

Fracionamento de cromo em águas superficiais por ultrafiltração tangencial

Monique Dias Corrêa de Souza¹
Joanna Santos Neves¹
Olga Venimar de Oliveira Gomes²
Sílvia Maria Sella³
Eduardo Duarte Marques⁴
Emmanoel Vieira Silva-Filho^{1*}

¹Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense (UFF) – Niterói (RJ), Brasil.

²Instituto Três Rios, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) – Três Rios (RJ), Brasil.

³Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UFF – Niterói (RJ), Brasil.

⁴Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Superintendência Regional de Belo Horizonte – Belo Horizonte (MG), Brasil.

*Autor correspondente: geoemma@vm.uff.br

Resumo

Foram analisadas amostras de águas superficiais da Bacia de Drenagem contribuinte à Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil, com o intuito de avaliar o papel das frações particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida, na mobilidade/disponibilidade do cromo, por ultrafiltração tangencial (UF). As águas foram classificadas como classe 2, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, por tratar-se de águas superficiais, destinadas ao abastecimento doméstico. As concentrações totais de cromo, encontradas em todas as amostras, estavam dentro do nível máximo permitido pela legislação. A espécie predominante observada foi de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$. Durante o período chuvoso, as concentrações de cromo variaram de 0,01–0,44 mg L^{-1} , e foram preferencialmente associadas à fração particulada. No entanto, as concentrações foram uma ordem de grandeza maior nos pontos a montante, quando comparadas aos pontos a jusante do sistema. Durante a estação seca, as concentrações de cromo variaram de 0,01–0,17 mg L^{-1} , e foram preferencialmente associadas à fração verdadeiramente dissolvida, com um comportamento homogêneo ao longo do sistema. Por outro lado, a fração coloidal não mostra diferenças significativas entre os períodos estudados. As diferenças observadas pela associação preferencial do cromo podem ser devido ao tratamento de águas municipais, bem como pelo sistema de distribuição.

Palavras-chave: cromo, ultrafiltração tangencial, águas fluviais.

Abstract

Surface waters samples from a drainage basin connected to Sepetiba bay, Rio de Janeiro, Brazil, were collected aiming to evaluate the role of the particulate, colloidal and truly dissolved fractions in chromium mobility / availability by tangential ultrafiltration (UF). The waters were classified as class 2, according to CONAMA Resolution 357/2005, due the surface water intended to domestic supply. The concentrations of total chromium found in all samples were within the maximum level allowed by law. The predominant species observed was $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$. During the wet period, chromium concentrations ranged from 0.01 to 0.44 mg L^{-1} and were preferentially associated to particulate fraction. Moreover, the concentrations were one order of magnitude higher in the upstream when compared to downstream of the diversion system. During dry season chromium concentrations ranged from 0.01 to 0.17 mg L^{-1} and were preferentially associated to truly dissolved fraction, with a homogeneous behavior along of river diversion system. On the other hand the colloidal fraction does not show differences between the studied periods. The differences observed on preferential chromium association must be considered by municipal treatment waters as well as by distribution system.

Keywords: chromium, cross flow ultrafiltration, fluvial waters.

1. INTRODUÇÃO

Os rios e estuários são considerados a principal via de transporte de materiais resultantes dos processos antrópicos e naturais, e estabelecem a conexão entre continente e oceano (Carvalho *et al.* 2002, Monbet 2004). Essas regiões vêm sofrendo importantes transformações, por serem suscetíveis tanto à contaminação direta (através da urbanização, atividade portuária e industrial) quanto à indireta, por deposição atmosférica e/ou através do aporte de rios que drenam localidades urbanizadas onde portos e/ou indústrias foram implantados (Franz 2004).

O fracionamento geoquímico dos elementos é essencial para a compreensão da mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade de espécies químicas no meio aquático. A associação dos elementos traço com os carreadores de diferentes classes de tamanho determina seu transporte. Considerando a importância da fração coloidal em águas naturais, as determinações das frações particulada e dissolvida, são insuficientes para prever a mobilidade e disponibilidade de elementos traço (contaminantes ou não) nos ambientes aquáticos (Worms *et al.* 2010). Uma das técnicas utilizadas para o isolamento de colóides é o sistema de ultrafiltração tangencial (UF), nessa técnica de fracionamento de amostra, a retenção ou rejeição de compostos ocorre em função de fatores como o tamanho molecular, forma, força iônica, pH e concentração dos componentes (Zhao *et al.* 2000).

A ultrafiltração permite conhecer com mais detalhe a distribuição dos elementos dentro do ecossistema, possibilitando relacionar de maneira mais estreita as estruturas biológicas-biogeoquímicas (Lead *et al.* 1999). Através de fracionamento detalhado obtêm-se, por sucessivas filtrações (malhas superiores a 0,5 μm), seguida de ultrafiltragens (várias malhas inferiores a 0,5 μm — por exemplo, 0,22 μm , 1 kDa, 10 kDa, 100 kDa), a separação das frações: particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida.

A filtração pode ser realizada de dois modos operacionais diferentes: filtração com fluxo normal e com fluxo tangencial. A diferença entre esses dois modos está no fluxo contínuo do fluido (direto ou tangencialmente à membrana filtradora). Na filtração normal (NFF – *Normal Flow Filtration*) o fluido é levado diretamente em direção à superfície de membrana, sob uma pressão aplicada. As partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e se acumulam na sua superfície, sendo uma desvantagem operacional. Já na filtração tangencial (TFF – *Tangential Flow Filtration*), o fluido é bombeado tangencialmente ao longo da superfície da membrana. Assim como em NFF, partículas e macromoléculas que são muito grandes para atravessar os poros de membrana são retidas no lado contra a corrente. Na filtração tangencial, os componentes retidos não se acumulam na superfície da membrana, pois eles são varridos ao longo do sistema pela força de fluxo tangencial, o que

torna esse processo ideal para separações de partículas em fluidos (Millipore 2007).

Entre os metais traço de relevância ambiental, destaca-se o cromo (Cr), que está presente em ambientes aquáticos e pode se acumular no corpo humano via ingestão e/ou inalação. O cromo é um metal de transição com seis estados de oxidação, porém somente as espécies Cr(III) e Cr(VI) possuem interesse tanto do ponto de vista ambiental quanto biológico. Os efeitos do cromo são dependentes do seu estado de oxidação, pois o Cr(VI) é altamente móvel e considerado tóxico, por ser um agente carcinogênico, mesmo em baixas concentrações, enquanto que o Cr(III) é um micronutriente essencial para os seres humanos, além de pouco móvel (Manzoori *et al.* 1996).

Portanto a mobilidade e a disponibilidade do cromo nas águas naturais estão diretamente relacionadas com a espécie, que por sua vez são controladas pelas características físico-químicas dos sistemas aquáticos. É possível notar que, em ambientes aquáticos redutores com maior acidez, a espécie predominante é o cromo trivalente, onde se destacam as seguintes formas: Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, já em ambientes oxidantes e alcalinos a espécie hexavalente é predominante e ocorre nas formas de: HCrO_4^- e CrO_4^{2-} (Xing & Beauchemin 2010).

A presença de cromo em águas naturais pode estar associada aos processos de contaminação de origem antrópica, ligada a atividades como indústrias de transformação e beneficiamento de metal e do tratamento de madeira, curtumes, mineração e indústrias de manufaturas de pigmentos, de filmes fotográficos e de inibidores de corrosão. A ocorrência natural está associada a incêndios florestais, erupções vulcânicas (Silva & Pedrozo 2001) e via intemperismo, principalmente de rochas máficas-ultramáficas (Faure 1998).

Na água do mar a concentração de Cr é normalmente muito baixa (cerca de 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$), enquanto concentrações ligeiramente mais elevadas são encontradas em ambientes de água doce (inferior a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Segundo Scott *et al.* (2011), foram encontradas concentrações de Cr total variando de 10–4900 $\mu\text{g L}^{-1}$, na Cidade de Oklahoma.

Considerando, portanto, o interesse ambiental e biológico do Cr nos ambientes aquáticos, conhecer seu fracionamento nos permite identificar/quantificar em que fração o elemento está preferencialmente associado e, por conseguinte, conhecer sua dinâmica de transferência na interface continente-oceano (Zhou *et al.* 2004).

O objetivo desse trabalho é avaliar o papel das frações particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida, na mobilidade/biodisponibilidade de cromo, no sistema de transposição de águas do Rio Paraíba do Sul, que serve de fonte no abastecimento público da cidade do Rio de Janeiro, utilizando para isto o fracionamento pela técnica de UF.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Área de estudo

O presente trabalho foi desenvolvido no sistema de transposição de águas do Rio Paraíba do Sul, que deságua na Baía de Sepetiba. Nessa área, foram determinados quatro pontos de amostragem (Figura 1): P-01: Rio Paraíba do Sul em Barra do Piraí, RJ (ponto de amostragem localizado antes da transposição de águas); P-02: Reservatório do Vigário (ponto localizado em uma área com intensa modificação nos cursos fluviais, no alto da Serra das Araras – Rodovia Rio São Paulo); P-03: Canal de São Francisco (ponto situado após o sistema de transposição de águas), onde são descartados efluentes industriais e urbanos do município de Itaguaí; e P-04: Rio Itingussú – Barragem da CEDAE (originalmente pertencente à Bacia de drenagem da Baía de Sepetiba – drena área com características geológicas distintas da Bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul).

Essa área é objeto de intensa antropização, considerando que partes dos rios apresentam modificações em seus cursos naturais. A área, que integra importantes eixos rodoferroviários, é caracterizada por grande adensamento populacional e sítios industriais instalados na região, como, por exemplo, a Cia Siderúrgica do Atlântico, a Casa da Moeda, a Termoeletrica de Santa Cruz, etc. Na região central, as principais atividades agrícolas são a oleicultura e a fruticultura, predominando a cultura da banana e do coco. Na região do canal de São Francisco há uma intensa atividade agropecuária, com o lançamento de efluentes *in natura* no sistema de drenagem dessa bacia.

A bacia hidrográfica contribuinte à Baía de Sepetiba abrange aproximadamente 2.711 km², incluindo a Restinga da Marambaia e as ilhas no interior da Baía (Franz 2004).

O canal de São Francisco é responsável por cerca de 86% de água doce que é drenada para a Baía de Sepetiba. Este canal é abastecido pelo Rio Guandu, que teve sua vazão modificada de 20 m³ para 160 m³, após transposição do rio Paraíba do Sul (Molisani *et al.* 2004).

Quanto aos aspectos geológicos, a área de estudo abrange a geologia do trecho médio da Bacia do Rio Paraíba do Sul e da Bacia de Sepetiba. A geologia do trecho médio da Bacia do Rio Paraíba do Sul, representado pelo P-01, consiste em um Sillimanita-granada-muscovita-biotita gnaisses bandados, com eventual intercalação de biotita-gnaiss. Essa unidade geológica ainda pode conter intercalações de mármore, rochas calcissilicáticas, gondito, anfibolito e quartzito. O P-02 – Reservatório do Vigário – está inserido na Suíte Serra das Araras, formado por granito de granulação grossa, enriquecido em granadas e com enclaves de paragnaisses. Também são comuns, nesse granito, fácies leucograníticas contendo sillimanita-granada-muscovita-biotita com turmalina negra como mineral acessório. O P-03 – Canal de São Francisco – por sua vez, está inserido no domínio da baixada da Bacia de Sepetiba formado por depósitos flúvio-granulares do Quaternário, e finalmente, o P-04 – Rio Itingussú – está inserido na geologia do domínio serrano da Bacia de Sepetiba, formado por Gnaiss tonalítico intrudidos por veios e bolsões de Leucogranitos.

Em relação a pluviosidade da área de estudo, o período seco está compreendido de abril a agosto e o período chuvoso de setembro a março, onde a média histórica de 1997–2011 (Geo Rio 2013) variou de 37 a 117 mm para o período seco e de 62 a 172 mm para o período chuvoso (Figura 2).

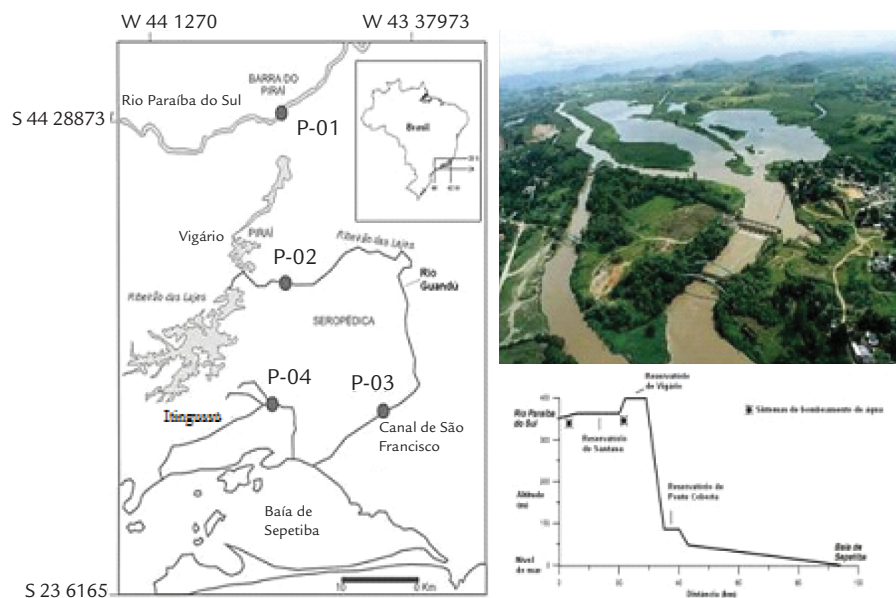


Figura 1

Mapa da área de estudo e localização das estações de amostragem na região da transposição do Rio Paraíba do Sul. À direita, um registro fotográfico da região de transposição de águas e um gráfico esquematizando o sistema de transposição.

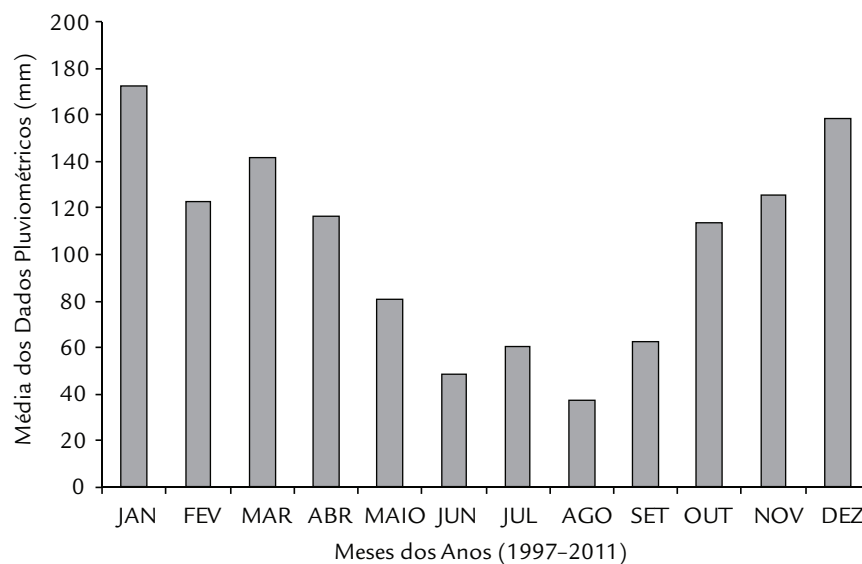


Figura 2
Média histórica dos dados pluviométricos
entre os anos de 1997–2011
(GEO RIO, 2013).

2.2 Coletas e tratamento das amostras

As amostragens das águas superficiais foram realizadas em sazonalidade seca (abril–agosto) e chuvosa (setembro–março), entre os anos de 2009–2010 e 2011. Durante a etapa de amostragem, as variáveis pH, potencial redox (Eh), temperatura, condutividade elétrica, salinidade, total de sólidos dissolvidos e oxigênio dissolvido (OD) foram determinadas *in situ* com uma sonda multiparamétrica HANNA, modelo HI9828. Depois de mensurados os parâmetros físico-químicos, as amostras de água superficial foram coletadas em garrafas de polietileno, previamente descontaminadas, de aproximadamente 50 L, pré-filtradas no campo, em uma malha de polipropileno com porosidade de 63 μm .

As amostras foram acondicionadas em isopor, no escuro, em temperatura ambiente, e imediatamente transportadas ao laboratório. No laboratório, as amostras de água foram processadas no equipamento de UF Millipore Pellicon 2 (Millipore 2007), constituídas externamente de polietersulfona e internamente por celulose regenerada, utilizando-se membranas de polietersulfona e celulose regenerada com porosidades de 0,1 μm , 10 kDa, 1 kDa. A avaliação do desempenho do sistema de UF foi realizada utilizando as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), o que permitiu avaliar possíveis perdas por sorção nas paredes da membrana/sistema de filtração, pelo uso anterior do equipamento. Durante a UF, alíquotas de cada uma das amostras foram coletadas para a determinação das concentrações de COD, fixadas com H_3PO_4 10% (v/v), acondicionadas em frascos âmbar e mantidas sob-refrigeração até o momento da análise. As concentrações de COD foram determinadas em analisador de carbono HiperToc (Analisador de COT – Thermo

Fischer Scientific), utilizando o método de oxidação com persulfato de sódio e detecção por ultravioleta, de acordo com o protocolo 5310C (Standard Methods 1995). Os resultados mostram que o percentual de recuperação foi acima de 80% para a maioria dos pontos de amostragem, indicativo da excelente eficiência da UF no fracionamento das amostras.

Outra sub-amostra foi coletada em cada um dos pontos de amostragem para determinação das concentrações de nutrientes (N-NO_2^- , N-NO_3^- , N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-}) e sílica (SiO_2), utilizando métodos colorimétricos em espectrofotômetro Instrutherm (UV-2000A), nos comprimentos de onda e reagentes específicos (Carmouze 1994).

Vale ressaltar que todos os materiais utilizados na determinação de elementos traço foram inicialmente lavados com água corrente, detergente comercial não fosfatado (Detertec) e escova. Em seguida esse material foi enxaguado e totalmente imerso em banho de detergente comercial 5% v/v (Detertec) por até 48 horas. Após esse período, o material foi enxaguado com água da torneira (cinco vezes) e água destilada (três vezes). Após o enxague, o material foi mantido por mais 48 horas em banho de solução ácida (HNO_3 10% v/v). Finalmente, os materiais foram retirados do banho com auxílio de luvas de polietileno e lavados com água ultrapura (Milli-Q). Os banhos de detergente e ácido foram preparados em recipientes plásticos com tampa. Durante todo o processo de limpeza, os materiais foram colocados em bandejas plásticas limpas. Todos os reagentes utilizados durante o procedimento de lavagem dos materiais foram de grau analítico e água de alta pureza, purificada através do sistema *Milli-Q plus* (Millipore – EUA).

2.3 Fracionamento por Ultrafiltração Tangencial

O fracionamento de 50 L de amostra processada no sistema de UF resultou nas seguintes frações: Fração 1 (F1 < 0,1 µm) resultando em um concentrado (C1 > 0,1 µm, 0,5 L); Fração 2 (F2 < 10 kDa) resultando em outro concentrado (C2 > 10 kDa, 0,5 L); e finalmente a Fração Verdadeiramente Dissolvida (FVD < 1 kDa) resultando em outro concentrado (C3 > 1 kDa, 0,5 L), conforme Figura 3. Admite-se como fração particulada todo o conteúdo retido em C1 > 0,1 µm. Por outro lado, a fração coloidal corresponde ao somatório do conteúdo retido em C2 e C3. Aliquotas em triplicata, de cada concentrado (C1, C2 e C3) e da fração verdadeiramente dissolvida (FVD) foram acidificadas com HNO₃ Suprapuro 2% (v/v).

A determinação dos elementos-traço foi feita por ICP-MS (Espectrometria de massa com Plasma Indutivamente Acoplado), de baixa resolução (quadropolo), da marca Thermo (*Thermo Fisher Scientific*, Alemanha), modelo XSERIES 2, equipado com câmara cônica e nebulizador concêntrico Meinhard®. Com o objetivo de reduzir as inter-

ferências causadas por ³⁵Cl¹⁶O¹H no ⁵²Cr, o espectrômetro foi operado no modo TCC (Tecnologia de célula de colisão, célula de colisão que utiliza 8% (v/v) H₂ em He como gás da colisão) e o *software* Plasmalab foi usado para a aquisição dos dados. A otimização do ICP foi realizada através das contagens mínimas estabelecidas pelo fabricante para ⁷Li, ⁵⁹Co, ¹¹⁵In e ²³⁸U, além do controle do nível de óxidos e íons de dupla carga. Os parâmetros instrumentais utilizados durante o estudo envolvendo a determinação de cromo estão apresentados na Tabela 1.

As curvas analíticas para Cr e demais elementos foram preparadas pela diluição adequada de solução padrão estoque de 1000 µg mL⁻¹ (Merck – Alemanha), variando de 5–100 µg L⁻¹ em solução de HNO₃ 1% (v/v). O limite de quantificação do método para Cromo foi de 4,5x10⁻⁴.

Como padrão interno, foi utilizado o Rh com concentração final de 25 µg L⁻¹, em todas as amostras. Sendo assim, as determinações de Cr foram feitas usando curvas analíticas, com padrões aquosos com 25 µg L⁻¹ de Rh como padrão interno.

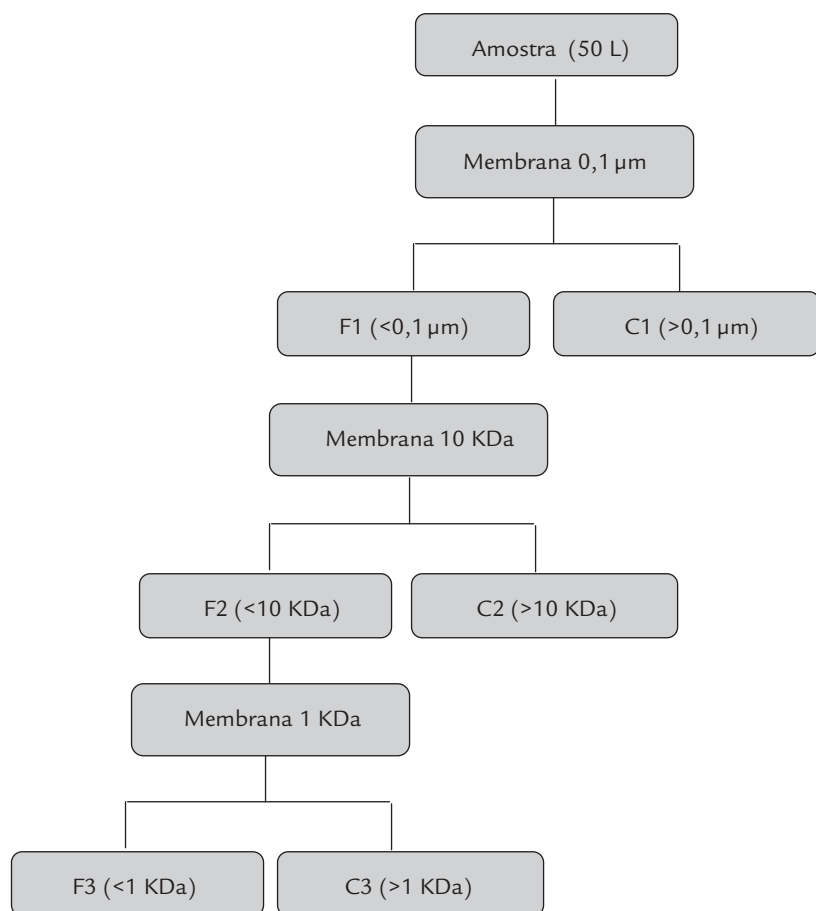


Figura 3
Esquema simplificado do procedimento de ultrafiltração tangencial das amostras fluviiais.

Condições operacionais do ICP-MS e parâmetros de aquisição de dados	
Potência do gerador de RF (W)	1400
Vazão de Ar (Plasma) (L min ⁻¹)	13
Vazão de Ar (gás Auxiliar) (L min ⁻¹)	0,7
Vazão de Ar (Nebulizador) (L min ⁻¹)	0,98
Vazão do gás CCT (8%H ₂ /He)	6,98
Focus (V)	-5,3
Extração (V)	-94,1
Hexapolo Bias (V)	-10
Analito (isotópo monitorado)	⁵² Cr
Tempo de residência (ms) (<i>dwel time</i>)	10
Modo de varredura	Peak jump
Número de réplicas	5
Câmara de nebulização	Cônica
Nebulizador	Concêntrico

Tabela 1

Parâmetros operacionais do teste de Espectrometria de massa com Plasma Indutivamente Acoplado utilizados na determinação de cromo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da qualidade da água dos pontos amostrados

As águas superficiais amostradas neste trabalho foram enquadradas na Classe 2, de acordo com a Resolução CONAMA de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Diretrizes Ambientais para Enquadramento. Os valores de concentrações totais obtidas para os parâmetros analisados, em período seco e chuvoso, estão apresentados na Tabela 2, juntamente com

os VMPs (Valores Máximos Permitidos) quanto às condições e padrões de qualidade das águas, preconizados pela Resolução CONAMA 357 de 2005.

Os teores das concentrações totais obtidos mostraram diferença significativa para alguns elementos em função do período de amostragem. Vale salientar que para o período chuvoso, apenas o alumínio no P-02, cobre no P-01 e P-04,

Tabela 2

Concentração total de elementos traços, formas nitrogenadas, fosfato e parâmetros físico-químicos nos pontos de amostragem durante período chuvoso e estíagem.

Elementos	P-01		P-02		P-03		P-04		VMPs*
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	
Al (µg L ⁻¹)	27,6	26,6	391	11,4	17	19,7	45,1	99,13	100
V (µg L ⁻¹)	2,7	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	100
Cr (µg L ⁻¹)	0,8	0,2	0,4	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	50
Mn (µg L ⁻¹)	47	22,2	29,4	14,4	19	11,5	8,9	3,7	100
Fe (µg L ⁻¹)	142	66,6	362	28,3	120	44,3	33,7	24	300
Ni (µg L ⁻¹)	1,04	3,9	1,15	<0,0046	1,78	<0,0046	0,43	<0,0046	25
Cu (µg L ⁻¹)	10,3	10,7	6,8	3,4	5,9	5,9	10,3	2,1	9
Zn (µg L ⁻¹)	4,4	1	4,1	0,9	3,4	<0,0093	2,6	<0,0093	180
As (µg L ⁻¹)	1,9	5,3	0,3	4	1,9	14,3	1,3	2,6	10
Cd (µg L ⁻¹)	0,01	<0,0007	<0,0007	<0,0007	0,33	<0,0007	<0,0007	<0,0007	1
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,46	0,09	0,6	0,08	0,15	0,07	0,34	0,02	10
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,79	0,16	0,02	0,11	0,003	0,1	0,03	0,05	1
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	27,9	1,1	0,08	0,9	0,01	1	0,06	0,2	3,7
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	1,9	1,12	0,01	0,97	0,02	4,28	0,06	0,07	0,1
Silica (mg L ⁻¹)	12,7	6,9	0,49	6,6	9	1,4	3,5	7,2	-
OD (mg L ⁻¹)	4,2	7,7	6,4	6,3	8,2	8,3	8,8	9	>6,0
Eh (V)	151	47,3	112	90	227	125	51,3	111	-
pH	7	6,2	6,7	6,3	6,6	6,1	6,6	6,1	6,0-9,0

*Valores de referência: CONAMA 357/2005; OD: oxigênio dissolvido; Eh: potencial redox; VMPs: Valores Máximos Permitidos.

ferro no P-02, amônia (N-NH₄⁺) e fosfato (P-PO₄³⁻) no P-01 apresentaram concentrações acima dos VMPs, preconizados pela legislação. O comportamento do Ferro e Alumínio, possivelmente, se deve à sua maior associação com o particulado grosso (Worms *et al.* 2010) e, portanto, mais retido nos reservatórios.

O comportamento do Ferro e Alumínio possivelmente se deve à sua maior associação com o particulado grosso (Worms *et al.* 2010) e, portanto, mais retido nos reservatórios.

Ressalta-se que, para o P-03, o fosfato (P-PO₄³⁻), que apresentou concentração acima do permitido pela legislação, indica influência antrópica, caracterizada pelo adensamento populacional, descarte de efluentes de indústrias e insumos agrícolas oriundos da expansão urbana da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ).

Entre os pontos de amostragem avaliados, o P-01, localizado no centro urbano de Barra do Piraí, apresentou

os menores valores de oxigênio dissolvido, quando comparados aos demais e ainda com valor abaixo do padrão da CONAMA 357/2005, indicativo de um expressivo consumo de oxigênio em uma área impactada pela urbanização, que pode ser justificada pela ausência de estações de tratamento de esgoto no referido município até a ocasião das amostragens.

Na área de estudos, os valores de pH variaram de levemente ácido a neutro (6,6<pH>7,0) todos inseridos no intervalo de VMPs (6,0–9,0) para águas superficiais Classe 2. O cromo, na maioria das águas superficiais, deposita-se nos sedimentos e uma pequena fração permanece nas formas solúvel e insolúvel na coluna d'água (Silva & Pedrozo 2001). Segundo Fendorf e Zasoski (1992), o OD pode oxidar pequenas quantidades de Cr(III) em pH>9,0. Entretanto, a cinética de oxidação é muito lenta, o que permite que o Cr(III) participe em reações paralelas mais rápidas, como adsorção e precipitação (Richard & Bourg 1991).

3.2. Teores de Cromo na área de estudo

Na Tabela 3 estão apresentados os coeficientes de correlação de Pearson, do cromo com os demais elementos analisados, bem como com os parâmetros físico-químicos. Observa-se que o cromo apresenta correlações positivas e estatisticamente significativas (R>0,80) com os elementos vanádio, manganês, níquel, e zinco. Além disso, os valores de OD, Eh e sílica também apresentam correlações estatisticamente significativas, porém negativas (-0,91; -0,85; -0,93 respectivamente) com a forma predominante com que o cromo apresenta-se disponível na água superficial. Considerando que no P-01 ocorreram as menores concentrações de OD e analisando sua correlação negativa com cromo,

com maior concentração nesse mesmo ponto (0,8 µg L⁻¹), é sugestiva a possibilidade de origem natural para o cromo disponível na água superficial. Por outro lado, as baixas concentrações de OD, muito provavelmente, se devem ao despejo de efluentes domésticos diretamente nas águas do Rio Paraíba do Sul. A ocorrência natural do cromo é principalmente associada a diques máficos com significativos teores deste elemento e/ou a zonas de cisalhamento onde ocorrem processos hidrotermais (Robb 2008) que disponibilizam o elemento cromo em meio aquoso.

As intercalações de anfíbolitos encontradas na rocha gnáiss, verificada na região de Barra do Piraí, ocorrem

Elementos	Coefficiente de correlação (R)
Al	0,52
V	0,91
Mn	0,82
Fe	0,48
Ni	0,99
Cu	0,50
Zn	0,82
As	0,06
Cd	0,05
N-NO ₃ ⁻	0,47
N-NO ₂ ⁻	0,57
N-NH ₄ ⁺	0,59
P-PO ₄ ³⁻	0,58
OD	-0,91
pH	0,58
Eh	-0,85
TDS	0,2
Sílica	-0,93

Valores de correlação significativos acima de 0,80 em negrito; OD: oxigênio dissolvido; Eh: potencial redox; TDS: Sólidos totais dissolvidos.

Tabela 3

Coefficientes de Correlação de Pearson (R) entre o cromo, demais elementos traço e parâmetros físico-químicos.

sob a forma de lentes, boudins ou corpos tabulares decimétricos, interpretados como diques ou sills metamorfizados (Marins 2000). São constituídos basicamente de hornblenda, plagioclásio, biotita e titanita, e quantidades variáveis de granada, quartzo, hiperstênio e/ou diopsídio, minerais opacos, apatita e zircão (CPRM 2007). O cromo pode ter sua origem natural na região do P-01 através do piroxênio, verificado nessas intercalações de anfíbolitos, especialmente o diopsídio. Também se deve considerar como possível proveniência de cromo os argilominerais contendo hidróxidos de ferro do solo.

Ainda que os valores de concentração de cromo obtidos estejam abaixo do VMP (CONAMA 357/2005), os pontos P-01 com valor de $0,80 \mu\text{g L}^{-1}$ e P-02 com valor de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (respectivamente no Rio Paraíba do Sul e reservatório do Vigário), no período chuvoso, apresentaram as maiores concentrações do referido elemento na área de estudo quando comparado ao período seco, com o valor de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ em ambos os pontos. As concentrações obtidas no período chuvoso no P-01 ($0,80 \mu\text{g L}^{-1}$), P-02 ($0,40 \mu\text{g L}^{-1}$), P-03 ($0,30 \mu\text{g L}^{-1}$) e P-04 ($0,10 \mu\text{g L}^{-1}$) e no período seco em todos os pontos ($0,20 \mu\text{g L}^{-1}$) são irrele-

vantes para se considerar uma contaminação antrópica, presumindo uma origem natural através das rochas e dos solos para essa região. Baseando-se nos pontos amostrados, as concentrações de cromo são mais relevantes na Bacia do Rio Paraíba do Sul (P-01 e P-02), em relação às análises da Bacia da Baía de Sepetiba (P-03 e P-04).

As concentrações de cromo no período chuvoso nas águas do Rio Paraíba do Sul foram verificadas cerca de oito vezes acima das concentrações encontradas no Rio Itingussú (bacia de drenagem de Sepetiba) e mais de duas vezes acima do Canal do São Francisco. Esse canal, apesar de receber grande contribuição das águas do Rio Paraíba do Sul, através de transposição, apresentou um valor para o cromo baixo, conforme coleta no P-03. Essa baixa concentração no ponto de descarga das águas na Baía de Sepetiba pode estar associada a: 1º: Um processo de simples diluição pelas águas do reservatório Lajes, reservatório Ponte Coberta e rio Guandu; 2º: Retirada de cromo por macrófitas aquáticas nos reservatórios ao longo da transposição (Valitutto *et al.* 2006); e 3º: Modificação das características físico-químicas das águas, pelos reservatórios a montante do Canal de São Francisco (águas salinas devido à maré).

3.3. Concentrações de Cromo nas Frações Ultrafiltradas

Na Tabela 4 estão apresentadas as concentrações de cromo nas respectivas frações e períodos de amostragens. As maiores concentrações deste elemento foram encontradas na fração particulada no período chuvoso, exceto para o P-03 e P-04, em cujo ponto de amostragem o cromo está preferencialmente associado à FVD no período seco.

Segundo Franz (2004), o crescente interesse sobre o comportamento dos elementos traço, em ambientes aquáticos se deve à possibilidade de bioacumulação na cadeia trófica e ao crescente aumento nos sistemas hídricos por fontes antropogênicas. A biodisponibilidade de metais para os ambientes aquáticos depende da forma química em que o elemento se encontra e que pode ser absorvida pelos organismos. Para Sigleo e Means (1990) a especiação, biodisponibilidade e, mobilidade dos elementos traço estão associadas às condições de Eh e pH, além da presença de frações particulada e coloidal.

A toxicidade, no entanto, é influenciada por fatores como a disponibilidade da substância aos organismos, incluindo a fonte, a taxa de emissão, a concentração, a especiação, o transporte e a fisiologia de cada organismo (Laws 1993).

Para Turner *et al.* (1981), o cromo trivalente tem um comportamento particular quando comparado a outros elementos traço, pois em águas fluviais ele não é encontrado na forma livre e sim na forma de complexo hidróxi (95%), e apenas 1% forma sulfetos. Em águas salinas, ele é encontrado 100% na forma de hidróxi. Estes fatos corroboram a hipótese de que $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ é a espécie predominante de cromo nas águas amostradas neste trabalho.

A concentração e a mobilidade do cromo nas águas estão diretamente relacionadas com o estado de oxidação, o qual é controlado pelas características físico-químicas. O diagrama de Pourbaix simplificado (Figura 4)

Tabela 4
Concentrações de Cromo nas amostras fracionadas por ultrafiltração tangencial para os diferentes pontos de amostragem, em período seco e chuvoso.

Pontos	Fração Particulada (C1) ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Fração Coloidal (C2+C3) ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Fração Dissolvida (FVD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Período Seco	Período chuvoso	Período Seco	Período chuvoso	Período Seco	Período chuvoso
	P-01	0,03	0,44	0,03	0,05	0,17
P-02	0,01	0,43	0,02	0,03	0,15	<0,006
P-03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,16	<0,006
P-04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,14	<0,006

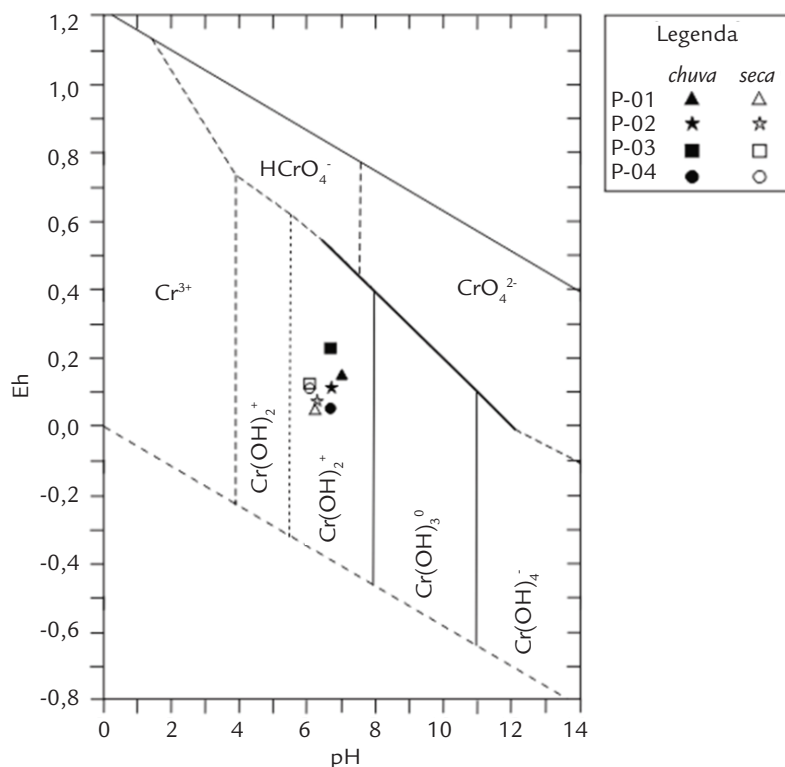


Figura 4
Diagrama Eh-pH de especiação do cromo (modificado de Deutsch 1997), com indicação dos dados de pH e potencial redox das amostras de água analisadas.

de Deutsch (1997) mostra as espécies de Cr termodinamicamente estáveis em soluções aquosas diluídas na presença de ar e na ausência de agentes complexantes, exceto H₂O ou OH⁻ (Kotás & Stasicka 2000). Nestas circunstâncias, os valores obtidos de Eh e pH indicam que a espécie predominante de cromo é a espécie trivalente, na forma de Cr(OH)₂⁺. Segundo Calder (1988), essa espécie possui uma baixa mobilidade em água e baixa toxicidade nos organismos quando absorvida.

É bem conhecido que o estado de oxidação predominante do cromo na água do mar oxidada é (VI), ocorrendo principalmente como ânion cromato, formando pareamento parcial com sódio. Cromo (III) é fortemente hidrolisado a Cr(OH)₂⁺ (67%) e Cr(OH)₃⁰ (32%).

Em estudos realizados tanto por Barros e Souza-Aguiar (2010) quanto por Azevedo e Chasin (2003), os autores citam que as maiores concentrações de cromo são en-

contradas geralmente associadas ao material particulado fino e à fração coloidal. Isso se deve à rápida cinética de sorção em ambientes de baixa salinidade (Hatje *et al.* 2003), devido ao processo de formação de complexos na superfície de águas doces. Em águas salinas, essas reações costumam ser mais lentas, o que provavelmente pode contribuir para os baixos teores de cromo obtidos no Canal de São Francisco (P-03), sujeitos à influência da maré.

As menores concentrações encontradas na foz do canal de São Francisco (P-03) provavelmente estão associadas ao fato de que o processo de retirada de cromo da coluna d'água depende do estado de oxidação em que ele ocorra e seria, portanto, via cromo (VI) na forma aniônica, o que é comparativamente não reativo, ou via espécies de cromo (III) hidrolisadas conhecidas por adsorver sobre superfícies (Boussemart *et al.* 1992).

4. CONCLUSÃO

As concentrações da maioria dos elementos investigados com exceção de alumínio, ferro e cobre apresentaram valores inferiores aos máximos permitidos pela legislação, independentemente do local e período de amostragem. Com relação aos nutrientes (N-NH₄⁺ e

P-PO₄³⁻), indicadores orgânicos originários de esgotos domésticos, os valores obtidos nos pontos P-01(Rio Paraíba do Sul), P-02 (Reservatório do Vigário) e P-03 (Canal de São Francisco) foram superiores aos estabelecidos pela Legislação. As correlações significativas e positivas de

romo com níquel, vanádio, manganês e zinco sugerem que esses elementos são de mesma origem, provavelmente relacionada a fontes naturais oriundas de intemperismo de rochas e solos.

Os resultados apresentados pelos parâmetros físico-químicos como Eh e pH indicam que a espécie predominante do cromo nos locais amostrados é o íon

$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Os dados obtidos a partir do fracionamento do cromo por UF mostram que os maiores teores de cromo estão associados à fração particulada ($\text{C1} > 0,1 \mu\text{m}$), com exceção do Canal de São Francisco (ponto P-03) e Rio Itingussú (P-04), no qual o cromo se encontra preferencialmente associado à fração verdadeiramente dissolvida.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (PIBIC/UFF), pela bolsa de iniciação científica concedida a Monique Dias Corrêa de Souza. Este trabalho contou com o apoio do INCT—Trans-

ferência de Materiais Continente-Oceano – Processo no. 573-601/2008-9. Emmanoel Vieira da Silva-Filho é Pesquisador Sênior do CNPq e FAPERJ.

6. REFERÊNCIAS

- Azevedo F.A. & Chasin A.A.M. 2003. *Metais – Gerenciamento da Toxicidade*. Atheneu – InterTox., São Paulo.
- Barros, M.A.S.D. & Sousa-Aguiar, E.F. 2001. O elemento Cromo e suas características. In: Barros, M.A.S.D. & Sousa-Aguiar, E.F. Problemas ambientais com soluções catalíticas. v.1, p. 1-10, CYTED, Madrid.
- Boussemart M., Van den Berg C.M.G., Ghaddaf M. 1992. The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **262**:103-115.
- Calder L.M. 1988. Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology. In: Nriagu, J. & Nierboer, E. (Eds.) *Chromium in the Natural and Human Environments* John Wiley & Sons: Ontario, 31pp.
- Carmouze J.P. 1994. *O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas*. Edgard Blucher. FAPESP, São Paulo.
- Carvalho C.E.V., Salomão M.S.M.B., Molisani M.M., Rezende C.E., Lacerda L.D. 2002. Contribution of a medium-size tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *Science Total Environment*, **284**:85-93.
- CONAMA. 2005. *Resolução 357-2005*. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em out 2010.
- CPRM 2007. Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais. Relatório de Geologia da Folha de Barra do Piraí – SF.23.Z-A-III, escala 1:100.000. Brasília.
- Deutsch W.J. 1997. *Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 221 pp.
- Faure, G. 1998. *Principles and applications of geochemistry*. Prentice Hall, NJ, 330 p.
- Fendorf S.E. & Zasoski R. 1992. Chromium (III) oxidation by MnO_2 characterization. *Environmental Science & Technology*, **26**:79-85.
- Franz B. 2004. *Comportamento dos metais Cd, Zn, Pb no material particulado em suspensão na zona de mistura do Canal de São Francisco (Baía de Sepetiba, RJ)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 124 p.
- Alerta RIO. 2013. Governo do Estado do Rio de Janeiro. Sistema Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro. Tabela de dados de precipitação em tempo real. Disponível em: http://alertario.rio.rj.gov.br/?page_id=139. Acessado em 28 maio 2013.
- Hatje V., Payne T.E., Hill D.M., Mcorist G., Birch G.F., Szymczak R. 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading. *Environment International*, **29**:619-629.

- Kotás J. & Stasicka, Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, **107**:263-283.
- Laws E.A. 1993. *Aquatic Pollution*. An Introductory Text. John Wiley & Sons, New Jersey, EUA, 611pp.
- Lead J.R., Hamilton-Taylor J., Davison W., Harper M. 1999. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**:1661-1670.
- Manzoori J.L., Sorouraddin M.H., Shemiran F. 1996. Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) and Total Chromium in Drinking Water by the Sorption of Chromium Diphenylcarbazone with Surfactant Coated Alumina. *Analytical Letters*, **29**:2007-2014.
- Marins, G.M.M. 2000. *Petrologia dos Anfíbolitos do Domínio Juiz de Fora e da Klippe Paraíba do Sul, Setor Central da Faixa Ribeira*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 135 p.
- Millipore. 2007. Protein concentration and diafiltration by tangencial flow filtration. Technical Brief.
- Molisani M.M., Marins R.V., Machado W., Paraquetti H.H.M., Bidone E.D., Lacerda L.D. 2004. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Regional Environmental Changes*, **4**:17-27.
- Monbet Ph. 2004. Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany, France): mass balance in a small estuary with strong agricultural catchments. *Marine Pollution Bulletin*, **48**:78-86.
- Richard F.C. & Bourg A.C.M. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, **25**: 807-816.
- Robb, L. 2008. *Introduction to Ore-Forming Processes*. Blackwell, Oxford, 372 p.
- Scott D., Apblett A., Materer N.F.J. 2011. Iron-rich Oklahoma clays as a natural source of chromium in monitoring wells. *Environmental Monitoring*, **13**:3380-3385.
- Sigleo A.C. & Means J.C. 1990. Organic and inorganic components in estuarine colloids: implications of sorption and transport of pollutants. *Review Environmental Contamination Technology*, **112**: 123-147.
- Silva C.S. da, Pedrozo M. de F.M. 2001. *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*. Salvador, 100 p.
- Standard Methods 1995. *For the examination of water and wastewater*. 19. ed. Baltimore, Maryland: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25° C and 1 atm pressure. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **45**:855-881.
- Valitutto R.S., Sella S.M., Silva-Filho E.V., Pereira R.G., Miekeley N. 2006. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. *Water Air Soil Pollution*, **178**:89-102.
- Worms I.A.M., Szigeti Z.A-Gorani, Dubascoux S., Lespes G., Traber J., Sigg L., Slaveykova V.I. 2010. Colloidal organic matter from wastewater treatment plant effluents: Characterization and role in metal distribution. *Water Research*, **44**:340-350.
- Xing L. & Beauchemin D. 2010. Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, **25**:1046-1055.
- Zhao Y.J., Wu K.F., Wang Z.J., Zhao L., Li S.S. 2000. Fouling and cleaning of membrane: a literature review. *Environmental Science*, **12**(2):241-251.
- Zhou H., Peng X. & Pan J. 2004. Distribution, sources and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl river estuary, China. *Continental Shelf Research*, **24**:1857-1875.