro até o curtimento geram resíduos bem diferentes daquelas que realizam as etapas que vão do recurtimento ao acabamento. As alterações sofridas pelos efluentes dependem do tipo de tecnologia e dos mecanismos de operação e tratamento implementados nas instalações industriais.

Em geral os efluentes produzidos são complexos e de difícil tratamento. Os que derivam das etapas de lavagem, remolho e caleiro perfazem 31% do total dos efluentes. Aqueles que provêm do curtimento de cromo compõem 11% do total de efluentes. Os 58% restantes provêm das demais etapas do processo. Os efluentes gerados nas etapas até a finalização do couro *wet-blue* têm a seguinte caracterização habitual: demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5;20</sub>): 1 600 mg/L; demanda química de oxigênio (DQO): 4 600 mg/L; sulfitos: 64 mg/L; cromo total: 76 mg/L (BAJZA; VRCEK, 2001).

O Quadro 4 apresenta a média dos parâmetros de um efluente líquido bruto, homogêneo, após peneiramento, proveniente de uma indústria que realiza curtimento com cromo, não recicla banhos residuais e procede à oxidação de sulfetos.

**Quadro 4.** Caracterização de efluentes brutos em sistema sem reciclagem de cromo.

Parâmetros	Valores médios
pH	8,6
Sólidos sedimentáveis	90,0 ml/L
DQO	7 250 mg de O <sub>2</sub> /L
DBO <sub>5;20</sub>	2 350 mg de O <sub>2</sub> /L
Cromo total	94 mg/L
Sulfetos	26,0 mg/L

Fonte: Claas e Maia (1994).

O Quadro 5 apresenta a média dos parâmetros de um efluente bruto, homogeneizado, após peneiramento, proveniente de uma indústria que realiza curtimento com cromo e recicla os banhos de caleiro e curtimento.

**Quadro 5.** Caracterização de efluentes brutos em sistema com reciclagem de cromo.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores médios</b>
pH	7,5
Sólidos sedimentáveis	21,0 ml/L
DQO	4 000 mg de O <sub>2</sub> /L
DBO <sub>5;20</sub>	1 800 mg de O <sub>2</sub> /L
Cromo total	15 mg/L
Sulfetos	10 mg/L

Fonte: Claas e Maia (1994).

Em sua maioria, os couros são curtidos em banho com cromo por 4 a 24 h e os sais de cromo III são tratados preliminarmente com álcalis e precipitados, realizando-se o reciclo do efluente.

A remoção completa do cromo III ou sua retirada até que se alcancem níveis permitidos pela legislação ambiental exigem investimentos em equipamento e em controle operacional e de manutenção, tornando dispendioso o tratamento desses resíduos e elevando o custo da produção. Devido às normas reguladoras ambientais nacionais, o tratamento dos efluentes vem sendo melhorado, buscando-se métodos mais eficazes de remoção de seus constituintes.

Apesar do elevado poder poluidor dos efluentes de curtumes, constata-se que uma parcela significativa dos efluentes líquidos gerados nesse ramo industrial pode ser reduzida através de um melhor controle do processo industrial (TRINDADE *et al.*, 2003). A minimização da carga poluidora dessa atividade pode ser obtida pela redução dos insumos, combate às perdas que ocorrem nos processos e reutilização dos efluentes.

Uma forma de diminuir a poluição por cromo proveniente de curtumes consiste na reciclagem desse elemento. Em Mato Grosso do Sul, de acordo com a licença ambiental concedida, alguns curtumes instalados realizam o processo de reciclagem do banho de curtimento, antes que o efluente líquido seja encaminhado ao tratamento. Em

outros, os efluentes de todos os banhos são reunidos e encaminhados diretamente ao tratamento.

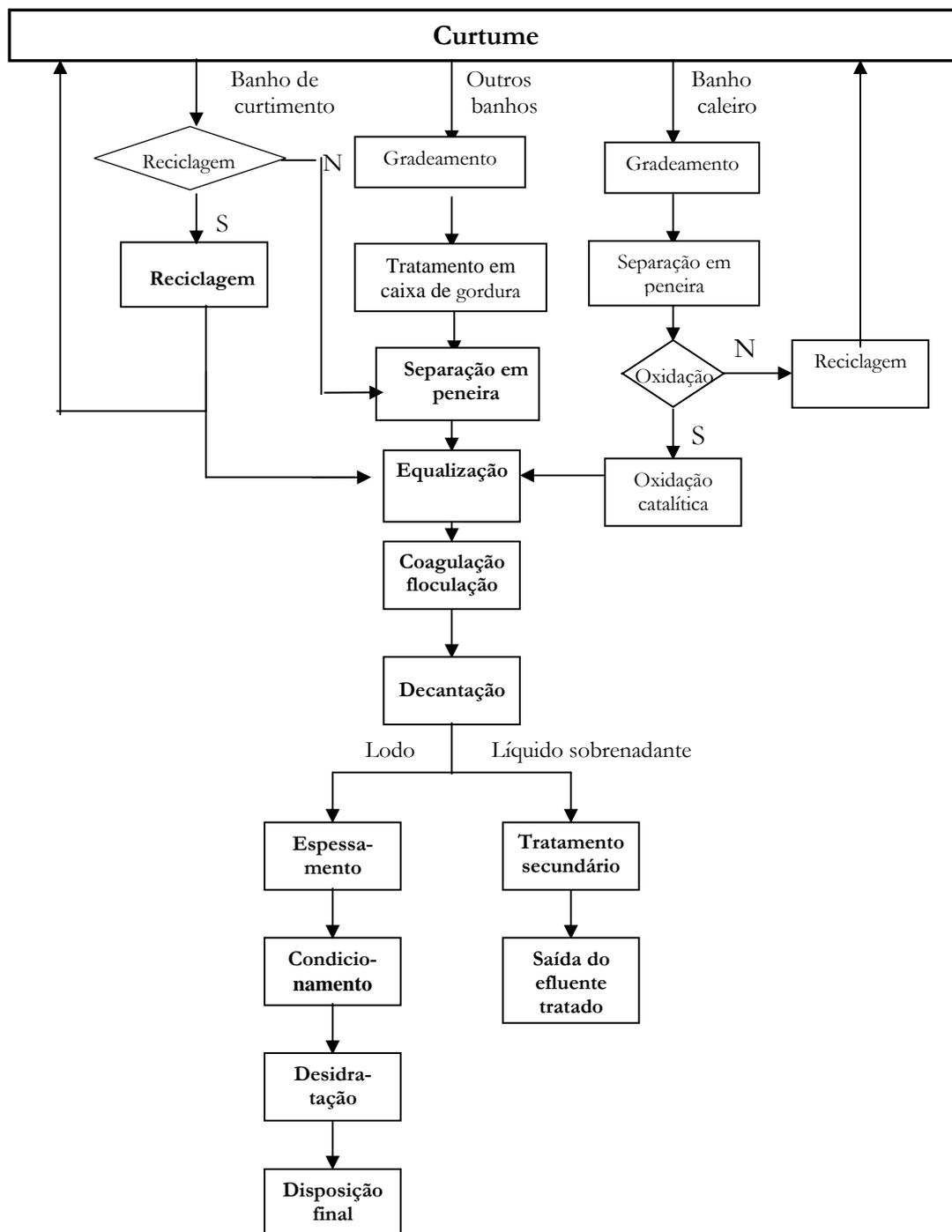
### **2.6.1. Tratamento primário físico-químico dos efluentes líquidos**

O tratamento primário constitui a base de todo processo depurador dos efluentes líquidos gerados no processo industrial de um curtume. Independentemente da realização de reciclagem, o efluente bruto chega ao tanque de homogeneização para ser tratado (JOST, 1989, CLAAS; MAIA, 1994).

O tratamento primário proporciona uma redução na toxicidade que caracteriza o efluente bruto homogeneizado, permitindo um tratamento biológico posterior mais favorável.

O Fluxograma 1 oferece uma visão seqüencial das unidades que compõem um típico sistema de tratamento primário de efluentes de curtume (CLAAS; MAIA, 1994). Nota-se que o tratamento do efluente líquido da etapa de curtimento (unidade de reciclagem) ocorre quando já não é mais possível reciclá-lo.

**Fluxograma 1.** Tratamento primário de efluentes de curtumes.



S: resposta positiva

N: resposta negativa

Os termos em **negrito** indicam etapas em que há presença de cromo.

Fonte: Claas e Maia (1994).

As principais etapas são:

- **Oxidação catalítica:** Tem por objetivo transformar o sulfeto em formas menos agressivas, como tiosulfato e sulfatos.
- **Gradeamento:** Promove a separação do efluente antes do tratamento. Essa separação evita problemas no bombeamento do efluente, uma vez que partículas grandes podem obstruir as tubulações em etapas posteriores ou ainda produzir desgaste em equipamentos. As grades são colocadas ao longo de canaletas que conduzem os efluentes líquidos ao local de homogeneização, antes das peneiras. Dessa forma, evita-se um acúmulo de materiais nas peneiras.
- **Peneiramento:** Complementa o gradeamento na remoção de sólidos menores.
- **Homogeneização, ou equalização:** Como os efluentes líquidos nas diferentes etapas do processo industrial apresentam diferentes características de concentração e de componentes, a homogeneização é realizada com o objetivo de dar uniformidade ao efluente.
- **Ajuste de pH:** Prepara o efluente para as etapas posteriores do tratamento. O valor de pH dependerá do coagulante a ser utilizado. Os mais usados são:

sulfato de alumínio	pH 7,0 a 8,0
sulfato férrico	pH 5,0 a 6,0
cloreto férrico	pH 5,0 a 6,0
sulfato ferroso	pH 4,0 a 5,0

O ajuste do pH tem por finalidade inibir a formação de  $H_2S$  e principalmente precipitar o cromo III na forma de hidróxido,  $Cr(OH)_3$ , preparando a atividade do coagulante.

- **Coagulação e floculação:** Ocorre aqui a formação de flocos que são retidos na fase seguinte do tratamento. Na floculação, que complementa o processo de coagulação, as partículas coloidais se agregam, tornando-se maiores e mais pesadas.
- **Decantação e flotação:** Esta etapa promove a clarificação do efluente e visa eliminar ou reduzir a quantidade de substâncias sólidas formadas na etapa anterior. Pode ocorrer com o auxílio da gravidade (sedimentação) ou por flotação. O efluente líquido sobrenadante é encaminhado ao tratamento secundário.
- **Desidratação do lodo:** Os precipitados sedimentados são enviados aos leitos de secagem e o líquido percolado é remetido de volta ao processo de equalização. O

lodo seco, com alto teor de cromo III, é armazenado em aterro industrial (JOST, 1989; CLAAS; MAIA, 1994).

Com o tratamento primário pode-se alcançar boa redução dos parâmetros, desde que a indústria proceda às reciclagens e adote um controle operacional rígido. A Tabela 1 apresenta as porcentagens de redução possíveis de atingir com o tratamento primário.

**Tabela 1.** Reduções obtidas após tratamento primário físico-químico (Centro Tecnológico do Couro, RS).

<b>Parâmetros</b>	<b>Reduções</b>
Sólidos suspensos	80-90%
Sólidos sedimentáveis	98-100%
DBO <sub>5;20</sub>	40-60%
DQO	50-70%
Sulfetos	Cerca de 100%
Cromo	Cerca de 100%

Fonte: Claas e Maia (1994).

### 2.6.2. Tratamento secundário (biológico)

Mesmo passando pelo tratamento primário, o efluente ainda não pode ser lançado no corpo receptor, por ainda apresentar altas concentrações de matéria orgânica e de outros poluentes que exigem tratamento secundário biológico. O tratamento secundário, por envolver fenômenos biológicos (microrganismos), depende de fatores físico-químicos tais como temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido, luminosidade, nutrientes e substâncias tóxicas. Os processos secundários aplicáveis a curtumes podem ser realizados em sistemas de tratamento em lagoas de estabilização (anaeróbia, facultativa e aerada), lodos ativados, leitos percoladores, biodigestores anaeróbios ou sistemas mistos (CLAAS; MAIA, 1994).

Na lagoa anaeróbia ocorre a redução de matéria orgânica na ausência de oxigênio, em processos de fermentação. Na lagoa facultativa, os efluentes são depurados por processos aeróbios e anaeróbios e a matéria orgânica é oxidada e tem seu volume consideravelmente reduzido, formando lodo biológico que se deposita. Nas lagoas aeradas, a introdução artificial de oxigênio, realizada mecanicamente, acelera a

oxidação da matéria que será depositada em separado no sistema de decantação, liberando o efluente final, que é lançado no corpo receptor.

No sistema de lodo ativado, o processo ocorre em sistema de aeração artificial. Os efluentes pré-decantados contêm baixa concentração de microrganismos e matéria orgânica abundante. A injeção de oxigênio propicia a reprodução de microrganismos que promovem a oxidação e estabilização da matéria. Em seguida ocorre a decantação do lodo em decantadores, que separam seu excesso. O efluente líquido removido dos decantadores pode, na maioria das vezes, ser lançado no corpo receptor (CLAAS; MAIA 1994).

Nos leitos percoladores o efluente é aplicado continuamente sobre superfície filtrante, percolando entre pedras, mantendo-se os organismos em equilíbrio biológico para transformar as substâncias poluentes. Nos biodigestores anaeróbios o material orgânico do efluente, decantado como lodo, é oxidado por meio de processo da fermentação.

Após o tratamento secundário, o tratamento pode ainda apresentar uma etapa terciária, constituída de sistemas como lagoas de polimento, lagoas de maturação, precipitação química, filtração, absorção em carvão ativado, resina de troca iônica, osmose reversa ou ultrafiltração e eletrodialise (CLAAS; MAIA, 1994).

## **2.7. MECANISMOS DE DETECÇÃO DE CROMO**

### **2.7.1. Técnicas de análise química**

Há diversas técnicas disponíveis para avaliar as diferentes espécies de cromo presentes em água e em efluentes. Alguns dos métodos mais comuns são aqui descritos:

#### ***Método da 1,5-difenilcarbazida – DR/2000 Hach***

Presta-se à determinação de cromo VI em águas naturais, águas de abastecimento, efluentes domésticos e efluentes industriais.

Princípio: O cromo é determinado por meio de 1,5-difenilcarbazida, utilizando-se uma fórmula em pó denominada *Chroma ver 3 chromium reagent*. Esse reagente contém um

tampão ácido combinado com 1,5-difenilcarbazida conferindo a coloração lilás-roxa quando o cromo VI está presente. Esse método é uma adaptação dos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, da American Public Health Association (APHA), 1998. Durante o desenvolvimento da coloração, algumas substâncias podem causar interferência no método. Mercúrio I e II produzem cor azul-púrpura. No entanto, na acidez empregada no método a reação com mercúrio não acontece. O vanádio também interfere da mesma maneira, produzindo cor mais acentuada, mas que desaparece rapidamente. Para amostras com turbidez elevada, adiciona-se o *Reagent acid*. Este método apresenta boa sensibilidade (limite de detecção: 0,01 mg/L) (WALSH; O'HALLORAN, 1996a,b). A reação colorimétrica com difenilcarbazida é utilizada no Canadá e Estados Unidos, sendo o método determinado pela EPA para Cr (VI) em amostras de efluentes (MATOS, 2006; WALSH; O'HALLORAN, 1996a,b).

### ***Espectrofotometria de absorção atômica***

Presta-se à determinação de cromo total em águas naturais, águas de abastecimento, efluentes domésticos e efluentes industriais. Esse método é também utilizado para análise de cromo total em amostras de sedimento (APHA, 1998).

***Princípio:*** A concentração de cromo na amostra é determinada por espectrofotometria de absorção atômica, medindo-se a quantidade de radiação de comprimento de onda característico do elemento absorvido pelos átomos vaporizados desse elemento na amostra. Essa quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento na amostra.

A amostra, pré-tratada ou não, é aspirada numa chama de temperatura adequada, que a vaporiza e atomiza. A chama é atravessada por uma radiação característica do elemento, a qual em seguida passa por um monocromador e atinge um detector que mede a quantidade de radiação absorvida pelo elemento atomizado na chama. Essa quantidade é determinada com base em uma curva de calibração. Em caso de amostras complexas, utiliza-se a técnica de adição-padrão. Como cada elemento absorve um comprimento de onda característico, igual ao comprimento de onda por ele emitido, usa-se como fonte de radiação uma lâmpada do próprio elemento.

Os limites de detecção, a sensibilidade e as faixas ótimas (lineares) de concentração para cada metal variam conforme os recursos do espectrofotômetro. Os limites de detecção podem ser melhorados empregando-se tratamentos preliminares de

concentração da amostra ou técnicas que não utilizem a chama como elemento volatilizador, como por exemplo a microtécnica do forno de grafite. A faixa ótima de concentração, na maioria dos casos, pode ser ampliada usando-se escala expandida ou reduzida, utilizando-se comprimento de onda menos sensível ou diminuindo-se o caminho percorrido pela luz da chama por rotação do queimador, no caso de soluções concentradas.

Para a determinação das várias formas de cromo, a amostra é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições específicas. A quantidade de energia radiante emitida por uma lâmpada de cátodo de cromo de comprimento de onda de 357,9 nm absorvida na chama é proporcional à concentração de cromo na amostra. O limite de detecção do instrumento é de 0,02 µg/L para cromo total e a sensibilidade é de 0,1 µg/L (APHA, 1998).

#### ***Método DPC colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida***

Presta-se à determinação de cromo total em águas naturais, águas de abastecimento, efluentes domésticos e efluentes industriais.

***Princípio:*** Esse método permite determinar somente cromo VI. Na determinação do cromo total, todo o cromo é convertido em cromo hexavalente pela oxidação com permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>). A determinação do cromo total é feita por digestão sulfonídrica e posterior oxidação com KMnO<sub>4</sub>, antes de realizar a reação com 1,5-difenilcarbazida. Esse método difere do realizado em espectrofotômetro Hach DR/2000 apenas pela oxidação do cromo III por ação do permanganato de potássio.

Segundo a APHA (1998), o erro relativo desse método é de 16,3%.

#### **2.7.2. Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* (NBR 12713/2004)**

O método consiste na exposição de indivíduos jovens do microcrustáceo *Daphnia similis* a várias concentrações do agente tóxico — no caso, Cr (III) — por 24 h ou 49 h, nas condições prescritas na NBR 12713/2004. Tal procedimento permite determinar a concentração efetiva média (CE<sub>50;48h</sub>) do agente tóxico em ensaio, na qual ocorre imobilidade de 50% dos indivíduos expostos. O método é executado em duas etapas:

- a) ensaio preliminar para estabelecer o intervalo de concentrações a ser utilizado no ensaio definitivo;
- b) ensaio definitivo para determinar  $CE_{50}$ .

Inicialmente é necessário determinar em ensaio preliminar a menor concentração de cromo III que causa imobilidade em 100% dos organismos e a concentração mais elevada na qual não se observa imobilidade nestes.

No ensaio definitivo, depois do intervalo conhecido, estabelece-se uma série de concentrações intermediárias com progressão aritmética de razão não maior que 2,0, para cada concentração e para um controle. Nesse teste, usam-se 20 organismos distribuídos em quatro réplicas em cada tubo.

## **2.8. MECANISMOS LEGAIS DE CONTROLE DO CROMO**

### **2.8.1. Legislação sobre o controle da poluição por cromo**

O estabelecimento de normas e critérios para o controle e manutenção da qualidade do meio ambiente compete ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão colegiado criado pela Lei 6 938, de 1981.

O controle da poluição de águas no Brasil é disciplinado por diversas normas legais que regem não apenas o próprio lançamento de efluentes nos corpos hídricos, como também a qualidade da água do corpo receptor. O principal instrumento de controle para as águas e emissão de efluentes é a Resolução CONAMA 357, de 17 de maio de 2005, do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2005), que estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional e os padrões de lançamento de efluentes. Tem por base o uso preponderante de recursos hídricos e os parâmetros a que deverão obedecer para atender às necessidades da comunidade.

#### ***Padrão de qualidade de cromo nas águas superficiais***

Para cada classe de água superficial, a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece os limites permissíveis de poluentes que podem estar presentes, de acordo

com o padrão a que cada classe deve atender. O valor máximo de cromo total permitido é de 0,05 mg/L para águas doces da classe 2.

### ***Padrões de emissão de cromo***

Paralelamente aos padrões de qualidade, a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece os padrões que devem ser atendidos quanto aos efluentes direta ou indiretamente lançados em corpos hídricos por quaisquer fontes de poluição. Esses padrões devem ser sempre cumpridos, independentemente da classe do corpo receptor de água em que são lançados, pelo que constituem requisitos mínimos a serem atendidos pelas fontes de poluição. No caso específico do cromo, essa resolução define como padrão o valor máximo permitido de 0,5 mg/L de cromo total no efluente final lançado no meio ambiente.

O Conselho Estadual de Controle Ambiente do Estado de Mato Grosso do Sul (CECA), através da Resolução CECA 003, de 20 de junho de 1997 (MATO GROSSO DO SUL, 1997), regulamenta e define os valores máximos de emissão de 2,0 mg/L para cromo III e de 0,5 mg/L para cromo VI no efluente final lançado no meio ambiente.

O monitoramento e controle das concentrações emitidas pela indústria também estão previstos na Resolução CONAMA 01, de 24 de janeiro de 1986, e na Resolução CONAMA 11, de 18 de março de 1986, em que se estabelece a obrigatoriedade de realização de Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e de Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para as atividades poluidoras, entre elas as de curtumes.

Entre os itens para a execução do EIA e do RIMA, constam:

- definição de medidas mitigadoras dos impactos negativos, como por exemplo a implantação de sistemas de tratamento dos efluentes;
- elaboração de programa de monitoramento e acompanhamento dos impactos.

Dessa forma, as indústrias de couro devem realizar o tratamento adequado de seus efluentes e implementar um programa de automonitoramento para o controle dos efluentes líquidos, cumprindo assim a legislação.

### **2.8.2. Controle do cromo na água para consumo humano**

O controle da água utilizada para consumo humano é disciplinado pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004a), que aprova a Norma de Qualidade de Água para Consumo Humano, dispondo sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e vigilância da água.

No caso específico do cromo, essa portaria define como padrão o valor máximo permitido de 0,05 mg de cromo total por litro de água potável, a ser controlado semestralmente.

### **2.8.3. Fiscalização**

As ações de controle, ou seja a fiscalização do cumprimento das normas relativas ao controle da poluição das águas, são feitas pelo órgão estadual de meio ambiente, mesmo que o corpo d'água atingido seja de domínio da União. Sobre essa matéria, dispõe a Lei de Crimes Ambientais.

Para indústrias potencialmente poluidoras, como os curtumes, de acordo com as Resoluções CONAMA 01/1986 e CONAMA 11/1986, “é obrigatória a implantação de um Plano de Controle Ambiental” em que se definam o acompanhamento e monitoramento do efluente industrial. Os dados analíticos relativos ao automonitoramento são, com periodicidade prevista, encaminhados pela indústria ao órgão ambiental estadual, que poderá estabelecer exigências para melhorias, quando for o caso.

As ações de vigilância da água distribuída à população são realizadas pelas Secretarias de Vigilância Sanitária nos municípios.

### **3. JUSTIFICATIVA**

Mesmo com os avanços da legislação ambiental e com os alertas da comunidade científica, várias atividades antropogênicas continuam causando a degradação do meio ambiente e colocando em risco a saúde humana.

No que se refere ao setor industrial dos curtumes, embora estejam bem definidos os mecanismos de eliminação do cromo, é necessário considerar os modelos individuais aplicáveis às diferentes instalações industriais e verificar os impactos que advêm sobre o meio ambiente, uma vez que o cromo utilizado e emitido pelos curtumes pode estar contaminando as águas e sedimentos ou causando danos aos organismos vivos. Nesse sentido, as avaliações do cromo na indústria de curtumes, de sua emissão e dos efeitos causados por sua presença são de suma importância para nortear a elaboração de planos de controle, monitoramento e melhoramento das emissões de cromo em Mato Grosso do Sul.

Detentor de um dos maiores rebanhos do mundo, o Brasil também ocupa lugar de destaque na produção de couros: é o quinto produtor de couros bovinos<sup>4</sup>, com cerca de 33 milhões de peles, perfazendo 10% a 11% da produção mundial (PACHECO, 2005). A indústria brasileira de couros abrange cerca de 800 curtumes formalmente registrados (PAULO, 2006).

Mato Grosso do Sul possui características favoráveis à instalação de curtumes, atraindo essas indústrias devido à grande oferta de matéria-prima, já que seu rebanho bovino é o maior do país, totalizando 13% do rebanho bovino nacional, com cerca de 25 milhões de cabeças de gado (PAULO, 2006). O estado é apontado, tanto pelo governo estadual como por empresários, como uma das futuras potencialidades para a expansão do setor coureiro.

---

<sup>4</sup> Os maiores produtores são em ordem crescente: Estados Unidos, Rússia, Índia e Argentina.

Com o fim de avaliar e descrever a atual situação do uso de cromo nos curtumes de Mato Grosso do Sul e os impactos causados por esse uso, justifica-se a realização do presente estudo, cujos objetivos são detalhados a seguir.

## **4. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Estudar a atual situação do uso de cromo nos curtumes de Mato Grosso do Sul e os impactos ecológicos causados por esse uso.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Investigar as espécies e os níveis de cromo emitidos pelos curtumes, bem como suas transformações e impactos.
2. Avaliar os efluentes industriais desses curtumes quanto às concentrações de cromo, levando em conta as práticas industriais de manufatura.
3. Analisar, em termos de concentrações de cromo, as modificações causadas nas águas e sedimentos dos rios em razão das emissões produzidas pelos curtumes avaliados.
4. Determinar a toxicidade aguda do cromo III utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis* como bioindicador.
5. Elaborar recomendações para o melhoramento dos procedimentos prescritos para o controle das emissões de cromo.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. IDENTIFICAÇÃO DOS CURTUMES

Há atualmente 11 curtumes instalados em Mato Grosso do Sul (Quadro 3), os quais produzem couro *wet-blue* ou *crust* (PAULO, 2006).

Para esta pesquisa, foram selecionados três curtumes sul-mato-grossenses para serem acompanhados pelo período de um ano. Os elementos para compor a amostra foram selecionados de forma não-probabilística, com base em certas características dos curtumes (RICHARDSON, 1999). A escolha dos três curtumes baseou-se em dois critérios: (a) o tipo de couro produzido pela indústria: *wet-blue* ou *crust*; (b) dentre os curtumes que produzem *wet-blue*, escolheu-se um que realiza reciclagem do banho de cromo e outro que não utiliza esse procedimento.

Para garantir o sigilo da identidade das empresas participantes, elas serão designadas como A, B e C.

#### *Descritivo do curtume A*

O curtume A produz couro do tipo *wet-blue* e não realiza reciclagem do banho de cromo. Efetua tratamento primário (físico-químico) dos efluentes líquidos e lança os efluentes tratados em um rio. Nesse curtume está em fase de construção um sistema secundário de tratamento dos efluentes líquidos em lagoas de estabilização. Os resíduos sólidos produzidos no processo são depositados em aterro industrial perigoso próprio.

As etapas básicas do processo industrial do curtume A são:

1. recebimento e conservação de peles — couro salgado e verde;
2. pré-remolho — retirada do sal com água;

3. pré-descarne;
4. remolho;
5. depilação, ou caleiro;
6. descarne;
7. divisão;
8. desescalagem;
9. purga;
10. píquel;
11. curtimento.

A Tabela 2 lista os insumos utilizados no curtimento nessa empresa.

**Tabela 2.** Insumos que caracterizam o processo de curtimento do couro do Curtume A.

Insumo	Utilização*
Água	276 L/pele
Sulfato de cromo III	5,5%
Ácido sulfúrico	0,3%
Cal hidratada	3,5%
Cloreto de sódio	6%
Sulfato de amônio	3,5%
Sulfato de sódio	1,4%

Fonte: Curtume A (2004).

\*As porcentagens são proporcionais ao peso da pele submetida a tratamento.

### ***Descritivo do curtume B***

O curtume B produz couro *wet-blue*, realiza reciclagem do banho de cromo e efetua tratamento primário (físico-químico) dos efluentes, assim como tratamento secundário com sistema de lodo ativado. Os efluentes tratados são lançados em um rio. Dispõe os resíduos sólidos em aterro industrial perigoso próprio.

As etapas básicas do processo industrial dessa empresa são:

1. recebimento e conservação de peles — couro salgado e verde;
2. pré-remolho — retirada do sal com água;
3. pré-descarne;

4. remolho;
5. depilação, ou caleiro;
6. descarne;
7. divisão;
8. desescalagem;
9. purga;
10. píquel;
11. curtimento.

A Tabela 3 lista os insumos utilizados no curtimento nesse curtume.

**Tabela 3.** Insumos que caracterizam o processo de curtimento do couro do curtume B.

Insumo	Utilização*
Água	180 L/pele
Sulfato de cromo III	5,9%
Ácido sulfúrico	0,3%
Cal hidratada	3,5%
Cloreto de sódio	1,8%
Sulfato de amônio	4%
Sulfato de sódio	0%

Fonte: Curtume B (2004).

\*As porcentagens são proporcionais ao peso da pele submetida a tratamento.

### ***Descritivo do curtume C***

O curtume C processa o couro *wet-blue* até a obtenção de *crust* (couro semi-acabado). Realiza tratamento químico dos efluentes líquidos e lança os efluentes tratados no mesmo rio que o Curtume A. Os resíduos sólidos são dispostos em aterro de resíduos industriais perigoso terceirizado. A indústria está construindo um aterro próprio.

As etapas básicas do processo industrial dessa empresa são:

1. Recepção: receber as peles *wet-blue*.
2. Classificação: de acordo com o tamanho, artigo e defeitos naturais.
3. Remolho: reumectação das peles para retirada das dobras.

4. Enxugamento: retirada do excesso de umidade.
5. Divisão: corte das peles na espessura, a fim de igualá-las.
6. Recorte: as peles são aparadas para retirada das pontas.
7. Rebaixamento: realizado em máquina que define a espessura final.
8. Embalagem/expedição.
9. Gruponamento de raspas: do processo de divisão originam-se as raspas, que, dependendo da comercialização prevista, serão recortadas e agrupadas.

Como já descrito, esse tipo de couro (*crust*) não passa pelo processo de recurtimento com cromo. O cromo contido no efluente líquido provém portanto dos processos de remolho e enxugamento do couro.

## **5.2. COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### **5.2.1. Efluentes líquidos**

Foram coletadas amostras para análise química de cromo total, cromo III e cromo VI nos efluentes brutos e tratados dos três curtumes.

As amostras de efluentes brutos foram coletadas na saída do tanque de equalização. As de efluentes tratados foram colhidas na saída do sistema de tratamento. A escolha desses pontos de coleta deveu-se às seguintes razões:

- a) A saída do *tanque de equalização* permite conhecer a concentração de cromo resultante do processo industrial, e portanto a concentração do efluente encaminhado a tratamento.
- b) A saída do *sistema de tratamento* permite conhecer a concentração de cromo que alcança o corpo receptor.

Foram coletadas 12 amostras, com frequência mensal, dos efluentes líquidos brutos e tratados. As coletas tiveram início em setembro de 2004 e se estenderam até setembro de 2005.

Foram coletadas amostras com volume de 2 L em cada ponto de amostragem, as quais foram armazenadas em dois frascos de polietileno de 1 000 ml. A amostragem

de efluentes brutos e tratados foi do tipo simples, ou instantânea, devido a limitações de ordem financeira e operacional.

### ***Cromo total***

Em um dos frascos, previamente lavado com ácido nítrico de alta pureza para evitar contaminação, foram adicionados à amostra colhida 2 ml de ácido nítrico concentrado. Essa amostra foi posteriormente digerida com ácido nítrico e analisada quanto a cromo total por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando equipamento Varian 220 FS, com chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 357,9 nm. Os resultados obtidos são as médias de três repetições por amostra. Foram realizados brancos para as amostras. Foram construídas curvas-padrão com concentrações variando de 0,0 a 30,0 mg/L. O limite de detecção do instrumento é de 0,02 µg/L para cromo total e a sensibilidade do método é de 0,1 µg/L (APHA, 1998).

### ***Cromo hexavalente***

No outro frasco, enxaguado com água pura, a amostra não foi acidificada, sendo transportada ao laboratório sob resfriamento em caixas térmicas. Determinou-se a concentração de cromo hexavalente assim que as amostras chegaram ao laboratório utilizando-se o método de difenilcarbazida com detecção por espectrofotometria de absorção na faixa visível em espectrofotômetro Hach DR/2000. Esse método tem boa sensibilidade, com limite de detecção de 0,01 mg/L. Vale ressaltar que não ocorre reação direta de Cr (III) com 1,5-difenilcarbazida, devido à inércia do cátion, não se formando nenhum outro composto que possa interferir na análise.

### **5.2.2. Água**

As amostras de águas dos corpos receptores compreenderam coletas a montante e a jusante dos lançamentos dos efluentes tratados de cada curtume. A escolha desses pontos de coleta deveu-se às seguintes razões:

- A coleta a *montante do lançamento* permite conhecer a concentração de cromo existente no rio antes do lançamento do efluente.

- A coleta a *jusante do lançamento* revela a concentração de cromo após o lançamento e mistura dos efluentes.

Para comparações com a concentração de cromo natural, foi coletada uma amostra de água nas nascentes dos rios estudados.

Foram coletadas 12 amostras nos corpos receptores, com frequência mensal. As coletas tiveram início em setembro de 2004 e se estenderam até setembro de 2005.

As amostras de águas dos corpos receptores foram coletadas em frascos plásticos de 2 L na superfície da coluna d'água, seguindo recomendações de BRANCO (1986): “A tomada de amostras na superfície pode ser realizada com um simples material de plástico. Em água corrente, o frasco deve ser colocado horizontalmente a profundidade de 30 cm, com fundo voltado para a nascente”.

A escolha do local de amostragem se deveu em parte a características externas do meio, como topografia, localização de despejo, sinuosidade do curso d'água e correnteza, além de facilidade de acesso ao local. À jusante do lançamento buscou-se coletar as amostras em pontos em que o efluente já se misturara completamente ao curso d'água. Cada amostra de água foi armazenada em dois frascos de polietileno de 1 000 ml.

### ***Cromo total***

Em um dos frascos, previamente lavado com ácido nítrico, adicionaram-se à amostra colhida 2 ml de ácido nítrico concentrado. Essa amostra foi posteriormente digerida com ácido nítrico e analisada quanto a cromo total por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando equipamento Varian 220 FS, com chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 357,9 nm. Os resultados obtidos são as médias de três repetições por amostra. Foram realizados brancos para as amostras e foram construídas curvas-padrão com concentrações variando de 0,0 a 30,0 mg/L. O limite de detecção do instrumento é de 0,02 µg/L para cromo total e a sensibilidade do método é de 0,1 µg/L (APHA, 1998).

### ***Cromo hexavalente***

As amostras de águas superficiais, coletadas em frascos enxaguados com água pura e não-acidificadas foram transportadas sob refrigeração e analisadas assim que chegaram ao laboratório. Empregou-se o método da 1,5-difenilcarbazida, com detecção por espectrofotometria de absorção na faixa visível, utilizando-se equipamento Hach DR/2000 (APHA, 1998).

#### **5.2.3. Sedimentos de superfície**

Segundo PORTELA (2002), a maneira como o sedimento é coletado, estocado, caracterizado e manipulado influi em sua integridade durante a remoção, transporte e teste. Os métodos de amostragem de sedimento variam, dependendo do estudo, mas o principal critério é a utilização de um amostrador confiável e que apresente repetitividade.

A coleta do sedimento realizada com amostrador do tipo *corer* é considerada vantajosa, por ser a que menos interfere nas propriedades da amostra e poder ser utilizada em sedimentos mais sólidos, dada sua maior facilidade de penetração no sedimento. A desvantagem desse amostrador está relacionada com sua manipulação (PORTELA, 2002). A construção do amostrador *corer* utilizado foi inspirada no equipamento elaborado para o estudo feito por PORTELA (2002). O amostrador apresenta forma de “T”, com a parte superior em ferro galvanizado e a inferior feita com tubo de PVC de 50 mm de diâmetro, apresentando internamente uma base circular que permite a retenção das amostras, quando levantada. Esse instrumento permitiu colher amostras em uma profundidade de aproximadamente 10 cm. As amostras de sedimento de superfície foram coletadas em duplicata, uma ao lado da outra, em cada ponto de coleta.

As amostras foram coletadas a jusante dos pontos de lançamento de efluente, observando-se as condições do fluxo e leito do rio e depósito de sólidos.

Também foram coletadas amostras de sedimentos na proximidade das nascentes, para permitir comparação com as concentrações naturais de cromo. Todas as coletas foram realizadas em setembro de 2005.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas sob refrigeração, para posterior processamento do material para análise da concentração de cromo total.

### ***Cromo total***

No laboratório, as amostras de sedimento foram previamente secas a 60 °C até atingirem peso constante e então resfriadas em dessecador. Uma vez secas, foram trituradas e peneiradas, usando-se peneiras de 60 µm (250 *mesh*, Tyler), como recomendado pela Organização Mundial da Saúde (NASCIMENTO, 2003). Um total de 0,5 g da fração fina foi transferido para um béquer e processou-se a técnica de extração sequencial com digestão com ácido nítrico (65%), peróxido de hidrogênio e ácido perclórico (APHA, 1998). Após filtração, o volume foi completado até 100 ml com água desmineralizada. O extrato foi analisado quanto à concentração de cromo total em espectrofotômetro de absorção atômica Varian 220 FS, com chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 357,9 nm. Os resultados obtidos são as médias de três repetições por amostra. Foram realizados brancos para as amostras. Foram construídas curvas-padrão com concentrações variando de 0,0 a 30,0 mg/L. O limite de detecção do instrumento é de 0,02 µg/L para cromo total e a sensibilidade é de 0,1 µg/L (APHA, 1998).

#### **5.2.4. Teste de toxicidade aguda a *Daphnia similis* utilizando amostras contaminadas com cromo trivalente**

Para analisar o efeito tóxico agudo do cromo em organismos vivos (*Daphnia similis*), utilizou-se uma solução de referência de cromo III certificada, com a qual se contaminou a água de diluição utilizada no teste (ABNT, 2004).

Para realização dos testes de toxicidade aguda, optou-se pela utilização de *Daphnia similis* devido à alta sensibilidade desse microcrustáceo a metais e outros elementos geradores de toxicidade. Considerou-se também, para a escolha do teste de toxicidade aguda, o fato de que o método que utiliza *Daphnia similis* para essa finalidade está normatizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, na norma NBR 12713, de 2004. Outro fator importante é que esses organismos preferencialmente sobrevivem em águas com dureza de 40 a 48 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, faixa esta mais próxima

da dureza das águas em estudo do que a faixa preferida por *Daphnia magna*, de 175 a 225 mg/L de CaCO<sub>3</sub> (ABNT, 2004).

Nesse método, indivíduos jovens (com 6 a 24 h de idade) de *Daphnia similis* são expostos às amostras contaminadas com o agente químico a ser testado — no caso, cromo III — por um período de 48 h, o que permite determinar a concentração efetiva média (CE<sub>50</sub>), que é aquela em que se alcança imobilidade de 50% dos indivíduos expostos. Essa resposta é a mais significativa para ser extrapolada a uma população (GHERARD-GOLDEINSTEIN *et al.*, 1990).

O teste de toxicidade permite avaliar a redução, ou até mesmo a supressão da capacidade de desenvolvimento desse tipo de organismo no meio hídrico em presença de cromo III. Dessa forma, o teste de toxicidade complementa a avaliação do potencial de risco ao homem e ao meio ambiente advindo do lançamento de cromo III nos efluentes das indústrias de curtimento de couro.

### **5.3. REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES**

As análises químicas nos efluentes, águas e sedimentos foram realizadas nos Laboratórios da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (LAQUA) e no Laboratório Central da Sanesul, Campo Grande, MS. O teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* foi realizado no Laboratório da Bioagri Ambiental, em Piracicaba, SP, aos quais se agradece pela cooperação neste estudo.

### **5.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS**

Os valores de concentração de cromo nos efluentes brutos e tratados foram analisados pelo teste de Kruskal–Wallis, seguido do teste de Dunn para comparações múltiplas.

Os valores a montante e a jusante dos rios foram comparados estatisticamente pelo teste de Wilcoxon. As frequências de valores acima e abaixo do valor-padrão nos locais a montante e a jusante dos rios foram comparadas estatisticamente pelo teste de McNemar. Todas as análises foram feitas segundo as recomendações de Zar (1984).

Para a avaliação da toxicidade aguda de cromo III a *Daphnia similis*, foi aplicado o teste Trimmed Spearman–Kärbe, segundo a norma ABNT 12713/2004.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para análise e discussão dos resultados obtidos neste estudo, optou-se por uma apresentação em temas gerais. Cada tema contém, de acordo com a necessidade, diferentes elementos para seu desenvolvimento. Isso se deve ao fato de que posteriormente alguns temas darão origem a artigos para publicação.

Os temas abordados foram:

- Emissão de cromo por curtumes em Mato Grosso do Sul.
- O uso e os impactos da reciclagem de cromo nas indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul
- Contaminação por cromo nas águas de rios receptores de efluentes de curtumes em Mato Grosso do Sul.
- Avaliação da concentração de cromo em sedimentos de rios receptores de efluentes de curtumes em Mato Grosso do Sul.
- Avaliação da toxicidade aguda de cromo III em relação a *Daphnia similis*.

### **6.1. EMISSÃO DE CROMO POR CURTUMES EM MATO GROSSO DO SUL**

#### **6.1.1. Introdução**

O sulfato de cromo III é o produto mais utilizado no mundo para curtimento de couro, sendo que o processo industrial de curtimento gera efluentes líquidos e sólidos contendo cromo e levanta preocupações quanto aos impactos causados ao ambiente e à saúde (UNIDO, 1995; UNEP, 2000).

Geralmente, dois terços do cromo utilizado passam a fazer parte dos efluentes líquidos resultantes dos processos de curtimento. Em meio aquoso e com pH neutro (7,0), o cromo III é encontrado em óxidos, hidróxidos e outros compostos insolúveis, que se ligam aos sólidos em suspensão e passam rapidamente da água para os sedimentos (BOSSCHE *et al.*, 1997).

O cromo III eliminado nos efluentes líquidos e sólidos de curtumes é a maior fonte de contaminação do meio ambiente, associando a atividade da indústria curtumeira com a poluição, principalmente aquática (ABDEL-SHAFY *et al.*, 1997). A remoção do cromo tem portanto sido uma prioridade nos tratamentos dos curtumes, buscando-se evitar sua emissão e disseminação no meio ambiente, de modo a se conseguir alcançar os padrões de emissão exigidos pelos órgãos ambientais.

O tratamento convencional dos efluentes líquidos de curtumes é dificultoso, devido à elevada demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_{5;20}$ ) e à grande quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos, de sulfato de sódio e de outros sais. Os produtos químicos adicionados ao processo de curtimento elevam a demanda química de oxigênio (DQO). O fato de que a presença de cromo é a característica mais marcante desses efluentes contribui para aumentar ainda mais a dificuldade de seu tratamento por métodos convencionais.

Nos últimos anos têm-se utilizado processos de digestão anaeróbios como um método eficiente para tratar efluentes com elevada concentração de matéria orgânica, como é o caso dos provenientes de curtumes. Sistemas aeróbios também são utilizados, porém normalmente necessitam de energia e complementação de nutrientes, gerando, em alguns casos, grande volume de lodo durante o tratamento (CLAAS; MAIA, 1994).

O presente estudo tem como um de seus objetivos avaliar as espécies e os níveis de cromo emitidos nos efluentes tratados de três curtumes sul-mato-grossenses e analisar essas emissões de cromo frente aos valores máximos permitidos pela legislação.

Uma vez que a qualidade do efluente tratado está intimamente ligada ao tipo de tratamento utilizado no curtume e às condições de operação, expõem-se a seguir, resumidamente, os sistemas de tratamento de efluentes líquidos que operam nos curtumes incluídos nesta pesquisa.

### 6.1.2. Sistemas de tratamento de efluentes líquidos

#### *Curtume A*

Os efluentes líquidos que resultam dos processos de curtimento de couro e chegam ao tanque de equalização são extremamente complexos, pois, além do cromo, incluem outros constituintes a serem tratados.

O tratamento primário constitui a base de todo o processo depurador dos efluentes gerados nos processos industriais. No tratamento primário, a precipitação do cromo e sua remoção constituem os principais eventos. Qualquer funcionamento deficiente ou erro operacional verificado no tratamento primário irá se refletir na qualidade do efluente produzido (CLAAS; MAIA, 1994).

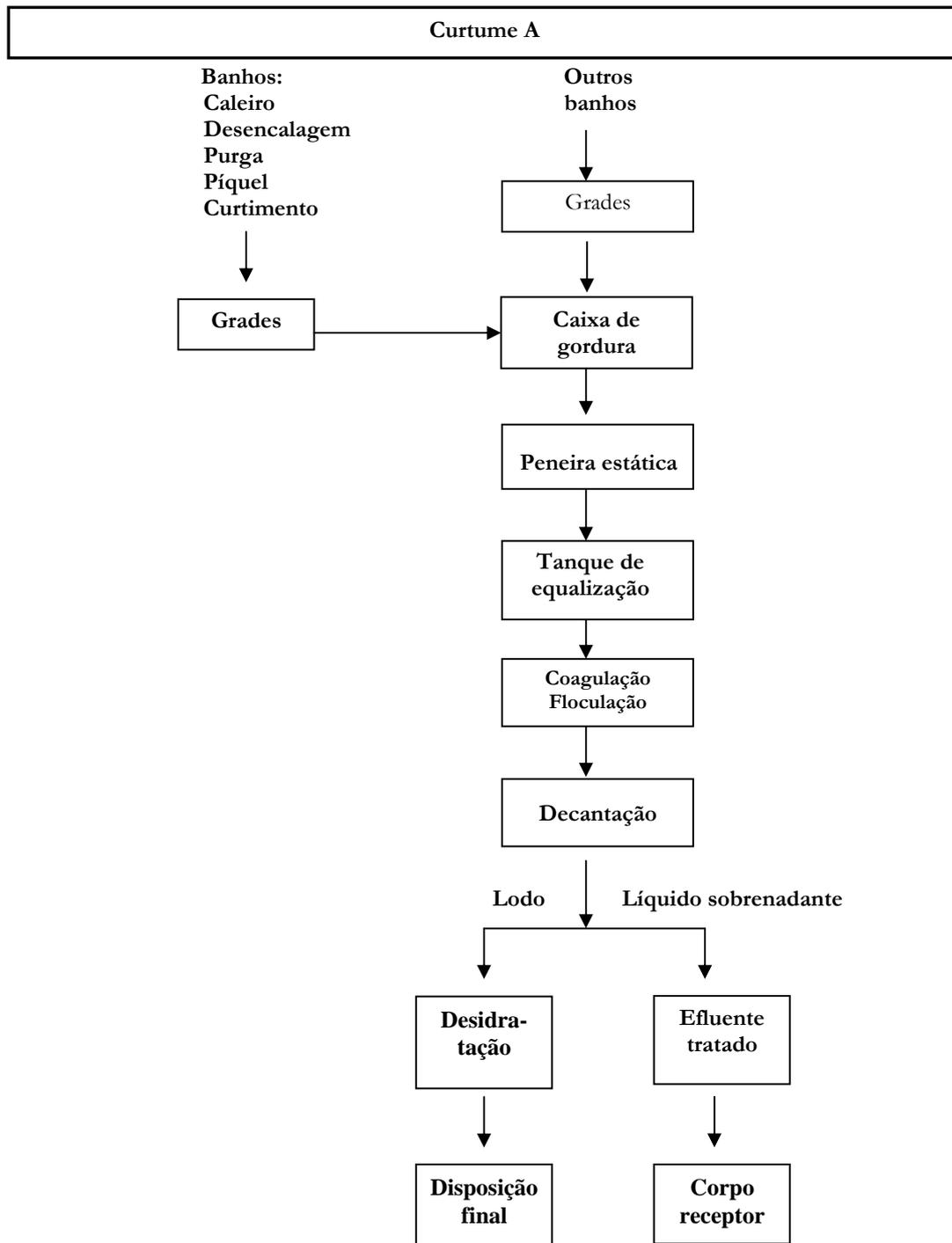
No curtume A os efluentes líquidos passam apenas por tratamento primário (físico-químico) e as unidades instaladas são as seguintes:

1. **Gradeamento:** Tem o objetivo de separar do efluente, antes do tratamento propriamente dito, os materiais grosseiros, que por sua natureza e tamanho criariam problemas diversos nas etapas posteriores.
2. **Remoção de óleos e graxas:** Consiste em separar em caixa de gordura os óleos e graxas da água. O óleo que ingressa na estação de tratamento pode acarretar inconvenientes ao longo do tratamento.
3. **Peneiramento:** Tem por objetivo a remoção de materiais que, por suas dimensões menores, não tenham sido removidos no gradeamento.
4. **Equalização, ou homogeneização:** Para o tanque de equalização convergem todos os líquidos gerados no processo produtivo. Mesmo os líquidos dos banhos recicláveis serão cedo ou tarde descartados e lançados no tanque de equalização. Nesse tanque é utilizado um dispositivo que realiza mistura mecânica ininterrupta, de modo a homogeneizar os efluentes recebidos.
5. **Ajuste de pH, coagulação e floculação.** O ajuste de pH prepara o efluente para a coagulação e a floculação. Na coagulação ocorre formação de flocos, devido à adição de sulfato de alumínio. A floculação complementa a coagulação, de modo a aumentar o tamanho e peso das partículas de flocos coloidais.

6. Decantação: É a precipitação das partículas formadas na etapa anterior. Com a redução da velocidade do líquido, as partículas depositam-se no fundo do decantador e o sobrenadante torna-se límpido. O sobrenadante líquido do decantador é lançado no corpo receptor.
7. Desidratação do lodo: A massa de sedimentos produzida no decantador é removida com frequência e encaminhada a unidades de secagem. O lodo seco resultante é por fim removido dos leitos de secagem e transportado a aterro industrial próprio.

O Fluxograma 2 ilustra o sistema de tratamento dos efluentes líquidos desse curtume.

**Fluxograma 2.** Tratamento de efluentes do curtume A, Mato Grosso do Sul.



Os termos em **negrito** indicam etapas e procedimentos em que há presença de cromo.

Fonte: Curtume A (2004).

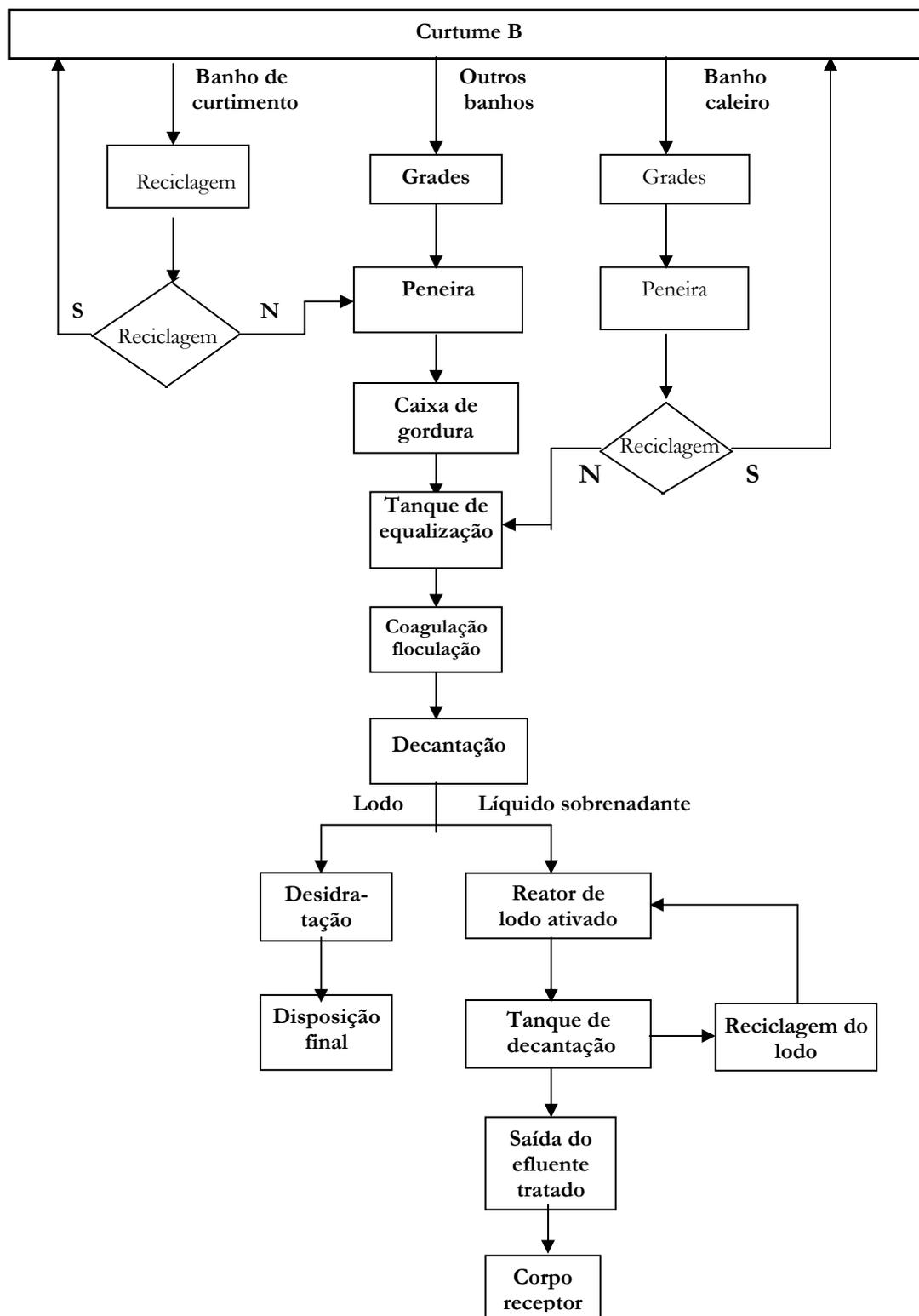
### ***Curtume B***

O curtume B realiza, além do tratamento primário, um tratamento secundário por meio de lodo ativado, efetuado em um reator e um tanque de decantação. A carga orgânica é depurada por colônias de microrganismos que vêm a constituir o denominado floco biológico, sendo esta massa denominada lodo ativado. O lodo formado no tanque de decantação é recirculado, voltando ao sistema, e o excesso é retirado e tratado em leitos de secagem, sendo então removido para aterro industrial próprio. O efluente tratado é lançado em um rio.

O tratamento secundário é considerado essencial ao sistema depurador dos efluentes líquidos gerados nos curtumes (CLAAS; MAIA, 1994). O efluente que ingressa na etapa secundária ainda não oferece condições de ser lançado diretamente em corpos receptores, e o tratamento secundário, por envolver processos biológicos, pode reduzir a toxicidade e melhorar a qualidade do efluente final, alcançando-se os índices exigidos por legislação federal, estadual ou municipal.

O Fluxograma 3 esquematiza o sistema de tratamento dos efluentes líquidos nesse curtume.

**Fluxograma 3.** Tratamento de efluentes do curtume B, Mato Grosso do Sul.



Os termos em **negrito** indicam etapas e procedimentos em que há presença de cromo.

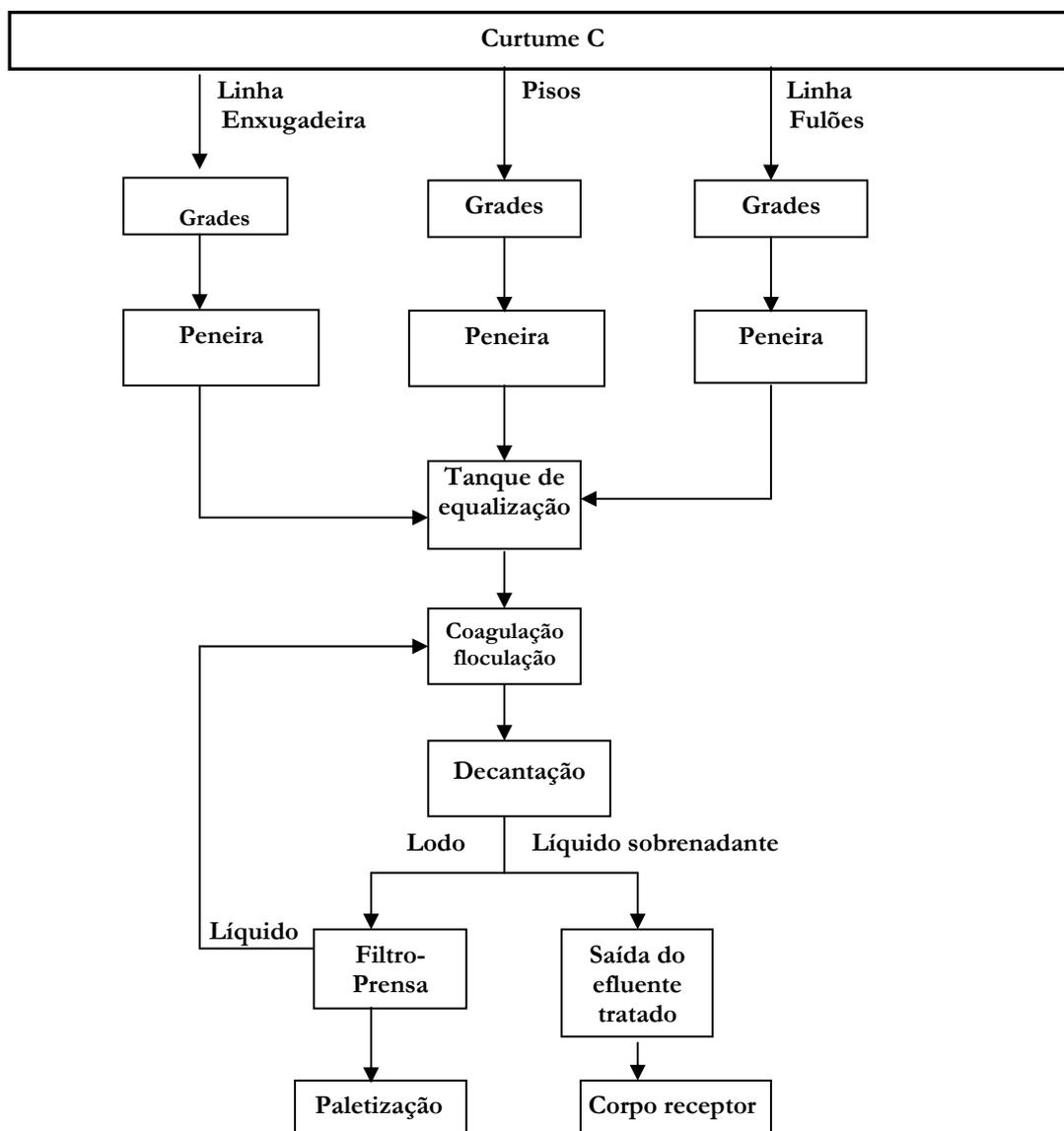
Fonte: Curtume B (2004).

### *Curtime C*

O curtume C faz tratamento primário (físico-químico) dos efluentes líquidos, consistindo nas seguintes etapas: equalização em tanques de acúmulo com peneiramento; ajuste de pH; coagulação com sulfato de alumínio e adição de polímeros; floculação e decantação. O sobrenadante líquido do decantador é lançado no corpo receptor e o lodo produzido é prensado, paletizado e encaminhado para o aterro industrial terceirizado.

O Fluxograma 4 esquematiza o sistema de tratamento dos efluentes líquidos nesse curtume.

**Fluxograma 4.** Tratamento de efluente do curtume C, MS.



Os termos em **negrito** indicam etapas e procedimentos em que há presença de cromo.

Fonte: Curtume C (2004).

### 6.1.3. Resultados e discussão

Foram avaliadas as concentrações e as formas químicas do cromo presente nos efluentes dos curtumes A, B e C (Tabelas 4, 5 e 6). Os resultados obtidos foram comparados com os de outros estudos e com os parâmetros estabelecidos na legislação pertinente.

#### 6.1.3.1. Concentração de cromo nos efluentes brutos dos curtumes A, B e C

A Tabela 4 apresenta as concentrações de cromo total, cromo III e cromo VI determinadas nas análises dos efluentes brutos dos três curtumes. O tratamento estatístico dos dados é apresentado na Tabela 5.

**Tabela 4.** Concentrações de cromo (mg/L) nos efluentes brutos de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Curtume A			Curtume B			Curtume C		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	558,4	558,4	ND	38,2	38,2	ND	29,8	29,8	ND
Novembro	226,4	226,4	ND	201,3	201,3	ND	440,3	440,3	ND
Dezembro	104,3	104,3	ND	*	*	*	174,4	174,4	ND
Janeiro	351,2	351,2	ND	279,8	279,8	ND	431,3	431,3	ND
Fevereiro	152,8	152,8	ND	56,2	56,2	ND	205,9	205,9	ND
Março	868,8	868,8	ND	222,2	222,2	ND	552,0	552,0	ND
Abril	774,8	774,8	ND	138,2	138,2	ND	475,7	475,7	ND
Maiο	528,0	528,0	ND	21,6	21,6	ND	525,9	525,9	ND
Junho	378,8	378,8	ND	59,4	59,4	ND	316,6	316,6	ND
Julho	358,4	358,4	ND	45,1	45,1	ND	495,4	495,4	ND
Agosto	2 206,0	2 206,0	ND	287,6	287,6	ND	793,6	793,6	ND
Setembro	242,1	242,1	ND	297,0	297,0	ND	484,0	484,0	ND

ND: não-detectado

\*Coletas não realizadas.

**Tabela 5.** Valores máximos, mínimos e medianos das concentrações de cromo III nos efluentes brutos de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Amostras	Quantidade de amostras	Níveis encontrados	Cr (III) (mg/L)
Curtume A	12	Máx.	2 206,0
		Mín.	104,3
		Mediano	368,6
Curtume B	11	Máx.	297,0
		Mín.	21,6
		Mediano	138,2
Curtume C	12	Máx.	793,7
		Mín.	29,8
		Mediano	458,0

### 6.1.3.2. Concentração de cromo nos efluentes tratados dos curtumes A, B e C

A Tabela 6 apresenta as concentrações de cromo total, cromo III e cromo VI determinadas nas análises dos efluentes tratados dos três curtumes. A Tabela 7 apresenta os dados estatísticos e os percentuais médios de remoção do cromo encontrados após os tratamentos.

**Tabela 6.** Concentrações de cromo (mg/L) nos efluentes tratados de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Curtume A			Curtume B			Curtume C		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	24,8	24,8	ND	7,6	7,6	ND	0,4	0,4	ND
Novembro	23,9	23,9	ND	3,9	3,9	ND	1,0	1,0	ND
Dezembro	11,2	11,2	ND	*	*	*	0,3	0,3	ND
Janeiro	13,0	13,0	ND	4,0	4,0	ND	1,5	1,5	ND
Fevereiro	9,2	9,2	ND	0,6	0,6	ND	1,2	1,2	ND
Março	3,5	3,5	ND	1,3	1,3	ND	0,6	0,6	ND
Abril	28,1	28,1	ND	0,7	0,7	ND	0,9	0,9	ND
Maio	7,8	7,8	ND	2,2	2,2	ND	1,3	1,3	ND
Junho	17,0	17,0	ND	4,3	4,3	ND	2,0	2,0	ND
Julho	23,3	23,3	ND	6,3	6,3	ND	0,3	0,3	ND
Agosto	5,6	5,6	ND	1,4	1,4	ND	2,2	2,2	ND
Setembro	9,7	9,7	ND	4,4	4,4	ND	0,6	0,6	ND

ND: não-detectado

\*Coletas não realizadas.

**Tabela 7.** Valores máximos, mínimos e medianos das concentrações de cromo III nos efluentes tratados de três curtumes e percentuais médios de eficiência de remoção de cromo nos processos de tratamento. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Amostras	Quantidade de amostras	Níveis encontrados	Cr (III) (mg/L)
Curtume A	12	Máx.	28,1
		Mín.	3,5
		Mediano	12,1
		Média de eficiência de remoção de cromo	95,3%
Curtume B	11	Máx.	7,6
		Mín.	0,6
		Mediano	3,7
		Média de eficiência de remoção de cromo	94,7%
Curtume C	12	Máx.	2,2
		Mín.	0,3
		Mediano	1,0
		Média de eficiência de remoção de cromo	99,6%

### 6.1.3.3. Avaliação da remoção e emissão de cromo nos curtumes A, B e C

#### *Espécies de cromo*

Como se observa nas Tabelas 4 e 6, não foram encontradas quantidades detectáveis de cromo VI nos efluentes, tanto brutos quanto tratados, dos curtumes pesquisados, sendo detectado apenas cromo III.

A presença dos vários ligantes orgânicos e inorgânicos e o valor de pH do efluente determinam a forma de cromo que estará presente e influenciam sua solubilidade, adsorção e reação redox. Em curtumes é mais esperada a presença de cromo III, embora reações de oxirredução possam ocorrer nos sedimentos, levando à formação de cromo VI. A associação entre pH ácido ou neutro, encontrado nesse tipo de efluente, e as altas concentrações de substâncias orgânicas tornam o ambiente muito favorável à estabilização do cromo no estado de oxidação III. Além disso, devido à formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ação de microrganismos, os efluentes constituem um

ambiente redutor propício à presença de cromo trivalente (KOTAS; STASICKA, 2000). O efeito da diluição também tem que ser levado em conta.

### **Remoção do cromo**

A literatura apresenta variação nos resultados de remoção de cromo nos sistemas de tratamento. Entre os trabalhos publicados, destacamos o estudo de ANDREOLI *et al.* (2001, resumido no Quadro 6), o de CLAAS E MAIA (1994) e o de ABDEL-SHAFY *et al.* (1997).

**Quadro 6.** Remoção de cromo de efluentes tratados provenientes de curtumes.

<b>Processo de tratamento</b>	<b>Remoção (%)</b>
Primário	16
Filtro biológico	52
Lodo ativado	82
Lagoa aerada	71
Lagoa facultativa	79

Fonte: Andreoli *et al.* (2001).

Para CLAAS e MAIA (1994), é possível diminuir em até 100% as concentrações de cromo após o tratamento primário, desde que se utilizem tecnologias de reciclagem no caleiro e curtimento e se proceda a um controle operacional das etapas de tratamento.

No estudo de ABDEL-SHAFY *et al.* (1997), em que se examinou a eficiência da remoção de cromo e outros metais em processo que utilizava uma combinação de reatores anaeróbios-aeróbios para tratamento dos efluentes de três curtumes, verificaram-se taxas de eliminação de cromo de 98,7% a 99,8%. Em um dos curtumes incluídos nesse trabalho, a média de emissão de cromo foi de 0,221 mg/L em amostra filtrada, correspondendo a uma redução de 99,8%.

Dados referentes ao Brasil são quase inexistentes. Numa análise do processo de tratamento utilizado na Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP (sistema de lodo ativado), na qual havia concentrações médias de cromo de  $111 \pm 36,5$  mg/L no efluente bruto e de  $27 \pm 11$  mg/L no efluente final, verificou-se uma remoção média de  $34 \pm 14,88\%$  no tratamento primário e de  $75 \pm 8,68\%$  no lodo ativado. A redução média

global de cromo reconhecida pela EPA para sistemas de lodo ativado é de 75% (ANDREOLI *et al.*, 2001).

A Tabela 7 mostra que as remoções médias de cromo no presente estudo foram de 95,3%, 94,7% e 99,6%, respectivamente, nos curtumes A, B e C. Comparando-se os resultados médios de remoção de cromo no curtume A, de 95,3%, com os dados do estudo de ANDREOLI *et al.* (2001), de 16%, consta-se a grande diferença de desempenho na remoção de cromo no tratamento primário no curtume A.

O índice de remoção alcançado pelo tratamento primário e de lodo ativado do curtume B, de 94,7%, foi inferior ao apontado pelos dados somados do tratamento primário e de lodo ativado relatados por ANDREOLI *et al.* (2001) (98%). Tais valores médios de remoção de cromo são, porém, inferiores aos obtidos nos estudos de ABDEL-SHAFY *et al.* (1997), de 98,7% a 99,8%, e de CLAAS e MAIA (1994), de 100%.

Finalmente, analisando-se o desempenho da remoção de cromo no tratamento primário no curtume C (99,6%), constata-se que esse estabelecimento obteve o melhor desempenho entre os três curtumes na remoção de cromo, aproximando-se do preconizado no estudo de CLAAS e MAIA (1994), de 100%.

### ***Emissão de cromo III***

As concentrações de cromo dos efluentes oriundos das estações de tratamento dos três curtumes precisam ser comparadas com os parâmetros definidos na legislação federal, estadual e municipal, para que se verifique se as emissões estão atendendo às normas.

No Brasil, a competência legislativa para questões ambientais é repartida pela Constituição Federal, que busca descentralizar os mecanismos de proteção ambiental. Isso gera, porém, superposição legislativa, com estabelecimento de padrões de proteção ambiental muitas vezes divergentes. O Decreto Federal 99 274, de 1990, em seu capítulo III, artigo 14, parágrafo único, determina que “as normas e padrões dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios poderão fixar parâmetros de emissão, ejeção e emanação de agentes poluidores, observada a legislação federal” (BRASIL, 1990).

Com base nesse decreto, os estados e municípios, através de seus órgãos de controle ambiental, podem acrescentar parâmetros ou tornar mais restritos os já estabelecidos na legislação federal. Portanto, para lançamento de efluentes em corpos d'água, devem inicialmente ser observados os padrões fixados pelos órgãos municipais. Na ausência destes, ou caso sejam menos restritivos que os estaduais, devem ser seguidos estes últimos. O mesmo princípio se aplica à legislação estadual em relação à federal.

Quanto à emissão de cromo em efluentes de curtumes, a legislação federal segue a Resolução 357/2005 do CONAMA. O artigo 21 desta Resolução estabelece os padrões de qualidade de emissão direta ou indireta de efluentes em corpos d'água.

A legislação sul-mato-grossense, no capítulo VI da Deliberação CECA-MS 003, de 20 de junho de 1997, estabelece os padrões estaduais de emissão de efluentes em corpos d'água.

Os limites fixados, pela maioria dos órgãos reguladores no mundo para a emissão de cromo III em águas superficiais variam de 0,5 mg/L a 15 mg/L (BOSSCHE *et al.*, 1997).

O Quadro 7 lista o padrão nacional de emissão de cromo, o padrão sul-mato-grossense e, para fins de comparação, os de três outros países. Note-se que o padrão de Mato Grosso do Sul é menos restritivo que o da federação. Para casos como esse, ANTUNES (2004) esclarece que “no momento que existe legislação federal sobre normas gerais, a legislação estadual, naquilo que contraria a norma federal, perde eficácia”. Por essa razão, o valor adotado no presente estudo para a emissão máxima de cromo é o definido na Resolução 357 do CONAMA: 0,5 mg de cromo total por litro.

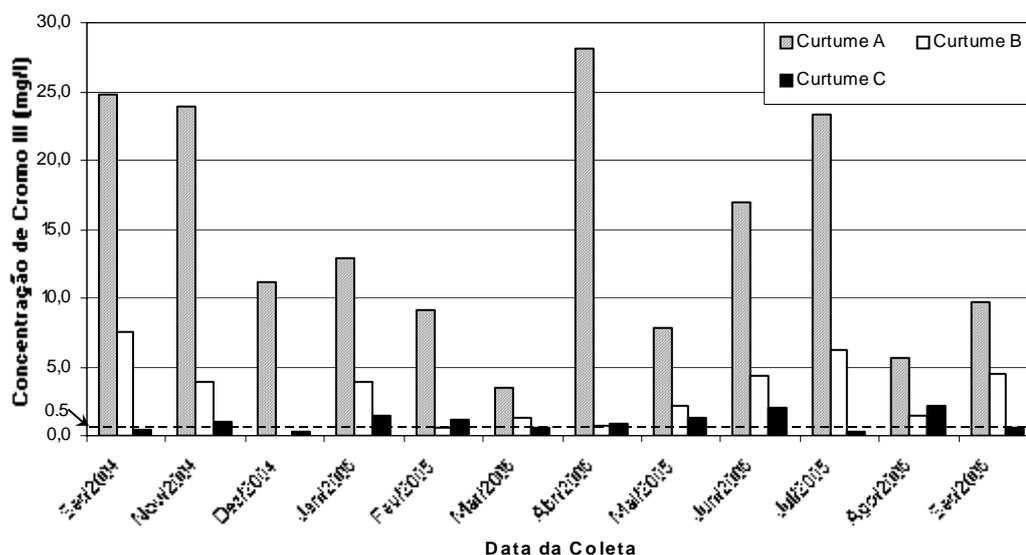
**Quadro 7.** Padrões de lançamento de cromo em corpos d'água.

Resolução CONAMA 357/2005 (federal)	Cr total: 0,5 mg/L
Deliberação CECA-MS 003/1997 (sul-mato-grossense)	Cr (III): 2,0 mg/L Cr (VI): 0,5 mg/L
Holanda	Cr total: 0,05 mg/L
Alemanha	Cr total: 1,0 mg/L
Austrália (Sydney)	Cr total: 0,3 mg/L

Os dados referentes à Holanda, Alemanha e Austrália são apresentados conforme Claas e Maia (1994).

Em termos da legislação federal, os níveis de cromo encontrados nos efluentes finais dos curtumes pesquisados não são, em sua maioria, aceitáveis (Gráfico 1).

**Gráfico 1.** Concentrações de cromo III em relação ao valor-padrão (0,5 mg/L) nos efluentes tratados de três curtumes de Mato Grosso do Sul durante 12 meses de acompanhamento (2004-2005).



Em geral os valores de cromo total emitido pelo curtume A superaram os limites permitidos pela Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), em todas as amostras coletadas. Durante o período de estudo, a concentração máxima de cromo III emitido ocorreu em abril de 2005: 28,1 mg/L, ou 56,2 vezes o nível máximo permitido. A concentração mínima de cromo III emitido ocorreu em março de 2005: 3,5 mg/L, ou seja, 7,0 vezes o nível máximo permitido. O nível de cromo encontrado nos efluentes do curtume A foi considerado alto, em termos da legislação vigente.

Contribuíram para esses resultados fatores relacionados com a dificuldade de operar o tratamento diante da variação nas concentrações de cromo III que partem do tanque de equalização, que chegaram a atingir até 2 206,0 mg/L em agosto de 2005, e a ausência de sistema secundário de tratamento, que está em construção.

A emissão de cromo III pelo curtume B variou de 7,6 mg/L, em setembro de 2004, a 0,6 mg/L, em fevereiro de 2005, correspondendo a 15,2 e 1,2 vezes, respectivamente, os valores máximos permitidos na legislação. Essas emissões, embora menores que as do curtume A, são ainda superiores às determinadas pela legislação.

Durante o período de pesquisa, nenhuma das amostras coletadas nos curtumes A e B atendeu à legislação federal, que estabelece para emissão de cromo total uma concentração máxima de 0,5 mg/L.

Quanto aos dados obtidos dos efluentes finais do curtume C, observa-se que as emissões de cromo III variaram de 2,2 mg/L em agosto de 2005 a 0,3 mg/L em dezembro de 2004. O valor máximo foi 4,4 vezes o permitido pela legislação. Nessa indústria, os níveis de cromo III se mantiveram abaixo do limite da legislação em setembro de 2004, dezembro de 2004 e julho de 2005, ou seja, 25% das amostras coletadas nos efluentes tratados atenderam à legislação federal, de 0,5 mg/L para cromo total. Observa-se, porém, que nesse curtume há menor variação na concentração de cromo nos efluentes lançados no corpo receptor, nos quais o coeficiente de variação foi menor.

Aplicando-se o teste de Kruskal–Wallis aos valores colhidos nos três curtumes, constatou-se haver entre eles uma diferença significativa ( $p < 0,05$ ) nas emissões de cromo III em efluentes tratados. Nas comparações múltiplas entre os curtumes, utilizando-se o teste de Dunn, verificou-se uma diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as emissões de cromo III pelos curtumes A e B e entre os curtumes A e C. Não houve, porém, diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as emissões de cromo III pelos curtumes B e C. As concentrações nas emissões do curtume A foram superiores às dos dois outros.

Esses resultados demonstram que, embora o Brasil disponha de legislação ambiental que estabelece parâmetros de proteção ao meio ambiente, que estão voltados a minimizar os riscos à saúde humana e, na maioria dos casos, estão de acordo com padrões internacionais, ela não vem sendo obedecida integralmente, já que as concentrações de cromo emitidas pelos curtumes pesquisados neste estudo são, em sua maioria, impróprias para lançamento em rios.

Do ponto de vista ecológico, os resultados encontrados para os efluentes finais dos curtumes não são, na maioria, aceitáveis, impondo riscos ao meio ambiente.

De fato, a contaminação por cromo III pode gerar efeitos adversos à vida aquática dos rios em que as concentrações lançadas superem a estabelecida pela legislação. A diminuição do número das comunidades pode até reduzir a biodiversidade aquática. Outro aspecto negativo é a bioacumulação de cromo III em espécies superiores, tais como peixes.

Uma medida importante seria a implantação de tratamento secundário dos efluentes no curtume A e melhorias operacionais no curtume B, pois demonstradamente o tratamento atual ainda resulta em efluentes contaminados. Isso denota que os órgãos

encarregados da fiscalização e controle são ineficientes e que seus quadros possivelmente necessitam de melhor preparo e incentivo.

Somente a combinação de tratamento eficiente e tecnologias mais limpas é que capacitará os curtumes a cumprir os regulamentos legais.

### ***Fatores externos que intervêm na emissão de cromo***

A quantidade de couro produzido interfere na quantidade de efluente resultante, influenciando, conseqüentemente, nos níveis do cromo emitido no meio ambiente. Por outro lado, essa produção está diretamente relacionada à oferta de couro *in natura* (peles) aos curtumes, a qual tem apresentado alterações de mercado em Mato Grosso do Sul. Durante o período de pesquisa, especialmente em dezembro de 2004, a produção de couro esteve paralisada no curtume B por falta de matéria-prima no mercado interno. Possivelmente estava ocorrendo compra de peles por curtumes de outros estados. Além disso, o sistema de tratamento de efluentes do curtume B esteve em manutenção em setembro, deixando o processo praticamente paralisado.

A variabilidade dos dados de efluentes brutos da indústria A, com níveis de cromo atingindo uma concentração de 2 206,0 mg/L, deveu-se em grande parte à operação e ao volume de efluentes brutos no tanque de equalização, o que propicia a formação de depósitos. Quando o volume do tanque de acúmulo está baixo, há um arraste de lodo para o tratamento físico-químico, aumentando a concentração de cromo no efluente bruto.

Um problema enfrentado pela indústria C foi a aquisição de couro *wet-blue* de baixa qualidade. Em decorrência, ocorreu uma anormalidade no sistema de tratamento. No couro adquirido havia contaminantes múltiplos, tanto compostos químicos quanto microrganismos, o que obrigou a indústria a interromper a produção até que a matéria-prima fosse substituída.

Países desenvolvidos têm apresentado a tendência de não aceitar tecnologias problemáticas, que estão, porém, sendo transferidas para aqueles em desenvolvimento. A Itália, a França e a Alemanha têm introduzido regulamentações e recomendações que estão promovendo a transferência da produção que faz uso de cromo, como é o caso do curtimento do *wet-blue*, para países em desenvolvimento, enquanto a parte mais lucrativa das operações continua a ser realizada na Europa. Essa divisão de tarefas não

é, porém, acompanhada nos países de origem de programas para que os países em desenvolvimento preparem técnicos, organizem quadros e elaborem e implementem mecanismos eficientes de controle (UNEP, 2000).

#### **6.1.4. Conclusões**

Foram estudadas as formas químicas de cromo emitidas em três curtumes, sendo encontrada apenas a presença da forma trivalente.

Os resultados obtidos com os efluentes tratados foram comparados com os níveis estipulados pela legislação, revelando que nenhuma das amostras coletadas nos curtumes A e B atendeu à legislação federal. Apenas o curtume C, durante três meses, conseguiu cumprir os valores exigidos. Esse curtume foi o que exibiu melhor desempenho na remoção de cromo no tratamento.

## **6.2. O USO E OS IMPACTOS DA RECICLAGEM DE CROMO NAS INDÚSTRIAS DE CURTUME EM MATO GROSSO DO SUL**

### **6.2.1. Introdução**

De maneira geral, o processo de curtimento de peles gera resíduos sólidos e líquidos em elevadas quantidades. Os resíduos líquidos são de composição extremamente complexa e seu tratamento é portanto difícil. Os que derivam das etapas de lavagem, remolho e caleiro perfazem 31% do total dos efluentes, e os efluentes do banho de cromo somam outros 11%. O restante provém das demais etapas do processo. As características convencionais dos poluentes das diversas etapas são:

- a) demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>): 1 600 mg/L;
- b) demanda química de oxigênio (DQO): 4 600 mg/L;
- c) sulfitos: 64 mg/L;
- d) cromo total: 76 mg/L (BAJZA; VRCEK, 2001).

A remoção completa de cromo III ou sua redução até os níveis permitidos pela legislação ambiental exigem necessariamente investimentos em equipamentos, controle operacional e manutenção, o que torna dispendioso o tratamento dos efluentes líquidos.

Mesmo assim, o tratamento dos efluentes vem sendo melhorado com a escolha de métodos mais eficazes de remoção.

Constata-se que uma parcela significativa dos efluentes líquidos pode ser reduzida ao se recorrer a um melhor controle do processo. A carga poluidora dessa atividade pode ser minimizada com a redução dos insumos, com o combate às perdas nos processos e com a reutilização dos efluentes (TRINDADE *et al.*, 2003).

No procedimento tradicionalmente usado, o sulfato de cromo III faz aumentar a concentração desse elemento no resíduo líquido antes que esta atinja o tanque de equalização. Em alguns curtumes, porém, o pré-tratamento do banho de cromo por meio de reciclagem é realizado separadamente e antes do lançamento no tanque de equalização. Mesmo que a equalização sirva para melhorar a homogeneização dos resíduos, o fluxo nunca é completamente balanceado, ocasionando grande variabilidade de composição.

Em projetos industriais de curtumes que incluem o processo de reciclagem do cromo, as concentrações desse elemento nos resíduos líquidos podem variar significativamente. A reciclagem de cromo presente nos banhos de curtimento reduz a concentração do elemento nos efluentes, de modo a não ultrapassar os níveis permitidos pelos padrões de emissão (BEAL, 1995).

Essa possibilidade levou algumas indústrias a introduzir tecnologias mais eficientes, visando minimizar impactos ambientais indesejáveis decorrentes do uso de cromo. Vem por isso crescendo a utilização da reciclagem de cromo na indústria.

O presente estudo tem como objetivo avaliar o uso e os impactos da reciclagem do cromo em curtumes de Mato Grosso do Sul. Para tanto, foram selecionados dois curtumes, aqui designados por A e B, para serem acompanhados durante 12 meses. A escolha se baseou em dois critérios. O primeiro foi o de que o produto da indústria fosse do tipo *wet-blue*; o segundo foi o de que apenas um dos dois curtumes fizesse uso da reciclagem do banho de cromo. Esse procedimento é realizado pelo curtume B.

## 6.2.2. Resultados e discussão

### 6.2.2.1. Quantidade de insumos utilizados nos processos industriais dos curtumes A e B

Na Tabela 8 estão resumidos os valores dos diferentes insumos utilizados no processo de curtimento de couro nos curtumes A e B.

**Tabela 8.** Insumos utilizados no curtimento de peles em dois curtumes. Mato Grosso do Sul, 2004.

Insumo	Curtume A*	Curtume B*
Água	276 L/pele	180 L/pele
Sulfato de cromo III	5,5%	5,9%
Ácido sulfúrico	0,3%	0,3%
Cal hidratada	3,5%	3,5%
Cloreto de sódio	6%	1,8%
Sulfato de amônia	3,5%	4%
Sulfato de sódio	1,4%	0%

Fonte: Curtumes A e B (2004).

\*As porcentagens são proporcionais ao peso da pele submetida a tratamento.

Comparando-se a quantidade dos insumos utilizados nessas duas indústrias, verifica-se haver maior gasto das matérias-primas água e cloreto de sódio no curtume A. Assim, em termos de consumo, a ausência de um sistema de reciclagem de cromo implica um aumento de gastos com matérias-primas.

### 6.2.2.2. Concentração de cromo nos efluentes dos curtumes A e B

As Tabelas 9 e 10 mostram os resultados das análises de cromo total, cromo III e cromo VI nos efluentes líquidos brutos e tratados dos curtumes A e B, respectivamente.

**Tabela 9.** Concentração de cromo (mg/L) nos efluentes brutos e tratados do curtume A. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Efluente bruto			Efluente tratado		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	558,4	558,4	ND	24,8	24,8	ND
Novembro	226,4	226,4	ND	23,9	23,9	ND
Dezembro	104,3	104,3	ND	11,2	11,2	ND
Janeiro	351,2	351,2	ND	13,0	13,0	ND
Fevereiro	152,8	152,8	ND	9,2	9,2	ND
Março	868,8	868,8	ND	3,5	3,5	ND
Abril	774,8	774,8	ND	28,1	28,1	ND
Maiο	528,0	528,0	ND	7,8	7,8	ND
Junho	378,8	378,8	ND	17,0	17,0	ND
Julho	358,4	358,4	ND	23,3	23,3	ND
Agosto	2 206,0	2 206,0	ND	5,6	5,6	ND
Setembro	242,1	242,1	ND	9,7	9,7	ND

ND: não-detectado

**Tabela 10.** Concentração de cromo (mg/L) nos efluentes brutos e tratados do curtume B. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Efluente bruto			Efluente tratado		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	38,2	38,2	ND	7,6	7,6	ND
Novembro	201,3	201,3	ND	3,9	3,9	ND
Dezembro	*	*	*	*	*	*
Janeiro	279,9	279,9	ND	4,0	4,0	ND
Fevereiro	56,2	56,2	ND	0,6	0,6	ND
Março	222,2	222,2	ND	1,3	1,3	ND
Abril	138,2	138,2	ND	0,8	0,8	ND
Maiο	21,6	21,6	ND	2,2	2,2	ND
Junho	59,4	59,4	ND	4,3	4,3	ND
Julho	45,1	45,1	ND	6,3	6,3	ND
Agosto	287,6	287,6	ND	1,4	1,4	ND
Setembro	297,0	297,0	ND	4,4	4,4	ND

ND: não-detectado

\*Paralisação das atividades do curtume.

**Tabela 11.** Estatísticas descritivas para as concentrações de cromo III (mg/L) nos efluentes brutos dos curtumes A e B e resultados do teste de Kruskal–Wallis.

<b>Estatística</b>	<b>Curtume A</b>	<b>Curtume B</b>
Mínimo	104,3	21,6
Máximo	2 206,0	297,0
Mediana	368,6	138,2
Média aritmética	562,5	149,7
Soma dos postos	193,0	83,0
$p$ (Kruskal–Wallis)*	0,0026	

\*Valores significativamente diferentes segundo o teste de Kruskal–Wallis ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 12.** Estatísticas descritivas para as concentrações de cromo III (mg/L) nos efluentes tratados dos curtumes A e B e resultados do teste de Kruskal–Wallis.

<b>Estatística</b>	<b>Curtume A</b>	<b>Curtume B</b>
Mínimo	3,5	0,6
Máximo	28,1	7,6
Mediana	12,1	3,9
Média aritmética	14,7	3,3
Soma dos postos	202,0	74,0
$p$ (Kruskal–Wallis)*	0,0004	

\*Valores significativamente diferentes segundo o teste de Kruskal–Wallis ( $p < 0,05$ ).

Como se observa nas Tabelas 9 e 10, não foram encontradas quantidades detectáveis de cromo VI nos efluentes brutos e tratados dos dois curtumes.

Verifica-se na Tabelas 9 e 11 que as concentrações de cromo III encontradas nos efluentes brutos na indústria A (que não utiliza o processo de reciclagem do curtimento) variam de 2 206,0 mg/L a 104,3 mg/L, com mediana de 368,6 mg/L. Esses valores são mais elevados do que o intervalo de concentrações de cromo III encontrado nos efluentes brutos da indústria B (que utiliza o processo de reciclagem do curtimento), que variam de 297,0 mg/L a 21,6 mg/L, com mediana de 149,7 mg/L (Tabelas 10 e 12).

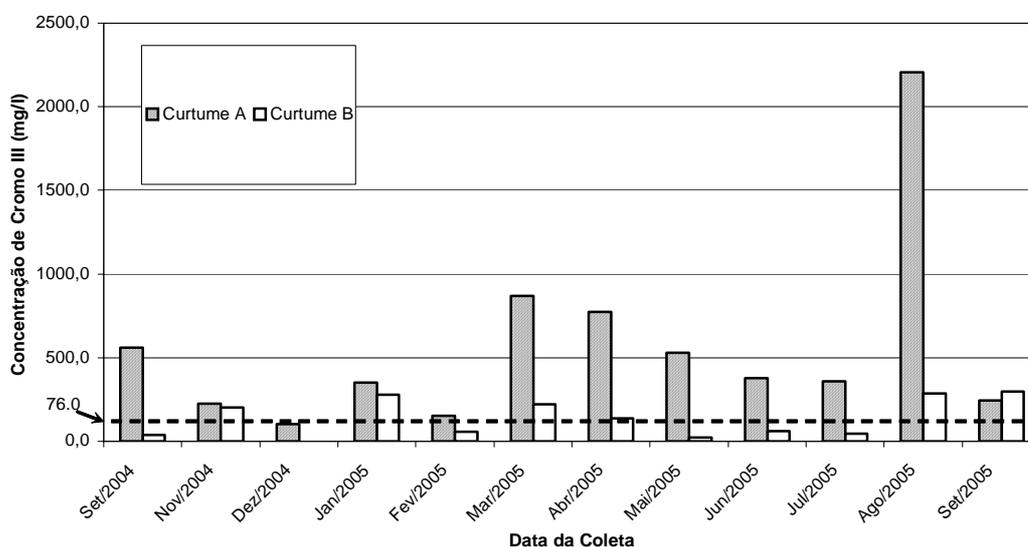
Aplicando-se o teste de Kruskal–Wallis, verificou-se haver diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os curtumes A e B nos níveis de cromo III nos efluentes brutos.

Apesar do sistema de reciclagem de cromo utilizado na indústria B, 54,5% dos resultados encontrados nos efluentes brutos se mostraram superiores às médias convencionais de 76 mg de cromo por litro (BAJZA; VRCEK, 2001) propostas para efluentes finais que misturam banhos de caleiro, curtimento e enxugamento (Gráfico 2).

A indústria B emitiu cromo III em concentrações de 7,6 a 0,6 mg/L, com mediana de 3,9 mg/L. Embora sejam menores que as concentrações emitidas pela indústria A, de 28,1 a 3,5 mg/L, com mediana de 12,9 mg/L, os valores ainda são, em sua maioria, superiores ao limite máximo de 0,5 mg/L para emissão de cromo total estabelecido pela Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005).

Aplicando-se o teste de Kruskal–Wallis, verificou-se haver uma significativa diferença nos níveis de cromo III nos efluentes brutos e tratados nos curtumes A e B.

**Gráfico 2.** Concentrações de cromo III em relação ao valor de referência (76,0 mg/L) nos efluentes brutos de dois curtumes de Mato Grosso do Sul durante 12 meses de acompanhamento (2004-2005).



### 6.2.2.3. Flutuação dos dados de efluentes

As grandes oscilações dos dados referentes ao efluente bruto no tanque de equalização da indústria A revelam a dificuldade de operação e controle do sistema de tratamento. Essas variações estão ligadas, sobretudo, à diluição com águas isentas de cromo provenientes de outros banhos. O grande volume dessas águas no tanque de equalização produz uma diluição na solução que contém sais de cromo. O coeficiente de variação nos dados do efluente bruto do curtume B foi menor, sendo que as flutuações, nesse caso, se devem à manutenção e à quantidade de produção, que sofrem grandes oscilações.

A Tabela 13 mostra as concentrações de cromo esperadas em função de diferentes taxas de mistura dos banhos de caleiro e curtimento em um experimento.

**Tabela 13.** Concentrações de cromo (mg/L) em função das taxas de mistura. Simulação do processo.

<b>Taxa de mistura de caleiro e curtimento</b>	<b>Concentração de cromo</b>
1:9	308
3:7	188
5:5	66
7:3	<1
9:1	<1

Fonte: Bajza e Vrcek (2001).

Os dados de emissão de cromo III pelo curtume A revelam concentrações que variaram de 3,5 a 28,1 mg/L, acima portanto do permitido pela Resolução 357/2005 do CONAMA.

As concentrações do cromo lançado no corpo receptor pela indústria B foram menores (de 7,6 mg/L a 0,6 mg/L), porém ainda superiores às permitidas. Mesmo com tais concentrações no efluente tratado, o sistema apresentou maior eficiência.

Desse modo, confirmou-se que as variações na produção dos dois curtumes e suas emissões de cromo no meio ambiente não apresentam caráter estável, estando sujeitas a bruscas alterações.

### **6.2.3. Conclusões**

A reciclagem de cromo é um fator de diminuição do consumo de matérias-primas e, por isso, uma operação economicamente viável.

Com base nos resultados, constata-se que a reciclagem de cromo no curtume B reduziu a concentração desse elemento nos efluentes brutos, minimizando o esforço para sua redução no tratamento.

Os resultados obtidos revelam que a reciclagem do banho de cromo é uma alternativa tecnológica menos poluente, com vantagens para a indústria e o meio ambiente.

### **6.3. CONTAMINAÇÃO POR CROMO NAS ÁGUAS DE RIOS RECEPTORES DE EFLUENTES DE CURTUMES EM MATO GROSSO DO SUL**

#### **6.3.1. Introdução**

A disponibilidade de água tem se mostrado como a principal condição para a fixação do homem nas regiões e para a formação das comunidades. Mesmo assim, o próprio homem tem se mostrado ineficiente, quando não mesmo negligente, no uso da água, sendo, com suas atividades, o responsável por grande parte da poluição desse recurso.

Segundo definição da lei federal que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 1981), poluição é a “degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- afetem desfavoravelmente a biota;
- afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e
- lancem matérias ou energias em desacordo com padrões ambientais estabelecidos”.

O desenvolvimento industrial é apontado como um dos principais responsáveis pela contaminação dos recursos hídricos, seja pela ausência de tratamento dos efluentes antes de lançá-los nos corpos d’água ou por negligência nesse processo. Isso ocorre porque o procedimento mais comumente empregado para a destinação de resíduos líquidos (domésticos e industriais) consiste na utilização dos corpos receptores (rios e córregos), como locais de disposição, depuração, dispersão e transporte desses dejetos. É preciso respeitar os limites da capacidade de autodepuração dos corpos d’água, de modo a evitar desequilíbrio ecológico e impedir que a água se torne imprópria para seus usos potenciais (TCHOBANOGLIOUS; BURTON, 1991).

O cromo natural encontrado nas águas é proveniente de rochas, sendo sua concentração natural em lagos e rios muito baixa, da ordem de 0,5 a 100 µg/L. No mar ela é ainda menor: 0,1 a 16 µg/L. Nas águas, o cromo pode ser encontrado predominantemente em dois estados de oxidação: Cr (III) e Cr (VI). A presença e as

concentrações de cada forma dependem de vários processos, que incluem a química, o potencial de redução e a precipitação/dissolução (KOTAS; STASICKA, 2000).

O aumento na concentração de cromo nas águas se deve ao lançamento indevido de efluentes industriais, como os provenientes do ramo metalúrgico, de corantes e pigmentos e de curtumes (NRIAGU; NIEBOER, 1988). O tipo de cromo encontrado nas águas dependerá das espécies presentes no efluente e das características do processo industrial.

O cromo hexavalente é encontrado em grandes concentrações em efluentes de metalurgia, cromagem e produção e aplicação de pigmentos. A forma trivalente, porém, é lançada no meio ambiente especialmente pela indústria de curtume. A indústria de curtume é responsável pela contaminação de recursos hídricos, tanto no Brasil quanto em outras partes do mundo. A poluição infligida aos corpos d'água pelo lançamento desses efluentes industriais não-tratados ou apenas parcialmente tratados acarreta alterações na qualidade no corpo receptor, limitando os usos da água (CLAAS; MAIA, 1994; JORDÃO *et al.*, 1999).

No lançamento de efluentes devem-se levar em conta os limites de diluição, transporte e depuração dos corpos receptores. Dessa forma, a eficiência exigida no tratamento deve ser determinada pela capacidade do corpo receptor em assimilar tais efluentes e pelos usos potenciais que suas águas terão. Deve-se considerar a necessidade de manutenção de padrões adequados de qualidade da água e do equilíbrio dos ecossistemas dos corpos receptores (TCHOBANOGLIOUS; BURTON, 1991).

Na ordem atual do desenvolvimento sustentável, a proteção ambiental constitui parte integrante do processo de desenvolvimento e não pode ser considerada como fator isolado. Existe hoje uma crescente preocupação sobre como manter e melhorar a qualidade dos corpos receptores de efluentes, pois a poluição e degradação da qualidade da água interferem na futura utilização desse recurso. A atividade da indústria de curtume não pode, portanto, resultar em degradação da qualidade das águas (KOUKAL *et al.*, 2004).

Frente a esses aspectos, e devido ao número de curtumes já instalados em Mato Grosso do Sul, há necessidade de analisar a presença de cromo nas águas receptoras de seus efluentes, comparando-as com as águas naturais e com os padrões definidos na legislação vigente, daí o objetivo deste trabalho: identificar os corpos receptores dos

efluentes de três curtumes sul-mato-grossenses, avaliar os níveis de cromo nessas águas e refletir sobre seus possíveis impactos.

### **6.3.2. Parâmetros e padrões de qualidade de água**

Parâmetros de qualidade são grandezas que indicam as características da água, dos resíduos líquidos ou de corpos d'água. Padrões são valores-limite estabelecidos por lei, que devem ser atendidos e que não podem ser excedidos em determinado intervalo de tempo.

No Brasil, os principais textos legais de âmbito federal referentes a padrões de qualidade das águas são:

- a Resolução 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005, que define padrões a manter nos corpos d'água e padrões de lançamento de efluentes;
- a Portaria 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, que define o padrão de potabilidade para águas de consumo humano.

A Resolução 357/2005 do CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos d'água para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas em território nacional, segundo os usos preponderantes a que as águas se destinem. As águas doces, em particular, são distribuídas em cinco classes:

#### ***Classe especial***

Águas destinadas:

- ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e
- à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

#### ***Classe 1***

Águas que podem ser destinadas:

- ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado (filtração e desinfecção);

- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- à irrigação de hortaliças a serem consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rente ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

### ***Classe 2***

Águas que podem ser destinadas:

- ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional;
- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- à irrigação de hortaliças, de plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- à aqüicultura e à atividade de pesca.

### ***Classe 3***

Águas que podem ser destinadas:

- ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado;
- à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- à pesca amadora;
- à recreação de contato secundário; e
- à dessedentação de animais.

### ***Classe 4***

Águas que podem ser destinadas:

- à navegação; e
- à harmonia paisagística.

Os padrões para cromo total definidos na Resolução 357/2005 do CONAMA em corpos de água doce para qualquer dessas classes não devem superar o limite de 0,05 mg/L.

Dentre outras considerações, utilizam-se os parâmetros e valores máximos estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA, para que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não sejam afetados pela queda de qualidade das águas.

A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, embora diga respeito à qualidade da água destinada a consumo humano, é de interesse para uma visão global da qualidade dos corpos d'água e dos cuidados relativos aos lançamentos de efluentes tratados em corpos receptores que poderão vir a ser usados para abastecimento público.

O padrão máximo de cromo para a potabilidade da água destinada a consumo humano é de 0,05 mg/L.

O parâmetro de qualidade que interessa a esta pesquisa está relacionado com o cromo encontrado nos corpos receptores em que os efluentes tratados de três curtumes são lançados e com os padrões estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA.

Para esta pesquisa, foram selecionados em Mato Grosso do Sul três curtumes para serem acompanhados pelo período de um ano. A escolha dos três curtumes baseou-se em dois critérios: (a) o tipo de couro produzido pela indústria: *wet-blue* ou *crust*; (b) dentre os curtumes que produzem *wet-blue*, escolheu-se um que realiza reciclagem do banho de cromo e outro que não utiliza esse procedimento. Os curtumes foram identificados por A, B e C.

Foram analisadas mensalmente amostras de água dos corpos receptores dos três curtumes no período de setembro de 2004 a setembro de 2005. As águas estudadas nesta pesquisa pertencem a rios enquadrados na classe 2, segundo a Resolução 357 do CONAMA. As principais características desses rios são descritas a seguir.

### 6.3.3. Caracterização dos corpos receptores dos efluentes dos curtumes

#### *Corpo receptor dos efluentes dos curtumes A e C*

O corpo receptor dos efluentes do curtume A é o mesmo do curtume C. A nascente desse rio encontra-se na área urbana, porém as margens se apresentam relativamente preservadas, embora com presença de lixo e esgoto doméstico *in natura*, devido à proximidade de moradias. Em análise realizada, não foi detectada presença de cromo na água coletada nessa nascente.

Esse rio apresenta vazão média de aproximadamente 820 L/s no período chuvoso e de 310 L/s no período seco (MATO GROSSO DO SUL, 2004). No ponto de lançamento do efluente do curtume A existem, em uma das margens, áreas de erosão, assoreamento e desmatamento da mata ciliar. A outra margem se apresenta preservada. No ponto de lançamento do curtume C há assoreamento e a mata ciliar está ausente em ambas as margens, restando apenas algumas árvores espaçadas e capim.

#### *Corpo receptor do efluente do curtume B*

A nascente do rio que recebe os efluentes do curtume B se localiza em área urbana, próxima a uma chácara de propriedade particular com moradias. Logo no início do curso d'água há um pequeno vertedouro, que favorece a depuração. Não há indício de lançamento de esgoto doméstico nem presença de lixo às margens do rio. Não foi detectada presença de cromo nas águas dessa nascente.

Esse corpo receptor apresenta vazão de aproximadamente 240 L/s no período seco (MATO GROSSO DO SUL, 2004). No ponto de emissão dos efluentes do curtume B, as margens do rio estão bem preservadas, com presença de mata ciliar nativa.

### 6.3.4. Resultados e discussão

A literatura aponta que a concentração de cromo em amostras de águas naturais é em geral baixa. Análises feitas no rio Amazonas, AM, em curso d'água não-poluído, acusaram concentração média de cromo de cerca de 2 µg/L. Esses dados são compatíveis com as análises feitas no córrego Skeleton (Oklahoma, EUA), com curso

d'água também não-poluído, revelando concentrações de cromo de 0,7 a 3,0 µg/L e de 0,3 a 3,5 µg/L, no inverno e verão, respectivamente (JORDÃO *et al.*, 1999).

No outro extremo, no mesmo trabalho foram detectados elevados níveis de cromo a jusante do lançamento de efluentes de curtumes. Análises de águas de rios de seis localidades de Minas Gerais nas proximidades de curtumes revelaram a maior concentração de cromo, de 328 µg/L. Análises de águas do rio Parnaíba, em Teresina, PI, que passam nas proximidades de curtumes exibiram concentrações de cromo variando de 21 a 106 µg/L.

Em outro estudo, foram detectadas elevadas concentrações de cromo, de 214 µg/L e 75,5 µg/L, em amostras de água coletadas em dois pontos do rio Fez, próximos à cidade marroquina de mesmo nome. O cromo, proveniente de curtumes da vila industrial de Dokkarat (KOUKAL *et al.*, 2004), constitui um dos maiores problemas de poluição da água nessa região.

A seguir são relatados os resultados para cromo obtidos das águas dos rios que recebem os efluentes dos três curtumes desta pesquisa.

#### **6.3.4.1. Qualidade das águas do corpo receptor do curtume A**

Os resultados das análises para cromo das águas coletadas a montante e a jusante do lançamento do efluente do curtume A são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Concentrações de cromo (mg/L) no corpo receptor dos efluentes do curtume A. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Montante			Jusante		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	ND	ND	ND	0,49	0,49	ND
Novembro	ND	ND	ND	0,13	0,13	ND
Dezembro	0,04	0,04	ND	0,06	0,06	ND
Janeiro	0,12	0,12	ND	0,08	0,08	ND
Fevereiro	0,06	0,06	ND	0,02	0,02	ND
Março	ND	ND	ND	0,01	0,01	ND
Abril	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mai	ND	ND	ND	0,03	0,03	ND
Junho	0,16	0,16	ND	0,04	0,04	ND
Julho	ND	ND	ND	0,10	0,10	ND
Agosto	ND	ND	ND	0,19	0,19	ND
Setembro	ND	ND	ND	0,08	0,08	ND

ND: não-detectado

Note-se que não houve quantidades detectáveis de cromo VI nas amostras de água coletadas a montante ou a jusante do ponto de lançamento de efluentes. Apenas cromo III foi encontrado.

Os níveis de cromo trivalente encontrados a montante do curtume A, na maioria dos meses de coleta, foram inferiores ao limite estabelecido pela Resolução 357/2005 do CONAMA (0,05 mg/L), embora esse limite tenha sido ultrapassado nos meses de janeiro, fevereiro e junho de 2005. A concentração máxima, ocorrida em junho de 2005, foi de 0,16 mg/L: 3,2 vezes o admissível para águas superficiais de classe 2.

Já a jusante, os níveis de cromo trivalente foram superiores ao limite mencionado, na maioria dos meses de coleta. A concentração máxima, ocorrida em setembro de 2004, foi de 0,49 mg/L, correspondente a 9,8 vezes o admissível para águas de classe 2.

Observa-se, nesse caso, um efeito cumulativo, pois nas águas a montante do lançamento dos efluentes do curtume A já ocorre presença de cromo. Cabe destacar, porém, que de fevereiro a junho de 2005 os níveis de cromo permaneceram abaixo do limite.

As medianas dos níveis de cromo foram inferiores ao nível de detecção do método para as águas a montante do ponto de lançamento e foram de 0,070 mg/L nas águas a jusante do lançamento. Isso sugere a ocorrência de aumento nos níveis de cromo III nas águas que recebem os efluentes do curtume A, indicando que deve ocorrer um impacto negativo sobre o corpo hídrico.

Ao se aplicar o teste estatístico de Wilcoxon ( $p = 0,1549$ ) e o teste de McNemar ( $p = 0,2888$ ) para comparar as amostras a montante e a jusante do lançamento, observa-se a ausência de diferença significativa nos valores de cromo III entre os dois pontos ( $p > 0,05$ ), bem como entre as frequências em relação ao valor padrão ( $p > 0,05$ ). A não-significância dos testes deve-se ao tamanho amostral, o qual não permitiu evidenciar estatisticamente as diferenças observadas neste estudo.

As contaminações por cromo III constatadas no corpo receptor a jusante do ponto de recebimento dos efluentes da indústria A podem ser atribuídas às descargas de resíduos desse curtume, uma vez que as amostras foram coletadas a jusante das descargas.

#### ***6.3.4.2. Qualidade das águas do corpo receptor do curtume B***

Os resultados das análises para cromo nas águas coletadas a montante e a jusante do lançamento do efluente do curtume B são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Concentrações de cromo (mg/L) no corpo receptor dos efluentes do curtume B. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Montante			Jusante		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Novembro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dezembro	*	*	*	*	*	*
Janeiro	0,02	0,02	ND	0,55	0,55	ND
Fevereiro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Março	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Abril	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mai	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Junho	0,01	0,01	ND	0,03	0,03	ND
Julho	ND	ND	ND	0,05	0,05	ND
Agosto	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Setembro	ND	ND	ND	0,09	0,09	ND

ND: não-detectado

\*Coletas não realizadas.

Note-se que não foram encontradas quantidades detectáveis de cromo VI nas amostras de água coletadas a montante ou a jusante do ponto de lançamento dos efluentes. Apenas cromo III foi encontrado, porém em níveis inferiores ao limite definido na Resolução 357/2005 do CONAMA, na grande maioria das coletas.

Os níveis de cromo trivalente a jusante do lançamento ultrapassaram a concentração máxima de 0,05 mg/L nos meses de janeiro e setembro de 2005. A concentração máxima, de 0,55 mg/L, foi alcançada em janeiro de 2005, correspondendo a 11 vezes o padrão admissível para águas de classe 2. É importante salientar que nesse mês ocorreu um efeito cumulativo, pois nas águas a montante do ponto de lançamento dos efluentes já havia presença de cromo, de 0,02 mg/L.

Ao se analisarem estatisticamente os resultados de cromo, obteve-se o mesmo valor de mediana para os dois pontos de coleta, a montante e a jusante, valor esse inferior ao nível de detecção do método. Isso revela que não ocorre mudança significativa nos níveis de cromo III nas águas que recebem os efluentes do curtume B.

Ao se aplicar o teste estatístico de Wilcoxon ( $p = 0,0679$ ) e o teste de McNemar ( $p = 0,4795$ ) para comparar as amostras a montante e a jusante do

lançamento, observa-se não haver diferença significativa entre os dois pontos ( $p > 0,05$ ) ou entre as frequências em relação ao valor-padrão ( $p > 0,05$ ).

Os resultados mostram que, embora as concentrações de cromo sejam esporadicamente superiores ao permitido, não é possível qualificar os efluentes desse curtume como causadores de degradação hídrica.

#### 6.3.4.3. *Qualidade das águas do corpo receptor do curtume C*

Os resultados das análises para cromo nas águas coletadas a montante e a jusante do curtume C são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Concentrações de cromo (mg/L) no corpo receptor dos efluentes do curtume C. Mato Grosso do Sul, 2004-2005.

Período	Montante			Jusante		
	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)	Cr total	Cr (III)	Cr (VI)
Setembro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Novembro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dezembro	0,02	0,02	ND	0,04	0,04	ND
Janeiro	0,02	0,02	ND	0,02	0,02	ND
Fevereiro	0,05	0,05	ND	0,05	0,05	ND
Março	ND	ND	ND	0,04	0,04	ND
Abril	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Maiο	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Junho	0,02	0,02	ND	0,01	0,01	ND
Julho	ND	ND	ND	0,10	0,10	ND
Agosto	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Setembro	0,01	0,01	ND	0,08	0,08	ND

ND: não-detectado

Note-se que não foram encontradas quantidades detectáveis de cromo VI nas amostras de água coletadas quer a montante, quer a jusante do lançamento do efluente. Apenas cromo III foi encontrado, porém em níveis inferiores ao limite definido pela Resolução 357/2005 do CONAMA, na grande maioria das coletas.

Apenas em julho e setembro de 2005, nas coletas a jusante do ponto de lançamento, os níveis de cromo trivalente foram superiores ao limite permissível de

0,05 mg/L. A concentração máxima foi de 0,10 mg/L em julho de 2005, ou seja, duas vezes o admissível para águas de classe 2.

Um baixo nível de cromo foi detectado já a montante do ponto de lançamento dos efluentes, embora sem ultrapassar os níveis permitidos. Essa ocorrência pode estar provocando um efeito cumulativo a jusante do ponto de lançamento.

Analisando estatisticamente os resultados de cromo a montante e a jusante, encontramos o mesmo valor de mediana para os dois pontos de coleta, inferior ao limite de detecção do método. Isso mostra que não ocorre mudança significativa nos níveis de cromo III nas águas que recebem os efluentes do curtume C.

Ao se aplicar o teste estatístico de Wilcoxon ( $p = 0,091$ ) e o teste de McNemar ( $p = 0,4795$ ) para comparar as amostras a montante e a jusante do lançamento, observa-se não haver diferença significativa entre os dois pontos ( $p > 0,05$ ) ou entre as frequências em relação ao valor padrão ( $p > 0,05$ ).

Os resultados mostram que, embora as concentrações de cromo sejam esporadicamente superiores ao permitido, não é possível qualificar os efluentes desse curtume como causadores de degradação hídrica.

#### ***6.3.4.4. Análise dos possíveis impactos sobre o meio ambiente e sobre a saúde pública decorrentes da contaminação das águas por cromo***

A ausência de cromo detectável nas nascentes dos rios incluídos neste estudo permite concluir que os níveis de cromo encontrados em seus cursos são decorrentes de atividades antrópicas. A EPA classifica 13 metais como poluentes primordiais das águas, entre eles o cromo (OLIVEIRA, 2005).

Os resultados obtidos foram comparados com o padrão estabelecido pela legislação (0,05 mg/L), verificando-se que os efluentes dos curtumes alteram a qualidade das águas. Do total de 35 amostras coletadas a jusante dos lançamentos dos três curtumes, 31,4% apresentaram níveis de cromo superiores ao permitido pela Resolução 357/2005 do CONAMA — um fato preocupante em termos de poluição hídrica. As contaminações por cromo encontradas podem ser atribuídas à descarga de efluentes dos curtumes, já que as amostras que as revelam foram coletadas logo a jusante dos pontos de descarga.

As conseqüências ambientais desse aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre a vida aquática, afetando desde algas até organismos superiores (NRIAGU; NIEBOER, 1988). Os efeitos da bioacumulação a longo prazo nem sempre são previsíveis, principalmente no caso de compostos refratários como os do 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).

Como indica o mesmo pesquisador, a presença de substâncias tóxicas, tais como o cromo, nos corpos d'água também causa impactos altamente desfavoráveis e indesejáveis, afetando a saúde da população humana que consome sua água ou se alimenta de peixes que ali se desenvolvem. A ação negativa à saúde pode se dar em três níveis:

- efeitos imediatos e de curta duração;
- efeitos crônicos pela acumulação no organismo por longos períodos de tempo; e
- conseqüências genéticas para gerações futuras.

Outra conseqüência da contaminação das águas tem relação com as normas de potabilidade do Ministério da Saúde, cuja Portaria 518/2004 inclui o cromo na lista de “compostos que representam risco para a saúde: arsênico, bário, cádmio, chumbo, cianetos, *cromo*, fluoreto, mercúrio, nitratos, prata, entre outros”.

Os estudos mais recentes de tratamento e disposição final dos efluentes têm dado grande atenção à proteção da saúde pública, além dos aspectos ligados à proteção ambiental. Com essa nova preocupação, e tendo em conta que os efluentes de curtumes podem contaminar os corpos d'água com cromo III, torna-se necessário ampliar estudos epidemiológicos que permitam relacionar a presença desse agente com a ocorrência de agravos à saúde.

### **6.3.5. Conclusões**

As amostras de água coletadas nas nascentes dos rios, não apresentaram, como esperado, contaminação por cromo.

Em geral, as concentrações de cromo encontradas nas águas a montante dos lançamentos dos efluentes foram baixas.

As águas que recebem os efluentes dos curtumes apresentaram indícios de poluição. Uma fração relativamente grande de amostras (31,4%) coletadas a jusante dos pontos de lançamento dos efluentes dos curtumes apresentou concentrações de cromo superiores ao estipulado na legislação, especialmente no curtume A.

A redução dos níveis de cromo encontrados nas águas até os níveis estabelecidos na legislação pode ser alcançada reduzindo-se as emissões desse poluente, implantando-se sistemas de tratamento mais eficientes e procedendo-se a um controle operacional mais adequado por parte dos curtumes — medidas imprescindíveis para que a indústria de curtume não continue a ser apontada como uma das mais poluidoras do setor produtivo.

## **6.4. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO EM SEDIMENTOS DE RIOS RECEPTORES DE EFLUENTES DE CURTUMES EM MATO GROSSO DO SUL**

### **6.4.1 Introdução**

O papel significativo que os sedimentos desempenham em ecossistemas aquáticos é bem conhecido. Eles servem como fonte e depósito de materiais orgânicos e inorgânicos, neles ocorrendo a decomposição e a concentração de compostos químicos de origem natural ou antrópica. Sua contaminação pode ter efeitos prejudiciais sobre os ecossistemas, alguns mais evidentes e outros mais discretos.

Sedimento é a partícula derivada da fragmentação de rochas por processo físico ou químico, ou a partícula derivada de materiais biológicos, que pode ser transportada por fluido. Pela água ou pelo vento é transportado desde o lugar de origem até rios e locais de deposição. Pode apresentar-se como material sólido em suspensão na água ou depositado no leito dos rios (OLIVEIRA, 2005).

Os sedimentos são importantes carreadores de metais no ciclo hidrológico, refletindo não só a atual qualidade hidrológica e química do sistema, mas também o desenvolvimento histórico desses parâmetros. Entretanto, os metais presentes nos sedimentos de fundo de rios não permanecem necessariamente nessas condições, podendo ser liberados como resultado de alterações químicas no ambiente aquático (LEITE, 2002).

Os metais pesados constituem inúmeros compostos presentes na natureza e que naturalmente se transferem entre diferentes compartimentos dos ecossistemas. As atividades antrópicas têm levado a um desequilíbrio no ciclo desses elementos, dado o grande aporte veiculado pelos efluentes industriais (UNIVILLE, 2004).

Em ambientes aquáticos, os metais alcançam os sedimentos basicamente por dois mecanismos: (1) ligação ou adsorção com ligantes orgânicos ou inorgânicos, formando complexos com metais e precipitando-se diretamente no sedimento ou (2) pela reação de compostos orgânicos com íons metálicos, permanecendo em solução até que sejam adsorvidos pelo material em suspensão, que se precipitará no sedimento

(LEITE, 2002). Os metais se precipitam como resultado de alterações de pH, de processos oxidativos ou de certas modificações em sua composição química.

A determinação de metais em sedimentos tem sido cada vez mais utilizada em estudos de avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, dada a capacidade dos sedimentos em absorver nutrientes, metais e substâncias orgânicas, característica essa que os torna depósitos naturais de contaminantes (OLIVEIRA, 2005). A EPA lista como tóxicos oito elementos que apresentam mobilidade no solo: arsênico, bário, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e prata (OLIVEIRA, 2005).

#### **6.4.2. Presença de cromo em sedimentos**

Muitos estudos indicam que a concentração de cromo, assim como a de outros metais, em sedimentos de rios é várias ordens de grandeza maior que sua concentração na água. Assim, um estudo realizado no grande canal que conecta Hangzhou a Beijing, na China, mostrou que a concentração de cromo em sedimentos é de 88,12 mg/kg e na água é de 0,005 mg/L (SILVA; PEDROZO, 2001).

Outro aspecto relevante se refere às diferenças de concentração de cromo em áreas industriais e em áreas não-industrializadas. Elevadas concentrações de cromo foram encontradas em sedimentos superficiais de rios de água doce em regiões industrializadas canadenses: 31 000 µg/g (peso seco) no rio Saint Mary, em Ontário, e 5 120 µg/g (peso seco) no rio Welland (em entorno de indústria de aço) (SILVA; PEDROZO, 2001). Isso contrasta com concentrações de apenas 10 µg/g (peso seco) obtidas em regiões canadenses não-industrializadas. A média de concentração de cromo em sedimentos de superfície em dez estações ao longo do rio St. Louis, nas Ilhas Maurício, em região urbanizada e industrializada, foi de  $105 \pm 30$  mg/kg (RAMESSUR; RAMJEAWON, 2002).

Um estudo realizado por BAPTISTA NETO *et al.* (2000, *apud* SILVA; PEDROZO, 2001) no estreito de Jurujuba, em Niterói, revelou a contaminação por cromo e outros metais em 64 amostras de sedimentos de superfície. Os níveis de cromo encontrados nas amostras coletadas em sedimentos nesse estreito variaram de 10 a 223 ppm; na areia do sedimento do estreito, de 3 a 25 ppm; na lama do sedimento, de 79 a 230 ppm; e em solos da área, de 24 a 116 ppm.

BAPTISTA NETO *et al.* (2000, *apud* SILVA; PEDROZO, 2001) também citam concentrações de cromo encontradas em sedimentos de várias regiões marinhas: 10 a 254 ppm no golfo de Veneza, 156 a 335 ppm em Belfast, Irlanda do Norte, 21 a 100 ppm no estuário do rio Ganges, na Índia.

Para determinar a carga da poluição presente em sedimentos, é de fundamental importância estabelecer o nível natural da substância considerada e então subtraí-la da concentração dessa substância presente nos sedimentos, verificando-se assim o “enriquecimento” causado por atividades antropogênicas. No solo podem-se encontrar concentrações naturais de cromo que variam desde traços do elemento até 250 mg/kg (LEITE, 2002). Na maioria dos solos, o cromo está presente em baixas concentrações, de 2 a 60 mg/kg (SILVA; PEDROZO, 2001). O cromo presente no solo está sempre na forma trivalente (TOLGYESSY, 1993), geralmente como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  insolúvel ou como Cr (III) adsorvido aos componentes do solo. A espécie depende do pH:  $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$  é encontrado em pH inferior a 4,0;  $\text{CrOH}^{+2}$ , em pH inferior a 5,5. O processo de hidrólise é intensificado com o aumento do pH (KOTAS; STASICKA, 2000).

### ***Padrões de referência para cromo em sedimentos***

No Brasil, a única legislação que define padrões de qualidade para sedimentos em leitos de rio é a Resolução 344 do CONAMA, de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004b), que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Para fins de classificação do material a ser dragado, a resolução define critérios de qualidade em dois níveis:

- nível 1: limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota;
- nível 2: limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

Os critérios de qualidade fundamentam-se na comparação dos resultados da caracterização do material a ser dragado e dos valores-limites da Resolução 344/2004 do CONAMA. Para o nível 1 o limite de cromo é de 37,3 mg/kg; para o nível 2, de 90 mg/kg.

NASCIMENTO (2003) propôs um valor de referência para cromo em sedimentos de ambientes fluviais na bacia do rio Tietê, SP, utilizando a média das concentrações encontradas durante sua pesquisa:  $76 \pm 64$  mg/kg para Cr (III). Tal

variação de concentração é bastante elevada, sendo o desvio padrão quase 84% do valor médio.

O valor de referência estabelecido para cromo em sedimentos globais, definido a partir de análises de amostras pré-industriais de 50 lagos da Europa, Estados Unidos e Canadá, é de 90 mg/kg (NASCIMENTO, 2003).

Há também padrões de referência para cromo nos sedimentos marinhos e nos de fundo de lagos. Um exemplo é o padrão de qualidade de sedimentos marinhos para cromo adotado no estado de Washington, EUA, com nível máximo permitido de 270 mg/kg (APHA, 2002).

MUUDROCK e AZCUE (1995, *apud* OLIVEIRA, 2005) classificaram os sedimentos dos Grandes Lagos (EUA) quanto à presença de cromo como moderadamente poluídos, com concentrações que variaram de 25 a 75 mg/kg. No estudo desenvolvido por OLIVEIRA (2005), em que foram analisadas amostras de sedimentos da lagoa denominada Lago do Amor, em Campo Grande, MS, a menor concentração de cromo obtida foi de 15,6 mg/kg; a maior, de 37,0 mg/kg, ocorreu no ponto em que o córrego Bandeira adentra os sedimentos da lagoa, concentração essa que classifica os sedimentos como moderadamente poluídos, segundo os critérios de MUDROCK e AZCUE (1995, *apud* OLIVEIRA, 2005).

O objetivo deste trabalho é determinar a concentração de cromo nos sedimentos coletados nos rios que recebem os efluentes de três curtumes em Mato Grosso do Sul e avaliar o grau de comprometimento desses sedimentos comparando os resultados obtidos com os estabelecidos pela Resolução 344/2004 do CONAMA. Para tanto, avaliou-se o impacto do cromo emitido pelas atividades de curtimento de couro nos sedimentos dos rios receptores, verificando-se as modificações causadas a jusante dos pontos de recepção dos efluentes.

Os três curtumes foram escolhidos com base em dois critérios: (a) o tipo de couro produzido pela indústria: *wet-blue* ou *crust*; (b) dentre os curtumes que produzem *wet-blue*, escolheu-se um que realiza reciclagem do banho de cromo e outro que não utiliza esse procedimento. Os curtumes foram identificados por A, B e C.

### 6.4.3. Resultados e discussão

#### 6.4.3.1. Análise de cromo nos sedimentos de superfície dos corpos receptores dos efluentes dos curtumes A, B e C

Foram coletados sedimentos de superfície nas nascentes dos rios que recebem os efluentes dos curtumes A, B e C e a jusante dos pontos de lançamento de efluentes. Um mesmo córrego é receptor dos efluentes dos curtumes A e C.

O material para análise foi retirado do leito de cada rio em local em que possivelmente se concentravam os depósitos de sedimentos dos efluentes. As coletas foram realizadas em duplicata, uma ao lado outra, em setembro de 2005.

Os resultados foram analisados pelo método de *background*, que compara dados da camada superficial (atual) do sedimento com um valor de concentração natural encontrado nas nascentes, e também por comparações com os valores definidos pela Resolução 344/2004 do CONAMA.

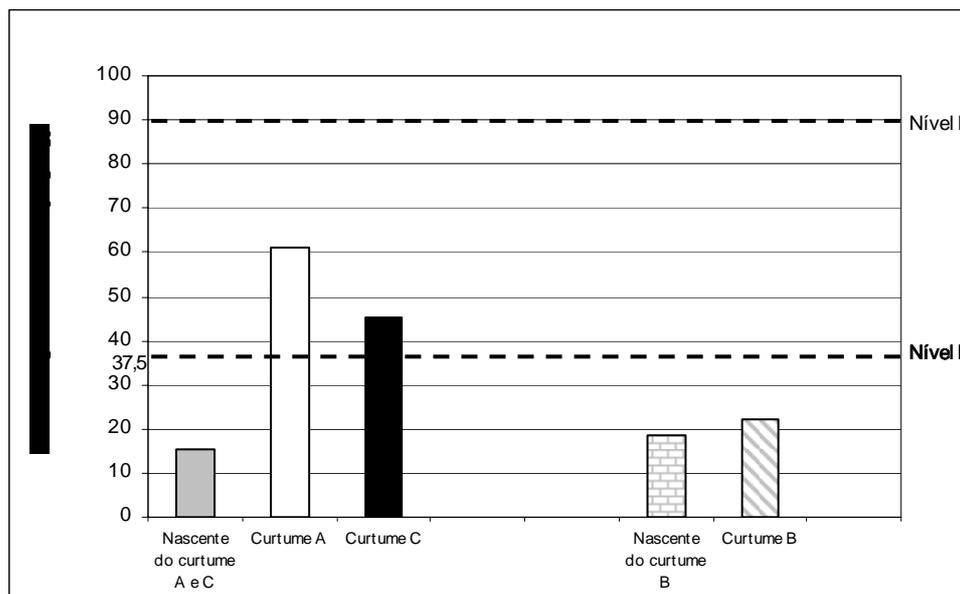
A Tabela 17 mostra as concentrações de cromo detectadas nos sedimentos dos diferentes pontos de coleta.

**Tabela 17.** Concentrações médias de cromo nos sedimentos de dois rios que recebem efluentes de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2005.

Ponto de amostragem	Cromo total (mg/kg)
Nascente do corpo receptor dos efluentes dos curtumes A e C	15,4
Nascente do corpo receptor do curtume B	18,4
Jusante da emissão dos efluentes do curtume A	61,2
Jusante da emissão dos efluentes do curtume B	22,0
Jusante da emissão dos efluentes do curtume C	45,4

O Gráfico 3 mostra as variações das concentrações de cromo encontradas nos sedimentos coletados nas nascentes dos rios e a jusante dos pontos de lançamento de efluentes.

**Gráfico 3.** Variações nos níveis de cromo nos sedimentos de dois rios que recebem efluentes de três curtumes. Mato Grosso do Sul, 2005.



As concentrações de cromo encontradas nos sedimentos das nascentes dos rios receptores dos efluentes dos curtumes A e C (15,4 mg/kg) e do curtume B (18,4 mg/kg) (Tabela 15) exemplificam a baixa concentração com que o elemento é encontrado na região. As concentrações mensuradas são, como era de esperar, inferiores aos limites definidos para os níveis 1 e 2 da Resolução 344/2004 do CONAMA.

Esses resultados estão próximos do obtidos por SAMPAIO (2004, *apud* OLIVEIRA, 2005) utilizando amostrador *core* para a coleta de sedimentos na foz do rio Apa, MS: concentrações de cromo de 24,2 mg/kg. Os valores obtidos no presente estudo também podem ser comparados com os encontrados por RODGHER *et al.* (2005) em sedimentos coletados em nove pontos no leito do rio Tietê, SP. As concentrações ali variaram de 3,6 a 11,4 mg/kg.

A comparação entre os níveis de cromo encontrados nos sedimentos e os definidos na Resolução 344/2004 do CONAMA permite classificar os sedimentos coletados a jusante dos curtumes A (61,2 mg/kg) e C (45,5 mg/kg) numa posição entre os níveis 1 e 2, situação em que a probabilidade de ocorrência de efeito adverso sobre a biota é intermediária.

O Gráfico 3 mostra que as concentrações de cromo em sedimentos advindas dos curtumes A e C têm respectivamente 3,97 e 2,9 vezes o valor das concentrações naturais (15,4 mg/kg) mensuradas nos sedimentos da nascente desse rio. Isso revela uma

tendência à deterioração dos sedimentos por poluição, que pode ficar armazenada e alcançar a fauna e flora aquática.

No caso do curtume B, a concentração de cromo encontrada no sedimento a jusante do lançamento dos efluentes foi de 22,0 mg/kg, enquadrando-se abaixo do nível 1 da Resolução 344/2004 do CONAMA e ficando bem próxima da concentração natural da nascente desse rio (18,4 mg/kg). Constata-se desse modo a baixa deposição do elemento no leito do rio, no ponto de coleta dessas amostras.

Esses resultados podem ser comparados com os obtidos por AVELAR *et al.* (1997, *apud* SILVA; PEDROZO, 2001), que determinaram a poluição por metais pesados provenientes de uma indústria de couro situada na bacia do rio Sapucaí-Mirim, SP. Os valores encontrados estavam na faixa de 16,860 a 242,425 µg/g.

Outro estudo adequado à comparação é o realizado por LEITE (2002) em quatro estações do reservatório de Salto Grande, em Americana, SP, em área industrializada, de fevereiro a novembro de 2001, verificando-se uma concentração mínima de cromo de 9,1 mg/kg e máxima de 152,0 mg/kg.

Essas comparações revelam a variabilidade dos níveis de cromo mensurados em diferentes estudos, tanto entre si quanto em relação ao presente estudo, evidenciando, porém, que efluentes de curtumes aumentam a concentração de cromo nos sedimentos.

#### **6.4.4. Conclusões e recomendações**

Os sedimentos coletados nas nascentes do rio receptor dos efluentes dos curtumes A e C e daquele que recebe os efluentes do curtume B apresentaram concentrações médias de cromo de 15,40 e 18,4 mg/kg, respectivamente, inferiores portanto à concentração de nível 1 definida na Resolução 344/2004 do CONAMA (de 37,3 mg/kg), limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota.

Nos sedimentos coletados a jusante dos curtumes A e C, constatou-se aumento na concentração de cromo, com médias de 61,2 mg/kg e 45,4 mg/kg, respectivamente, em relação à natural, encontrada na nascente. Essas concentrações estão entre os limites de nível 1 (37,3 mg/kg) e nível 2 (90,0 mg/kg) definidos na Resolução 344/2004 do CONAMA, indicando uma probabilidade intermediária de efeitos sobre a biota.

Observa-se que sedimentos contaminados por metais são potencialmente vulneráveis, pois podem ser liberados para a coluna d'água.

Não foram observadas grandes variações entre a concentração de cromo nos sedimentos da nascente do rio que recebe os efluentes do curtume B, de 18,4 mg/kg, e a concentração média de cromo encontrada nos sedimentos coletados a jusante do ponto de lançamento, de 22,0 mg/kg.

Um aspecto importante refere-se aos sólidos em suspensão encontrados nas águas dos rios e nos quais o cromo pode estar adsorvido. Recomenda-se, portanto, determinar os níveis de cromo nesses sólidos.

Uma vez que o cromo pode ser transportado pelos sólidos suspensos, seria também importante ampliar os pontos de coleta de sedimentos ao longo dos rios, de modo a melhor mapear o carreamento de cromo pela água e a distribuição de seus possíveis depósitos e avaliar o impacto sobre os sedimentos ao longo dos cursos dos rios, o que permitiria diagnosticar as alterações provocadas, tanto em termos espaciais quanto temporais.

## **6.5. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE CROMO III EM RELAÇÃO A *DAPHNIA SIMILIS***

### **6.5.1. Introdução**

Nas últimas décadas, o aumento da poluição tem levado ao aumento de pesquisas sobre os efeitos tóxicos e não-tóxicos de substâncias poluentes no meio ambiente. O número e a variedade de poluentes despejados nos ambientes aquáticos podem gerar transformações físicas, químicas e biológicas e atingir níveis tróficos mais altos na cadeia alimentar por bioacumulação de alguns elementos (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Os lançamentos de origem industrial podem atuar como fator seletivo negativo para a utilização de um corpo d'água receptor, seja pelo fato de os seres aquáticos de interesse econômico não resistirem à presença dos despejos, seja porque o próprio efluente é portador de elementos nocivos à saúde humana. Os metais pesados freqüentemente são componentes desses resíduos industriais (BRANCO,1986).

O despejo de metais pesados torna-os disponíveis aos organismos, de diferentes formas. A transferência de um contaminante químico de um nível trófico a outro varia de 50% a 100%. Considerando que não há perdas significativas pelos organismos, os resíduos metálicos passam a se acumular ao longo da vida dos consumidores. Quanto maior o nível trófico, maior a carga de resíduos nesses organismos. Esse processo de acúmulo de contaminantes é conhecido como bioacumulação (UNIVILLE, 2004).

O cromo é um metal importante, devido a seu extenso uso em vários setores da indústria, porém passível de promover contaminação de solo e água. O cromo e seus compostos são tóxicos a vertebrados e invertebrados. Em geral, a forma hexavalente é considerada como mais agressiva ao homem, por ser tóxica e carcinogênica. Os estudos realizados sugerem que sua toxicidade está condicionada a sua capacidade de livre transporte através da membrana celular e a sua posterior redução a cromo III, que, intracelularmente, libera radicais livres que podem levar às mutações no DNA. O cromo trivalente é considerado relativamente não-tóxico ao homem, uma vez que não penetra na célula através da membrana (MATSUMOTO; MARIN-MORALES, 2004).

Em estudos da comparação de mutagenicidade de compostos solúveis de cromo trivalente com relação ao dicromato de potássio, verificou-se que os primeiros não são mutagênicos até a concentração de 50 mol/placa para formação de cinco tipos de aminoácido de *Salmonella typhimurium*. Ao contrário do cromo III, o cromo VI mostrou-se mutagênico, alterando a produção de quatro desses cinco tipos de aminoácido. Essa grande diferença entre cromo III e cromo VI indica a necessidade de melhor avaliar a toxicidade de complexos solúveis de cromo III (LANGERWERF *et al.*, 1985).

Os resíduos gerados durante as atividades industriais de curtumes contendo especialmente cromo III são introduzidos em corpos receptores. A realização de estudos para melhor compreender os efeitos tóxicos do cromo III é fundamental para que se possa avaliar o impacto dos efluentes de curtumes para organismos aquáticos.

Dentre os métodos mundialmente utilizados para estudar a qualidade ambiental destaca-se o bioensaio, já que as análises físico-químicas convencionais não apresentam precisão adequada para determinação da influência das substâncias poluentes na biota aquática ou até mesmo para determinar fatores toxicológicos na água de abastecimento público (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Testes de toxicidade aguda com organismos aquáticos constituem uma ferramenta efetiva para a avaliação, predição e detecção dos efeitos de poluentes sobre os organismos vivos. O uso de organismos vivos em testes de toxicidade foi oficializado em 1985, quando a EPA lançou um guia para análise de poluição, reconhecendo a necessidade de se utilizar esse material para avaliar a toxicidade de substâncias químicas (EPA, 1985). Em tal situação é factível examinar a toxicidade de efluente e os efeitos individuais ou coletivos dos poluentes utilizando métodos biológicos (UNIVILLE, 2004).

O teste de toxicidade consiste em expor organismos aquáticos representativos do ambiente a várias concentrações de uma ou mais substâncias durante certo tempo. O teste de toxicidade aguda se baseia na ocorrência de uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo, a qual se manifesta em geral num intervalo de 0 a 48 h. Normalmente, o efeito é a letalidade. A grandeza utilizada para essa avaliação é a concentração efetiva média (CE<sub>50</sub>) com a qual se verifica imobilidade ou mortalidade de 50% dos indivíduos expostos (ABNT, 2004).

De maneira geral, duas abordagens têm sido utilizadas para a avaliação e controle dos agentes tóxicos presentes em efluentes líquidos: controle por substâncias específicas e controle do efluente como um todo.

Nesta pesquisa avaliou-se a toxicidade aguda ao cromo encontrado nos efluentes dos curtumes. As vantagens do teste com substância específica de controle residem na inquestionabilidade dos fundamentos científicos e na possibilidade de avaliar diretamente substâncias com características específicas e que podem ser diretamente controladas. A principal desvantagem é a impossibilidade de avaliar todos os compostos do elemento (GHERARD-GOLDEINSTEIN *et al.*, 1990).

O objetivo desta pesquisa é investigar o efeito tóxico agudo de cromo III para *Daphnia similis* em um período de 48 h (CE<sub>50;48h</sub>).

### **6.5.2. Metodologia**

O método indicado para avaliar a toxicidade aguda a *Daphnia similis* está padronizado pela ABNT em sua norma NBR 12713 – Ecotoxicologia aquática – toxicidade aguda – método de ensaio com *Daphnia spp.* (Cladocera, Crustacea) —, de 2004.

Os testes de toxicidade com *Daphnia spp.* são recomendados para embasar propostas de legislação e para aperfeiçoar o gerenciamento de efluentes (SLABBERT; VENTER, 1999).

### ***Organismos-teste***

Os organismos (sistemas-teste) *Daphnia similis* e *D. magna*, da ordem Cladocera, família Crustacea, desempenham um papel importante nos ecossistemas aquáticos, alimentando-se de algas e servindo de alimento a consumidores secundários. Esses microcrustáceos têm o corpo, com exceção da cabeça, envolto por uma carapaça bivalva, com antenas grandes que se prestam a sua locomoção. Possuem quatro a seis patas reduzidas, que servem para a apreensão de alimentos (BRANCO,1986).

A reprodução ocorre por partenogênese (reprodução assexuada). Quando as condições ambientais se tornam desfavoráveis (superpopulação, falta de alimento, mudanças de temperatura etc.), surgem fêmeas com ovúlos haplóides e machos, tornando possível a reprodução sexuada. O ovo fecundado está recoberto por uma carapaça quitinosa escura denominada efípio. Em cada efípio, dois ovos resistentes são liberados no ambiente. Em condições ambientais normais, os embriões do efípio se desenvolvem e dão origem a novas fêmeas que irão produzir ovos haplóides (BRANCO,1986).

Esses organismos, por sua grande sensibilidade e facilidade de cultivo em laboratório, são amplamente utilizados para a avaliação de toxicidade química em amostras ambientais.

Nesta pesquisa, os organismos utilizados foram *D. similis*, por existirem nos ambientes estudados e por serem especialmente sensíveis a metais. A dureza de água recomendada para esse organismo vai de 40 a 48 mg de CaCO<sub>3</sub> por litro, característica próxima das águas investigadas. O pH pode interferir no ensaio de toxicidade. TAVARES e ROCHA (2001, *apud* GUIMARÃES *et al.*, 2005) determinaram uma faixa de pH de 5 a 7 para cultivos rotineiros de cladóceros.

Os exemplares para a cultura inicial foram obtidos no laboratório do Setor de Toxicologia Aquática e Ensaio Biológicos da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (Cetesb).

## ***Reagentes***

Os reagentes utilizados no teste foram:

- EDTA dissódico
- ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
- cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ )
- cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2$ )
- cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ )
- cloreto de rubídio ( $\text{RbCl}$ )
- cloreto de estrôncio ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- brometo de sódio ( $\text{NaBr}$ )
- molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ )
- cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- iodeto de potássio ( $\text{KI}$ )
- dióxido de selênio ( $\text{SeO}_2$ )
- monovanato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )
- nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ )
- cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
- metassilicato de sódio ( $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ )
- fosfato dibásico de potássio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )
- bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )
- sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
- hidrocloreto de tiamina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OS} \cdot \text{HCl}$ )
- biotina ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ )
- cianocobalamina (vitamina  $\text{B}_{12}$ )

Pelo fato de os resultados encontrados para os efluentes dos curtumes apontarem exclusivamente cromo III, a substância padrão utilizada no teste foi o cloreto de cromo III ( $\text{CrCl}_3$ ) (Merck; concentração de cromo III: 1000 mg/L). Foi utilizado com êxito em teste de toxicidade com outros organismos nos trabalhos de LANGERWERF *et al.* (1985) e MARIÑO-BALSA *et al.* (2000).

A água utilizada no cultivo de *D. similis* e para diluir a referência a ser testada foi o meio MS, preparado a partir das soluções descritas na Tabela 18 (ABNT, 2004):

**Tabela 18.** Soluções para o preparo do meio MS.

Solução 1	2,25 g EDTA .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 2	90 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 45 mg LiCl 45 mg RbCl 45 mg $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11,2 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 11,2 mg $\text{ZnCl}_2$ 2,2 mg $\text{CoCl}_2$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 3	450 mg $\text{H}_3\text{BO}_3$ 23 mg NaBr 23 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,3 mg KI 0,5 mg $\text{SeO}_2$ 0,3 mg $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 22,5 mg $\text{NaNO}_3$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 4	4,5 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4,5 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 5	4,5 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 6	180 mg $\text{FeCl}_3$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 7	22 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 8	11,7 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 9	4,5 g KCl .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa
Solução 10	5,0 mg Vitamina B <sub>12</sub> .....	1 000 ml de H <sub>2</sub> O de osmose reversa

#### Preparo do meio MS:

- Para 45 L de água bidesionizada, adicionar 100 ml das soluções 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 e 1 ml da solução 10.

- b) Após o preparo, aerar por no mínimo 24 h.
- c) O valor da dureza deve ser de 40 a 48 mg de CaCO<sub>3</sub> por litro.
- d) A faixa de pH deve ser de 7,0 a 7,6.

### ***Teste de referência e viabilidade***

A sensibilidade de *D. similis* foi avaliada determinando-se a medida CE<sub>50</sub> com dicromato de potássio (Merck; validade: 30 abr. 2009, lote K33214364445) em meio MS de dureza 45 mg de CaCO<sub>3</sub> por litro, segundo as normas NBR 12713 da ABNT (2004) e 202 da OECD (2004).

O valor de CE<sub>50;24h</sub> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para *D. similis* deve estar compreendido em um intervalo de  $\pm 2$  desvios-padrão em relação aos valores médios obtidos anteriormente. O teste é realizado semanalmente em laboratório, para controle do sistema.

No teste realizado, utilizaram-se indivíduos jovens, com idade entre 6 e 24 h, mantidos no escuro em solução-teste (meio MS) em incubadora a 20 °C.

Resultados obtidos:

- CE<sub>50;24h</sub>: 0,33 mg/L (compatível com resultados obtidos anteriormente)
- Intervalo de confiança: 0,29 a 0,37 mg/L
- pH: 7,0
- Oxigênio dissolvido: 8,0 mg de O<sub>2</sub> por litro
- Temperatura: 20,3 °C

*D. similis* é mais sensível a dicromato de potássio que *D. magna*, pois em estudos realizados com indivíduos jovens e adultos de *D. magna* obteve-se CE<sub>50;24h</sub> de 0,435 mg/L (JOUANY *et al.*, 2003) e CE<sub>50;48h</sub> de 0,29 mg/L (DIAMANTINO *et al.*, 2005).

A toxicidade ao dicromato de potássio depende do pH e da dureza da água (KLEIN, 2000).

### ***Viabilidade da água de cultivo e diluição para o teste***

As águas são avaliadas quanto a sua viabilidade tanto para cultivo e manutenção dos organismos testes quanto para uso em testes de toxicidade, adotando-se os seguintes procedimentos:

- a) Preparar dois frascos de 200 ml com 100 ml da água a ser testada.
- b) Adicionar 20 organismos jovens de *D. similis* com idades entre 6 a 24 h em cada frasco.
- c) Incubar os frascos por 48 h no escuro a 20 °C, sem alimentar os organismos durante esse período.
- d) Realizar a leitura do teste após 48 h, anotando o número de organismos móveis e imóveis.

Observação: a água é aceitável se a contagem dos organismos imóveis for menor ou igual a 10%.

No teste realizado, o número de organismos imóveis após 48 h foi zero.

### ***Manutenção e cultivo de Daphnia similis***

O cultivo foi submetido a 20 °C ± 2 com fotoperíodo de 16 h de luz e 8 h de escuro, com intensidade luminosa de 1 000 lux ± 20%. Foram usados recipientes de cultivo de vidro transparente com tampa. A alimentação de cultivo foi suspensão algácea diária de  $5 \times 10^6$  células/ml por organismo por dia (0,5 ml de suspensão algácea a 10%). As características físico-químicas do meio de manutenção e cultivo (meio MS) foram:

- dureza total: 40 a 48 mg de CaCO<sub>3</sub> por litro;
- pH de 7,0 a 7,6.

O meio utilizado no teste foi o mesmo usado na manutenção e cultivo (meio MS) (KEATING, 1985).

### 6.5.3 Resultados e discussão

#### 6.5.3.1. Ensaio de avaliação da toxicidade aguda de cromo III ( $CE_{50;48h}$ ) a *Daphnia similis*

Para a realização do teste adotaram-se as seguintes definições (ABNT, 2004):

- a)  $CE_{50;48h}$ : concentração efetiva média a 50% dos organismos-teste, ou concentração do agente tóxico que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos-teste em um período de 48 h.
- b) Sistema-teste: organismo utilizado no ensaio de toxicidade aguda (neste caso, indivíduos jovens de *D. similis*).
- c) Imobilidade: incapacidade de natação do sistema-teste num intervalo de 15 s após agitação suave do frasco-teste. Também é considerado imóvel o organismo que flutua na superfície, mesmo após movimentação do frasco.

Os microcrustáceos foram mantidos em condições laboratoriais conforme a norma NBR 12713 da ABNT (2004). Vinte e quatro horas antes do início do ensaio, no final da tarde, todos os organismos jovens foram retirados dos frascos de incubação com pipeta Pasteur.

#### 6.5.3.2. Teste preliminar

A solução inicial foi preparada utilizando-se a solução de referência de cloreto de cromo III e água bidesonizada.

Dados da solução inicial:

- Concentração de cromo III : 100 mg/L
- pH: 2,4
- Condutividade : 2 720  $\mu$ S/cm
- Oxigênio dissolvido: 8,1 mg/L

As soluções-teste, preparadas utilizando-se a solução inicial e água de diluição (meio MS), tinham as seguintes concentrações de cromo: 10 mg/L, 1 mg/L, 0,1 mg/L, 0,01 mg/L, 0,001 mg/L e 0,0001 mg/L.

O pH foi ajustado de modo a situar-se na faixa de 6,0 a 6,5, pois em pH 7,0 o cromo III assume praticamente apenas a forma  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , que se precipita. Para penetrar no interior da célula o cromo deve necessariamente estar na forma dissociada, tendo sido portanto necessário ajustar o pH das soluções para a faixa de 6,0 a 6,5, de modo a manter o cromo na forma do íon básico  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ , de disponibilidade considerável e viável aos microorganismos (BEAL, 1995).

Cerca de 20 ml de cada solução foram distribuídos em béqueres (frascos-teste), com dois frascos para cada concentração.

Foram colocados cinco organismos em cada frasco-teste. Os organismos foram transferidos com o mínimo de água possível. A incubação foi feita por 24 h a  $20 \pm 2$  °C em ambiente escuro, sem oferecimento de alimentação.

O resultado do teste preliminar de toxicidade mostrou que o valor de  $\text{CE}_{50;24\text{h}}$  foi de 10,0 mg de cromo por litro. Nessa concentração, os 10 organismos ficaram imóveis em 24 h.

#### **6.5.3.3. Teste definitivo**

De acordo com os resultados do teste preliminar, definiram-se as concentrações a serem utilizadas no teste definitivo. As soluções-teste foram preparadas em uma série de concentrações intermediárias em progressão geométrica de razão não maior que 2 (ABNT, 2004).

Um resumo dos requisitos do ensaio é apresentado no Quadro 8.

**Quadro 8.** Requisitos de ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis*.

Tipo de ensaio	Estático: 48 h
Idade dos organismos	De 6 a 24 h
Água de diluição	Meio MS
Volume mínimo de solução-teste por organismo	2 ml
Número de diluições	7, além do controle
Número de replicatas	2
Número de organismos por diluição	20
Alimentação	Nenhuma
Temperatura	De 19,9 a 20,3 °C
pH	6,0 a 6,5
Fotoperíodo	Escuro
Tempo de exposição	48 h
Expressão dos resultados	CE <sub>50;48h</sub>

O Quadro 9 apresenta os resultados do teste definitivo.

**Quadro 9.** Resultados do teste definitivo com *Daphnia similis*.

Concentração de cromo (mg/L)	Número de organismos imóveis por réplica				Número acumulado de organismos		Imobilidade obtida	pH inicial
	1. <sup>a</sup>	2. <sup>a</sup>	3. <sup>a</sup>	4. <sup>a</sup>	Imóveis	Total		
10,0	5	5	5	5	20	20	100%	6,0
7,5	5	5	5	5	20	20	100%	6,4
5,0	5	5	5	5	20	20	100%	6,4
3,3	3	3	4	3	13	20	65%	6,5
2,5	0	0	0	0	0	20	0	6,5
Controle	0	0	0	0	0	20	0	6,5

#### 6.5.3.4. Determinação da medida CE<sub>50;48h</sub>

Ao final do ensaio, foi calculada a porcentagem de imobilidade para cada concentração em relação ao número total de organismos utilizados. A medida CE<sub>50;48h</sub> foi determinada aplicando-se o método estatístico Trimmed Spearman–Kärbe (ABNT, 2004).

### Resultados:

- CE<sub>50;48h</sub>: 3,24 mg/L;
- Intervalo de confiança ( $p < 0,05$ ): 3,01 a 3,49 mg/L.

Analisando-se os resultados obtidos e aplicando-se o teste estatístico de Trimmed-Spearman-Karbe, verificou-se que na exposição por 48 h à concentração de cromo III de 5,0 mg/L, o índice de mortalidade foi de 100%. Na exposição por 48 h à concentração de cromo III de 3,3 mg/L, a mortalidade foi de 65% dos indivíduos expostos. A mortalidade de 50% frente à exposição por 48 h (CE<sub>50;48h</sub>) foi alcançada com uma concentração de cromo III de 3,24 mg/L, medida que significa que 3,24 mg de cromo III diluídos em 1 000 ml de água de boa qualidade causam efeito tóxico agudo em *D. similis* em 48 h. É importante salientar que o pH foi mantido na faixa de 6,0 a 6,5.

O uso do teste de toxicidade aguda é uma ferramenta importante para estimar o potencial de impacto ambiental da substância e os efeitos tóxicos em organismos aquáticos. Em nível de proteção ambiental, essa informação é importante quando comparada com a concentração de cromo III encontrada nas emissões de efluentes e nos corpos hídricos.

Os níveis de cromo III verificados nos corpos receptores dos efluentes de três curtumes sul-mato-grossenses apresentaram concentração máxima de 0,49 mg/L, não oferecendo, portanto, risco de toxicidade a *D. similis*.

Verifica-se que o valor estipulado para cromo na Resolução 357/2005 do CONAMA é bem inferior à concentração efetiva que causa efeito tóxico a *D. similis*.

No trabalho realizado por MARÍÑO-BALSA *et al.* (2000), em que se utilizou cloreto de cromo em teste de toxicidade aguda com larvas do camarão *Palaemon serratus*, obteve-se CE<sub>50;72h</sub> de  $12,486 \pm 1,683$  µg de cromo III por litro.

Outro estudo, realizado com várias espécies aquáticas, mostrou que, devido à baixa solubilidade dos compostos de cromo III (condições experimentais de pH 7,0 ou maior), este não se mostrou tóxico a bactérias, algas marinhas ou peixes. Somente espécies de *Daphnia* se mostraram sensíveis, em concentrações na ordem de 6 a 9 mg/L (BOSSCHE *et al.*, 1997).

Ainda são poucos os estudos de toxicidade que utilizam cromo III disponíveis para comparação.

#### 6.5.4. Conclusões

A concentração efetiva  $CE_{50;48h}$  obtida, nas condições do teste, foi de 3,24 mg de cromo III por litro.

A concentração mínima de cromo III que não apresenta toxicidade aguda a *D. similis*, de acordo com os resultados, foi de 2,5 mg/L na faixa de pH de 6,0 a 6,5. Esse nível é superior ao limite máximo recomendado na Resolução 357/2005 do CONAMA de 0,5 mg/L de cromo.

## 7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES GERAIS

### 7.1. CONCLUSÕES

- Foram estudadas e investigadas as formas químicas de cromo emitidas por três curtumes localizados no estado de Mato Grosso do Sul. Encontrou-se apenas cromo III, não sendo detectada a forma mais perigosa do elemento: cromo VI.
- Em relação a legislação vigente, os níveis de cromo III nos efluentes dos curtumes não podem ser considerados satisfatórios.
- As águas e os sedimentos coletados nas nascentes dos rios não evidenciaram contaminação causada por cromo.
- A análise das alterações provocadas nos corpos hídricos após a incorporação dos efluentes dos curtumes mostrou degradação da qualidade da água, mais pronunciada no caso do curtume A.
- A avaliação das alterações causadas nos sedimentos após o lançamento dos efluentes mostrou um leve aumento das concentrações de cromo no caso dos curtumes A e C.
- Verificou-se que a concentração de cromo III com efeito tóxico agudo a *D. similis* é bem superior aos valores estipulados para cromo pela legislação.
- Foram elaboradas recomendações para minimizar os efeitos indesejáveis do cromo procedente das indústrias processadoras de couro.

## **7.2. RECOMENDAÇÕES**

Os resultados obtidos revelam a necessidade de controlar a implantação de processos de reciclagem do cromo e sistemas de tratamento de efluentes em curtumes.

Recomenda-se empreender pesquisas visando novas formas de tratamento para aplicação em curtumes existentes e, em especial, nos que se pretende construir.

De modo a dirimir dúvidas, é mister melhorar os procedimentos de fiscalização em Mato Grosso do Sul e adequar o mais prontamente possível a legislação estadual à legislação federal no que se refere aos valores máximos permitidos para emissões de cromo.

Quanto aos sedimentos, recomenda-se desenvolver uma rede mais abrangente para seu monitoramento, permitindo detectar a formação latente de depósitos de cromo.

Além disso, cabe desenvolver estudos químicos voltados à natureza e solubilidade dos compostos de coordenação de cromo III nos diferentes ambientes naturais.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H.I.; HEGEMANN, W.; GENSCHOW, E. The elimination of chromium in the treatment of tannery industrial wastewater. **Environmental Management and Health**, v. 8, n. 2, p. 73-79, 1997. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 jul. 2005.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 12713**: ecotoxicologia aquática – toxicidade aguda – método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea). 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ACKERLEY, F.; GONZALEZ, C.F.; KEYLAN, M.; BLAKE, R.; MATIN, A. Mechanism of chromate reduction by the *Escherichia coli* protein, NfsA, and the role of different chromate reductases in minimizing oxidative stress during chromate reduction. **Environmental Microbiology**, v. 6, n. 8, p. 1462-1491, 2004.
- AITIO, A.; JÄRVISALO, J.; KIILUNEN, A.; TOSSAVAINEN, M.; VAITTINEN, P. Urinary excretion of chromium as an indicator of exposure to trivalent chromium sulphate in leather tanning. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 54, n. 3, p. 241-249, 1984. Disponível em: <www.springerlink.com>. Acesso em: 12 fev. 2005.
- ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.V.; FERNANDO, F. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: DESA, 2001.
- ANTUNES, P.B. **Direito ambiental**. 7. ed. Rio de Janeiro: Lumen Juris, 2004.
- APHA (American Public Health Association). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. [s.l.]: APHA/AWWA/WPCF, 1998.
- APHA (American Public Health Association). **Sediment quality chemical criteria**. 2002. Disponível em: <http://www.apha.com>. Acesso em: 9 set. 2006.
- ASMUS, C.I.R.F. **Toxicologia dos metais pesados: chumbo, cromo e arsênio**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1999. Disponível em: <www.ufrj.gov.br>. Acesso em: 3 mar. 2005.
- ATTILIO, A.; MELODIA, F. Reduction of hexavalent chromium by the earthworm *Eisenia foetida* (Savigny). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 21, n. 11, p. 92-100, 2004. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em 7 fev. 2004.
- BAJZA, Z.; VRCEK, I.V. Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 50, n. 1, p. 15-18, 2001. Disponível em: <http://www.idealibrary.com>. Acesso em: 12 fev. 2005.
- BARTLETT, R.J. Chromium oxidation in soils and water: measurements and mechanisms. In: SERRONE, D.M. (Ed.). **The chromium symposium**. Pittsburgh: Industrial Health Foundation, 1986.
- BEAL, L. **Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluentes de curtume**. 1995. Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- BOSSCHE, V.V.; GAVEND, G.; BRUN, M. Chromium tanned leather and its environmental impact. **The Chromium File**, n. 4, 1997. Disponível em: <http://www.idealibrary.com>. Acesso em: 12 fev. 2005.
- BRANCO, S.M. **Poluição: a morte de nossos rios**. São Paulo: CETESB, 1972.
- BRANCO, S.M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. 3. ed. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1986.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Política Nacional de Meio Ambiente.

BRASIL. Decreto n.º 99.274, de 6 de junho de 1990. Regulamenta a Lei n.º 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei n.º 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, e dá outras providências. Disponível em: <[www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/Antigos/D99274.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/Antigos/D99274.htm)>. Acesso em: 24 out. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.º 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 2004a.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n.º 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. 2004b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

CLAAS, I.C.; MAIA, R.A.M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: SENAI-RS, 1994.

DIAMANTINO, T.C.; GUILHERMINO, L.; ALMEIDA, E.; SOARES, M.V.M. Toxicity of sodium molybdate and sodium dichromate to *Daphnia magna* Straus evaluated in acute, chronic and acetylcholinesterase inhibition tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, n. 3, p. 253-259, 2005.

DUBEY, C.S.; SAHOO, B.K.; NAYAK, N.R. Chromium (VI) in waters in parts of Sukinda Chromite Valley and health hazards, Orissa, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 67, n. 4, p. 541-548, 2001.

DUFFUS, J.H. **Environmental toxicology**. Edinburgh: Edward Arnold, 1980. (Resource and Environmental Sciences Series.)

EPA (Environmental Protection Agency). **Water quality criteria 1972**. Washington: EPA, 1972.

EPA (Environmental Protection Agency). **Short term methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms**. 2nd ed. Washington: EPA, 1985.

FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente). Divisão de Qualidade de Água e Solo. **Monitoramento do impacto ambiental da atividade de beneficiamento do couro no meio hídrico**: Projeto Rede Dirigida. Belo Horizonte: FEAM, 2002.

GHERARD-GOLDEINSTEIN, E.; BERTOLETI, E.; ZAGATTO, P.A.; ARAÚJO, R.P.A.; RAMOS, L.L.C. **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 1990.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2nd. ed. London: Butterworth Heinemann, 1998.

GUIMARÃES, E.S.; LACAVA, P.M.; MAGALHÃES, N.P. Avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis* na água captada no Rio Paraíba do Sul e processada na estação de tratamento água do município de Jacareí – SP – Brasil. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 124-130, 2005.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. **Manual Básico de processamento do couro**. Porto Alegre: SENAI, 1994.

INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. **Encyclopaedia of occupational health and safety**. Tiesky: [s.l.], 1974. v. 2.

JORDÃO, C.P.; SILVA, A.C.; PEREIRA, J.L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 47, 1999.

JOST, P.T. **Tratamento de efluentes de curtumes**. Rio de Janeiro: CNI, 1989.

JOUANY, J.M.; VASSEUR, P.; FERARD, J.F. Ecotoxicité directe et intégrée du chrome hexavalent sur deux niveaux trophiques associés: *Chlorella vulgaris* et *Daphnia magna*. **Environmental Pollution**, v. 27, n. 3, p. 207-221, 2003.

KEATING, K.I. A system of defined (sensu stricto) media for *Daphnia* (cladocera) culture. **Water Research**, v. 19, n. 1, p. 73, 1985.

KLEIN, B. Age as a factor influencing results in the acute daphnid test with *Daphnia magna* Straus. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1419-1424, 2000. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 3 mar. 2005.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environment Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000. Acesso em: 12 jul. 2005.

KOUKAL, B.; DOMINIK, J.; VIGNATI, D.; ARPAGAUS, B.; SANTIAGO, S.; OUDDANE, B.; BENAABIDATE, L. Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). **Environment Pollution**, v. 131, p. 163-172, 2004. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/envints>. Acesso em: 12 jul. 2005.

LANGERWERF, J.S.A.; BAKKEREN, H.A.; JONGEN, W.M.T. A comparison of the mutagenicity of soluble trivalent chromium compounds with that of potassium chromate. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 9, p. 92-100, 1985. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 7 fev. 2005.

LEITE, M.A. **Análise e aporte da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plânctons e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana, SP**. 2002. Tese (doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

MARIÑO-BALSA, J.C.; POZA, E.; VAZQUEZ, E.; BEIRAS, R. Comparative toxicity of dissolved metals to early larval stages of *Palaemon serratus*, *Maja squinado*, and *Homarus gammarus* (Crustacea: Decapoda). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n. 3, p. 345-351, 2000.

MATO GROSSO DO SUL. Deliberação CECA (Conselho Estadual de Controle Ambiente) n.º 003, de 20 de junho de 1997. Dispõe sobre a preservação e utilização das águas das bacias hidrográficas do Estado de Mato Grosso do Sul, e dá outras providências.

MATO GROSSO DO SUL. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Mato Grosso do Sul (SEMA). **Relatório de licença ambiental**. Campo Grande: SEMA, 2004.

MATOS, W.O. **Estudos de procedimentos analíticos para determinação de cromo (VI) e cromo (III) em amostras sólidas**. 2006. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

MATSUMOTO, S.T.; MARIN-MORALES, M.A. Ação do cromo trivalente e hexavalente sobre a célula. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA, 8., 2004, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Papper Print, 2004. p. 125.

McLEOD, M.N.; GOLDEN, N.R. Chromium treatment of depression. **The International Journal of Neuropsychopharmacology**, v. 3, p. 311-314, 2000.

MOTA, J.S. **Eco-eficiência: avaliação de sustentabilidade de indústria do couro no MS**. 2001. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento Sustentável) – Universidade de Brasília, Brasília, 2001.

NASCIMENTO, M.R.L. **Proposição de valores de referência para concentrações de metais e metalóides em sedimentos limnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tiête-SP.** 2003. Tese (doutorado em Ciências) – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2003.

NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E. **Chromium in the natural and human environments.** Ontario: Wiley Inter-Science, 1988.

OECD (Organization for Economic and Co-operation Development). ***Daphnia* sp. acute immobilisation test.** Paris: OECD, 2004. (Guideline for testing of chemicals, 202, updated 13 Apr. 2004.)

OLIVEIRA, D.M. **Avaliação da qualidade das águas utilizando índices ambientais e um estudo de metais em águas, sedimentos e macrófitas no Lago do Amor.** 2005. Dissertação (mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2005.

OLSZEWER, E. **Tratado de medicina ortomolecular.** 2. ed. São Paulo: Nova Linha, 1997.

PACHECO, J.W.F. **Curtumes.** 2. ed. São Paulo: CETESB, 2005.

PAULO, M.L. **Monitoramento informal nos curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul.** 2006. Dissertação (mestrado em Ciência da Informação) – Universidade de Brasília e UNIDERP, Brasília, 2006.

PORTELA, C.M.S. **Avaliação ecotoxicológica do arroio Sapucaia, RS, com a utilização de diferentes metodologias em água superficial e sedimento.** 2002. Dissertação (mestrado EM Ecologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

PORTMANN, J.E. **Possible dangers of marine pollution as a result of mining operations for metal ores.** Rome: [s.n.], 1970.

RAMESSUR, R.T.; RAMJEAON, T. Determination of lead, chromium and zinc in sediments from an urbanized river in Mauritius. **Environment International**, v. 28, n. 4, p. 315-324, 2002.

RICHARDSON, R.J. **Pesquisa social: métodos e técnicas.** São Paulo: Atlas, 1999.

ROBBINS, L.S.; KUMAR, V.; COTRAN, S.R. **Patologia Estrutural e Funcional.** 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

RODGHER, S.; ESPINDOLA, E.L.E.; ROCHA, A.; FRACÁCIO, R.; PEREIRA, R.H.G.; RODRIGUES, M.H.S. Limnological and toxicological studies in the cascade of reservoirs in the Tiête River. **Brazilian Journal of Biology**, v. 65, n. 4, p. 695-710, 2005.

ROUPH, C. **Chimie et environnement: chimie des solutions.** Ales: École des Mines d'Ales, 1998.

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F.M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos.** Salvador: CRA, 2001.

SLABBERT, J.L.; VENTER, E.A. Biological essays for aquatic toxicity testing. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 10-11, p. 367-373, 1999.

TAVARES, T.; CARVALHO, M.; FERNANDO, M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L. **Wasterwater engineering: Treatment, Disposal and reuse.** 3rd ed. Singapore: McGraal-Hill, 1991.

TOLGYESSY, J. **Chemistry and biology of water, air and soil environmental aspects.** Bratislava: Elsevier Science, 1993.

TRABALKA, J.R.; GEHR, C.W.N. An observation on the toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*. **Toxicology Letters**, v. 1, n. 3, p. 131-135, 2002.

TRINDADE, M.C.S.; MACHADO, R.; ROMANELLI, M. Monitoramento do impacto ambiental da atividade de beneficiamento do couro no meio hídrico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Anais...**, Joinville, 2003.

UNEP (United Nations Environmental Programme). **A workbook for trainers: cleaner production in leather tanning**. 2000. Disponível em: <<http://www.unep.com>>. Acesso em: 12 fev. 2005.

UNIDO (United Nations Industrial Development Organization). **Pollutants in tannery effluents**. 1995. Disponível em: <<http://www.unido.com>>. Acesso em: 7 fev. 2005.

UNIVILLE (Universidade da Região de Joinville). **Relatório final do projeto Canal do Linguado, estudos da biota marinha e química ambiental da Baía de Babitonga**. Joinville: Univille, 2004.

WALSH, A.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent: I – An assessment of techniques and the role of organic Cr(III) complexes. **Water Research**, v. 30, n. 10, p. 2393-2400, 1996a.

WALSH, A.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent: II – Speciation in the effluent and in a receiving estuary. **Water Research**, v. 30 . n. 10, p. 2401-2412, 1996b.

ZAR, J.H. **Biostatistical analysis**. 2th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1984.

## GLOSSÁRIO

**Águas doces:** Águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%.

**Águas salgadas:** Águas com salinidade igual ou superior a 30‰.

**Águas salobras:** Águas com salinidade superior a 0,5‰ e inferior a 30‰.

**Águas superficiais:** Águas que se localizam na camada superior de corpos hídricos.

**Atividades antrópicas:** Atividades relacionadas com uma ação humana.

**Atividades antropogênicas:** Atividades introduzidas pela ação do homem, ou seja, originadas dessa ação e produzindo interferências dela decorrentes.

**Bioacumulação:** Processo de acumulação de contaminantes em organismos vivos, vegetais ou animais e que pode atingir o homem. A bioacumulação é devida ao lançamento de resíduos ou dejetos, mesmo em pequenas quantidades, no meio ambiente, principalmente nas águas. Sua importância depende da taxa de metabolismo ou de eliminação dos produtos, em cada organismo aquático.

**Bioindicador:** Indicador baseado em organismo vivo.

**Biota:** Conjunto de seres vivos de uma região.

**Ciclo hidrológico:** Constante estado de transformação da água na Terra, envolvendo evaporação, condensação, chuvas, infiltração nos lençóis subterrâneos, escoamento superficial aos rios e oceanos e nova evaporação, que dá início a novo ciclo.

**Corpos hídricos e recursos hídricos:** Águas superficiais e subterrâneas utilizadas para algum fim relacionado com atividades humanas.

**Corpo receptor:** Corpo hídrico superficial que recebe o lançamento de um efluente.

**Demanda bioquímica de oxigênio:** Medida que exprime o valor da poluição produzida por matéria orgânica oxidável biologicamente. Corresponde à quantidade de oxigênio que é consumida pelos microrganismos do esgoto ou águas poluídas na oxidação biológica, sob dada temperatura e por um intervalo de tempo convencional.

**Demanda química de oxigênio:** Medida de capacidade de consumo de oxigênio necessário para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente na água residual. É expressa como a quantidade de oxigênio consumido pela oxidação química em teste específico.

**Diátese hemorrágica:** Coagulação intracelular disseminada, sobretudo na microcirculação.

**Ecossistema:** Sistema integrado de seres vivos e ambiente físico. É a unidade funcional básica com a qual lidamos, pois inclui tanto os organismos como o ambiente não-vivente, cada qual influenciando as propriedades do outro.

**Efluente:** Conjunto de resíduos ou despejos, tratados ou não, de origem agrícola, industrial ou doméstica.

**Efluente doméstico:** Conjunto de resíduos ou despejos líquidos provenientes das habitações, estabelecimentos comerciais, instituições e edifícios públicos.

**Efluente industrial:** Conjunto de resíduos ou despejos gerados por atividade industrial.

**Efluente líquido bruto:** Parte líquida dos esgotos que não passou por um processo de tratamento.

**Efluente líquido tratado:** Parte líquida dos esgotos que já passou por um tratamento.

**Estudo de impacto ambiental:** Identificação e avaliação das conseqüências de uma atividade humana (plano, política, projeto construção etc.) sobre os meios físico, biótico e antrópico, destinando-se a propor medidas mitigadoras para os impactos negativos e promover o aumento de benefícios.

**Flotação:** Propriedade que um corpo possui de permanecer na superfície do meio líquido.

**Impacto ambiental:** Qualquer alteração significativa no meio ambiente, afetando um ou mais de seus componentes, provocada por ação humana.

**Jusante:** Área ou ponto situado a menor altitude que outro em uma corrente fluvial. Indica a direção da foz ou final de um curso d'água.

**Lodo:** Substância semilíquida resultante da decantação de sólidos em suspensão e de microrganismos.

**Manancial:** Fonte perene e abundante de água, podendo ser superficial ou subterrânea.

**Mata ciliar:** Conjunto da vegetação que está às margens de um rio, em um raio de 15, 30 ou 50 m, dependendo das dimensões do rio.

**Monitoramento:** Medição ou verificação contínua ou periódica de parâmetros de qualidade e quantidade de água, utilizada para acompanhamento da condição e controle da qualidade do corpo d'água.

**Montante:** Área ou ponto situado a maior altitude que outro em uma corrente fluvial. Indica a direção da nascente ou início de um curso d'água.

**Níveis tróficos:** Os diversos estágios de transferência de energia alimentar a partir dos vegetais aos demais organismos.

**Poluentes:** Substâncias que têm a capacidade de degradar ou prejudicar um meio natural.

**Poluição:** Ato ou efeito de degradar um ambiente natural, com prejuízo à saúde e/ou ao meio ambiente.

**Relatório de impacto ambiental:** Documento que apresenta os resultados de estudos técnicos e científicos de avaliação de impacto ambiental. Constitui um documento do processo de avaliação de impacto ambiental e deve esclarecer todos os elementos da proposta em estudo, de modo que estes possam ser divulgados aos grupos sociais interessados e instituições para a tomada de decisões.

**Resíduo:** Material líquido ou sólido que resta após um processo físico ou químico de extração de produtos maiores.

**Sólidos sedimentáveis:** Materiais sólidos que se sedimentam em uma ou duas horas.